Thèse de doctorat

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

SPCTS

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

Anthony Bertrand

Le 23 octobre 2015

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

Thèse dirigée par Gaëlle DELAIZIR, Jean-René DUCLERE et Philippe THOMAS

JURY :

Rapporteurs

Annie Pradel, Directrice de Recherche CNRS – ICG, Montpellier

Xiang-Hua Zhang, Directeur de Recherche CNRS – ISCR, Rennes

Examinateurs

Mathieu Allix, Chargé de Recherche CNRS au CEMHTI – CNRS Orléans

Gaëlle Delaïzir, Maître de Conférences – SPCTS, Limoges

Jean-René Duclère, Maître de Conférences – SPCTS, Limoges

Philippe Thomas, Directeur de Recherche CNRS – SPCTS, Limoges

Invité

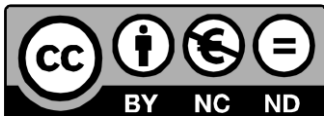
Sébastien Chenu, Maître de Conférences – SPCTS, Limoges

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

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

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



BY-NC-ND

Table des matières

Introduction 7

Chapitre I. État de l'art : verres et vitrocéramiques, propriétés optiques 12

I-1. Verres et vitrocéramiques 12

I-1.1. Le verre et ses propriétés 12

I-1.2. Elaboration des vitrocéramiques 17

I-1.3. Les mécanismes de cristallisation 23

I-1.4. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 37

I-1.5. Diagramme TTT 40

I-2. Quelques notions d'optique 41

I-2.1. Origine de la réponse non-linéaire dans les verres 41

I-2.2. Génération de Seconde Harmonique (SHG) 43

I-2.3. Grands principes de la diélectricité et de la ferroélectricité 54

I-2.4. Luminescence des ions de terres rares et applications dans les vitrocéramiques 58

I-3. Propriétés structurales des composés tellurites et description de la structure des phases cristallines TeO_2-α et TeO_2-γ 63

I-3.1. TeO_2-α 63

I-3.2. TeO_2- γ 64

I-3.3. Propriétés vibrationnelles de ces phases 65

Chapitre II. Élaboration de verres et vitrocéramiques transparents par frittage flash de poudres de verre 69

II-1. Etat de l'art du système TeO_2-WO_3 69

II-2. Cristallisation non-conventionnelle : frittage-cristallisation par Spark Plasma Sintering (SPS) 72

BY-NC-ND

II-2.1. Description et intérêt du SPS 73
II-2.2. Mécanismes de frittages en phase liquide et en flux visqueux 75
II-2.3. Mesures de viscosité en température 83
II-2.4. Elaboration de verres et vitrocéramiques transparentes par frittage SPS 85
II-3. Caractérisation de la SHG des vitrocéramiques SPS 106
II-4. Bilan 109
Chapitre III. Élaboration d'une vitrocéramique transparente à base de cristaux ferroélectriques 112
III-1. Etat de l'art 112
III-1.1. Intérêt en optique non-linéaire d'une vitrocéramique transparente basée sur des cristaux ferroélectriques 112
III-1.2. Description des phases cristallines $LiNbO_3$ et $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ 114
III-1.3. Cristallisation « classique » de verres du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 ... 116
III-1.4. Dispersion de cristaux ferroélectriques dans une matrice vitreuse 118
III-1.5. Dispersion de nanoparticules métalliques dans un verre 119
III-2. Différentes voies de cristallisation de $LiNbO_3$ au sein d'un verre du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 122
III-2.1. Domaine vitreux (fusion à 850°C, trempe à 150°C) 122
III-2.2. Etude de la cristallisation du verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5 123
III-2.3. Élaboration d'une vitrocéramique à l'aide un agent nucléant 129
III-2.4. Précipitation de cristaux de $LiNbO_3$ par refroidissement contrôlé 135
III-3. Voie composite : dispersion de cristaux ferroélectriques dans un verre tellurite 138
III-3.1. Par fusion de poudres : verre tellurite + cristaux ferroélectriques 139
III-3.2. Par fluage/frittage de poudres : verre tellurite + cristaux ferroélectriques 154

BY-NC-ND

III-4. Bilan 159

Chapitre IV. Verres, vitrocéramiques et céramiques transparents dans le système TeO_2 – Bi_2O_3 – Nb_2O_5 162

IV-1. Etat de l'art 162

IV-1.1. Nouvelle méthode d'élaboration d'une céramique transparente : la cristallisation congruente à partir du verre 162

IV-1.2. Rappels sur le système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 164

IV-1.3. Rappels sur les phases $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ et $Bi_2Te_4O_{11}$ 166

IV-2. Élaboration de vitrocéramiques et céramiques tellurites transparentes 168

IV-2.1. A partir de la composition vitreuse 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 ($Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$) 168

IV-2.2. A partir de la composition vitreuse 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 .. 186

IV-3. Bilan 196

Conclusions et perspectives 199

Références bibliographiques 210

Annexe 1. La diffusion Raman et son application à la spectroscopie Raman 219

Annexe 1.1. La diffusion Raman 219

Annexe 1.2. Dispositif expérimental 225

Annexe 2. Loi de Scherrer 226

Annexe 3. Protocole de préparation de poudre de NBT par une méthode hydrothermale 227

BY-NC-ND

Introduction

Afin de répondre à une demande toujours croissante dans le domaine des télécommunications et notamment pour le transport ultra–rapide d'informations, de nombreuses recherches sont axées sur le développement de systèmes «tout optique» ou électro-optiques pour la détection, le stockage et le transfert de l'information. Or, les dispositifs électroniques actuels souffrent de temps de réponse « longs» (10^{-9} - 10^{-10} s) par rapport à ceux mettant en jeu des phénomènes d'optique non linéaire dont les temps de réponse se mesurent en picosecondes (10^{-12} s), voire en femtosecondes (10^{-15} s).

Ainsi, parmi un vaste choix de matériaux optiquement non linéaires (cristaux, polymères, verres,…), les verres tellurites sont des candidats intéressants, en particulier pour la réalisation de systèmes optiques tels que les guides d'onde et les commutateurs ultra-rapides, en raison de leur réponse non linéaire élevée, bien supérieure à la silice vitreuse (valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre trois les plus élevées parmi les verres d'oxydes). Leur large domaine de transparence dans le visible ainsi que le proche infra-rouge constitue aussi un atout de ces verres. En outre, les verres présentent des qualités essentielles pour le développement de ces dispositifs : facilité d'élaboration, faible coût ainsi qu'une grande diversité de compositions contrairement aux monocristaux.

Cependant, l'absence de susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans les matériaux vitreux du fait de leur isotropie optique, autrement dit du caractère isotrope et donc « centrosymétrique » de leur réseau vitreux, empêche leur utilisation pour certaines applications. Il est cependant possible d'induire des effets non linéaires de second ordre dans certains verres grâce à la rupture de l'isotropie optique par application de techniques de « poling » (polarisation thermique sous champ électrique, appelée poling thermique ; ou polarisation par irradiation laser, appelée poling optique), ouvrant ainsi la voie à la mise au point de dispositifs basés sur de tels effets.

Les mécanismes à l'origine de l'apparition d'un doublage de la fréquence d'un rayonnement lumineux, qualifiée de génération de seconde harmonique (SHG), repose :

BY-NC-ND

- sur le couplage de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois intrinsèque au matériau et le champ électrique statique interne induit dans celui-ci ;

- et sur la présence d'entités polaires susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling.

Toutefois, à l'aide de ces techniques de poling, les performances de certains monocristaux non-centrosymétriques tels que le KTP ($KTiOPO_4$), KDP (KH_2PO_4) ou encore le $LiNbO_3$ sont encore loin d'être égalées. Une autre méthode permettant la rupture de la centrosymmétrie dans les verres est souvent préférée. Il s'agit de la réalisation de vitrocéramiques transparentes, par cristallisation au sein des verres, d'une phase non centrosymétrique responsable des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux. Les travaux menés au sein du laboratoire SPCTS depuis plusieurs années se sont focalisés sur les matériaux vitreux et cristallisés à base d'oxyde de tellure et ont notamment permis de mettre en évidence et de caractériser une gamme très étendue de verres présentant des propriétés optiques non linéaires performantes. Le contrôle de la cristallisation sur ce type de verres et l'étude induite de la génération de seconde harmonique constituent donc un développement naturel de ces nouveaux matériaux en vue d'applications dans le domaine de la photonique.

En parallèle, de nombreuses recherches sont également menées sur la photoluminescence et l'émission laser provenant d'ions de terres rares insérés au sein des verres tellurites, du fait de leur large domaine de transparence, de leur faible coefficient d'absorption, de leurs faibles énergies de phonon ainsi que d'une meilleure solubilité des ions terres rares comparativement aux verres de silice. Tous ces paramètres favorisent les phénomènes d'absorption photonique par les ions de terres rares ainsi que leur désexcitation radiative, autrement dit une excitation plus efficace et une émission plus intense. En outre, obtenir des vitrocéramiques à partir de ces matériaux en insérant les ions de terres rares dans les cristaux formés conférerait à ces derniers un environnement moins « perturbé » d'un point de vue cristallographique (et donc correspondant à une plus basse énergie de phonon), favorable à de meilleurs rendements quantiques de luminescence.

Enfin, notre objectif ultime serait de pouvoir combiner les phénomènes de SHG et d'émission laser au sein d'une vitrocéramique. Ainsi, l'idée directrice serait que la

BY-NC-ND

longueur d'onde d'émission laser relative aux ions de terres rares soit elle-même doublée en fréquence par les cristaux non-centrosymétriques présents dans le cœur de la vitrocéramique. Dans ce cas, on parle alors d'émission laser auto-doublée en fréquence. Jusqu'à aujourd'hui, ce phénomène n'a pu être observé qu'à l'aide de deux matériaux distincts. L'intérêt majeur de ce type de vitrocéramique réside donc dans le fait que ce phénomène pourrait être généré au sein d'un unique matériau.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux mécanismes et méthodes décrivant la fabrication des vitrocéramiques ainsi qu'à l'état de l'art portant sur les vitrocéramiques présentant des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux ainsi que des propriétés de luminescence lorsque celles-ci contiennent des ions de terres rares.

Le deuxième chapitre concerne la cristallisation non conventionnelle d'un verre du système TeO_2-WO_3 par frittage flash dans le but d'obtenir des vitrocéramiques capables de générer un doublage de fréquence par cristallisation in-situ de la phase TeO_2-γ, tout en essayant de conserver une transparence optique la plus élevée possible.

Le troisième chapitre concerne la réalisation de vitrocéramiques transparentes dans le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 (TLN) présentant, dans un premier temps, des cristaux à forte non-linéarité d'ordre deux ($LiNbO_3$ notamment) localisés principalement en surface. Ce chapitre concerne ensuite les recherches exploratoires visant à atteindre une cristallisation en volume, par des voies qualifiées de « composites », divisées en deux parties :

- une première voie utilisant des particules d'or microniques, servant d'agent nucléant, et dispersées au sein d'un verre de ce système TLN. Ce matériau composite est ensuite dévitrifié de manière classique;

- une seconde voie correspondant à la dispersion de cristaux nanométriques d'un matériau ferroélectrique sans plomb ($LiNbO_3$ ou $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$) au sein d'une matrice vitreuse du système TLN.

Enfin, le dernier chapitre porte sur l'élaboration de vitrocéramiques et de céramiques transparentes à partir de verres du système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5, où une cristallisation

BY-NC-ND

en volume est naturellement rencontrée. Dans ce cas, la phase recherchée est la phase cubique $Nb_{0,5}Bi_{0,5}Te_3O_8$. Le but est de conserver une forte transparence optique grâce à la cristallisation congruente du verre de même composition chimique (pas de biréfringence ni de porosité). Ceci permet d'envisager la fabrication future d'une cavité laser céramique à faible coût grâce à une méthode verrière simple d'élaboration et de mise en forme.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre I. État de l'art : verres et vitrocéramiques, propriétés optiques

Dans cette partie, nous aborderons les notions de verre et de vitrocéramique. Nous définirons ainsi les phénomènes physico-chimiques régissant la nucléation et la croissance des cristallites qui précipitent au sein d'une matrice vitreuse et présenterons les différentes voies liées à la fabrication d'une vitrocéramique. Étant particulièrement intéressés par les propriétés optiques de ces matériaux et notamment par les propriétés de génération de seconde harmonique (SHG), nous rappellerons également les principes de l'optique non linéaire et fournirons un état de l'art des vitrocéramiques pour la SHG. De même, nous décrirons les grands principes associés à la luminescence des ions de terres rares et fournirons aussi l'état de l'art correspondant. Enfin, nous effectuerons de brefs rappels sur les caractéristiques structurales des composés « références » à base d'oxyde de tellure.

I-1. Verres et vitrocéramiques

Avant d'aborder le concept de vitrocéramique, il est indispensable d'introduire la notion fondamentale de verre ou matériau vitreux. En effet, pour comprendre les mécanismes entrant en jeu lors de la cristallisation d'un verre, il est essentiel de connaître sa structure ainsi que ses propriétés thermiques.

I-1.1. Le verre et ses propriétés

I-1.1.1 Propriétés structurales et thermiques

D'un point de vue structural, le verre est un solide non-cristallin qui ne possède pas d'ordre à longue distance (> 0,5 - 1 nm). À la différence du cristal qui possède un arrangement structural, périodique et tridimensionnel, à longue distance, seul un ordre à courte et moyenne distances (1,5 - 3 Å) est maintenu dans sa structure (Figure I-1). Cette hypothèse a été initié dans les années 1930 par Zachariasen [1] en se

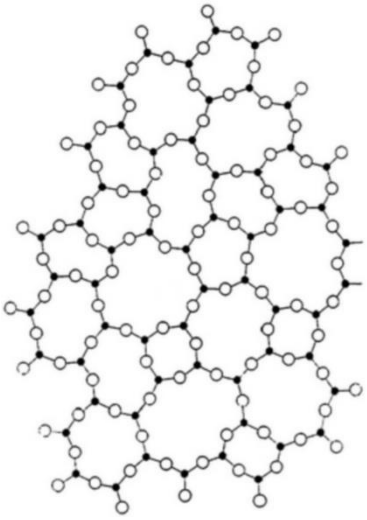


Figure I-1 : Représentation schématique d'un réseau vitreux par Zachariasen [1]

BY-NC-ND

basant sur la vision de la cristallographie établie par Goldschmidt (travaux sur le rapport des rayons ioniques [2]), puis a rapidement été renforcée par les caractérisations faites par Warren par diffraction des rayons X sur des systèmes simples tels que la silice ; d'où le développement de la théorie dite de Zachariasen-Warren ou Continuous-Random Network. Celle-ci prédit la possibilité de former un verre d'oxyde A_xO_y selon les règles suivantes :

- le composé doit pouvoir aisément former des groupements polyédriques en tant qu'unité structurale ;
- aucun oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations A et donc, il peut y avoir des atomes d'oxygène pontants et non pontants (la concentration de ces derniers doit être limitée) ;
- le nombre de sommets d'un polyèdre doit être < 6 (typiquement 3,4) ;
- au moins 3 sommets sur 4 d'un polyèdre doivent être connectés avec un polyèdre voisin.

Toutefois, ce modèle a rapidement trouvé ses limites face à des systèmes vitreux plus complexes présentant des coordinences plus élevées (coordinence 6 dans les verres de titanate par exemple [3]). Par ailleurs, l'utilisation de techniques d'ultra-trempe conduisant à la synthèse de verres métalliques, ou encore les synthèses de verre par voie sol-gel, constituent d'autres limitations de ce modèle.

Classiquement, le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu. Cela consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire (Figure I-2). Autrement dit l'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage du liquide surfondu de façon permanente empêchant une quelconque réorganisation des atomes. Le verre peut

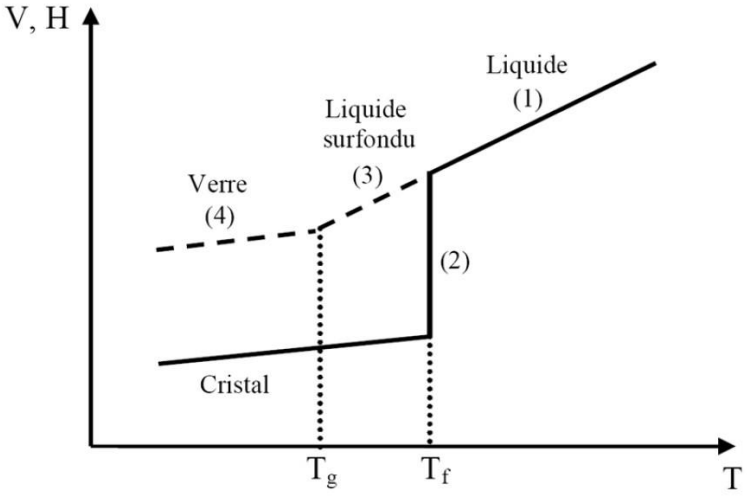


Figure I-2 : Variation thermique du volume spécifique (ou de l'enthalpie) lors du passage de l'état liquide à l'état solide

BY-NC-ND

alors être considéré comme un « liquide figé » et constitue donc un état métastable de la matière. De nombreuses études ont été menées sur l'aspect thermodynamiquement métastable du verre et sa cinétique de cristallisation, permettant ainsi de mieux appréhender les conditions de formation d'un matériau vitreux. Cependant, toutes les théories développées n'ont toujours pas permis l'uniformisation d'un modèle pouvant prédire la structure d'un verre malgré les progrès réalisés sur des techniques de caractérisation à courtes distances telles que la diffusion de rayonnements X et neutrons, la diffusion Raman ou encore la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Parmi les températures caractéristiques d'un verre, on distingue la température de transition vitreuse (T_g), la température de première cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). Ces propriétés thermiques peuvent dépendre de la vitesse de trempe. Ainsi, la transition vitreuse est un phénomène propre à un système chimique donné, mais est également dépendante de l'histoire thermique du verre : on parlera d'ailleurs plutôt d'intervalle de transition ou de transformation dénotant le caractère aussi cinétique de la transition vitreuse. En dessous de cette température, on observe un gel des atomes dans une configuration donnée. Il est aussi admis que cette température est caractérisée par le moment où l'on atteint une viscosité de 10^{13} poises, soit 10^{12} Pa.s. Par ailleurs, un verre est un matériau isotrope puisque aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire, c'est donc un matériau macroscopiquement homogène.

D'un point de vue mécanique, le verre est un matériau fragile. Il rompt brutalement dans sa zone de déformation élastique car il ne possède aucune plasticité à température ambiante. Néanmoins, pour des températures voisines de la température de transition vitreuse, le comportement du matériau est viscoélastique. Par conséquent, la viscosité est la propriété la plus importante pour la mise en forme des verres. Elle évolue ainsi de manière continue depuis le liquide stable à haute température jusqu'au verre à température ambiante où celle-ci est supérieure à 10^{19} Pa.s. Dans le milieu industriel, le verre est généralement travaillé à une température où la viscosité est de l'ordre de 10^4 Pa.s.

BY-NC-ND

I-1.1.2 Propriétés optiques

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les propriétés de transmission et réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption et la diffusion de la lumière, on a une description assez complète de l'interaction entre le verre et la lumière (dans le cadre de l'optique linéaire). Ainsi, c'est la gamme spectrale de transparence d'un verre, liée au gap optique et à l'absorption multi-phonons (fortement dépendants de la composition chimique du verre), qui régit son champ d'applications. La transmittance optique d'un verre est dépendante de l'épaisseur du matériau, de son indice de réfraction et du coefficient d'absorption. Cette transmittance peut ainsi être modélisée grâce aux équations de Fresnel :

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1}\, e^{-\alpha_t d} \qquad \textbf{(I.1.1)}$$

avec n, l'indice de réfraction linéaire du verre, d l'épaisseur et α_t le coefficient d'absorption rendant compte de tous les phénomènes d'absorption liés aux défauts du verre tels que des pores, des impuretés, etc.

a) Gap optique ou band gap

La chute de transmission d'un verre aux basses longueurs d'ondes a lieu du fait des transitions électroniques de certains éléments composant le verre : les électrons peuplant les bandes de valence absorbent les photons de longueurs d'onde telle que leur énergie :

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad \textbf{(I.1.2)}$$

(**h**, la constante de Plank ; ν la fréquence du photon ; **c** la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde du photon)

corresponde à l'énergie de gap (ou une énergie supérieure). Ce phénomène est décrit par la théorie des bandes [4]. Ainsi, pour atteindre la bande de conduction, l'absorption de photons d'énergie minimale, dite de gap optique, permet le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Cette énergie de gap est dépendante de la force des liaisons atomiques dans le verre. Ainsi, la transmission optique d'un verre chute plus ou moins tôt suivant sa composition

BY-NC-ND

chimique. De ce fait, la présence de métaux lourds, comme le tellure, dans un verre a tendance à réduire l'énergie de *gap* et donc réduire la fenêtre de transmission optique du verre aux basses longueurs d'ondes. Typiquement, la silice ayant une forte énergie de gap (~ 9 eV) transmet jusque dans l'UV tandis que les verres de chalcogénures absorbent dans tout le visible.

L'attention portée à la matière des creusets et des fours est dès lors très importante car ces matériaux peuvent aussi avoir une influence sur la fenêtre de transmission [5]. Par exemple, le platine est un élément très utilisé pour la fonte du verre, mais provoque des inclusions de nanoparticules de platine dans le verre du fait de sa diffusion importante aux températures de fusion des verres ce qui conduit à réduire le gap optique et génère une absorption du verre dans le visible.

b) Absorption multiphonons

La limite de transmission optique aux grandes longueurs d'ondes est dûe aux vibrations des liaisons chimiques. En effet, lorsqu'une molécule reçoit une quantité d'énergie donnée, elle se met à vibrer selon différents modes : fondamental, première harmonique, deuxième harmonique, etc., correspondants à des mouvements périodiques des atomes de la molécule. Chaque fréquence associée à l'énergie du mode de vibration de la molécule est alors absorbée. La longueur d'onde d'absorption d'une liaison se définit alors par :

$$\lambda = 2\pi c\sqrt{\frac{\mu}{k}} \qquad \textbf{(I.1.3)}$$

avec **c**, la vitesse de la lumière dans le vide ; **μ**, la masse réduite des vibrateurs et **k**, la constante de force de la liaison.

Dans un verre de silice, la liaison Si-O possède deux modes de vibration principaux : les modes de rotation et d'élongation. Comme la fréquence de l'élongation est de $0{,}34\times10^{14}$ Hz, l'absorption aura lieu à 8,8 µm (fondamentale), 4,4 µm (harmonique 1), 2,9 µm (harmonique 2), etc. L'absorption due à cette vibration étant très forte, la silice devient opaque dès la première harmonique. C'est pour réduire les fréquences des vibrations moléculaires que l'on utilise des verres de chalcogénures pour des applications dans le lointain infra-rouge (où l'oxygène est remplacé par du souffre, du

BY-NC-ND

sélénium ou du tellure). Leurs énergies de phonon étant plus basses, la transmission optique des verres est alors étendue dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, les chalcogénures à base de sélénium ou de tellure sont opaques dans le visible, d'où l'intérêt des verres tellurites qui combinent la bonne transmission optique des verres d'oxydes dans le visible ainsi que la bonne transmisssion optique des chalcogénures dans l'infrarouge : ils peuvent être transparents jusqu'à 6-7 µm (en fonction de la composition chimique) [6]. Une autre solution consiste à élaborer des verres d'halogénures, notamment de fluorures. Le fluor étant très électronégatif, les liaisons entre anions et cations ont alors un caractère plus ionique et elles sont donc plus faibles que les liaisons oxygène-cation qui ont un caractère plus iono-covalent : ceci conduit donc à des énergies de phonon plus basses.

Aussi, l'humidité du verre, c'est-à-dire la présence d'eau dans le matériau, influence fortement la courbe de transmission des verres dans les régions de 2,9 µm à 4,2 µm. L'eau prend la forme de groupements OH^-, dont la liaison O-H vibre à une fréquence avoisinant les 3,3 µm. Dans les verres d'oxydes, on dénote trois types d'OH : les OH libres adsorbés en surface (bande large ~ 3500 cm^{-1}), les OH liés au sein du réseau vitreux (bande fine ~2650 cm^{-1}) et les OH fortement liés (~2300 cm^{-1}) [7].

I-1.2. Élaboration des vitrocéramiques

En technologie verrière, la cristallisation est minutieusement évitée et l'étude de la vitrification se ramène donc à celle de la non-cristallisation. Il existe également une classe de matériaux intermédiaires entre le verre et le cristal et ces solides polycristallins portent le nom de vitrocéramiques.

I-1.2.1 Voie conventionnelle

Classiquement, une vitrocéramique est obtenue à partir d'un verre massif dont la cristallisation a été contrôlée par des traitements thermiques appropriés. La maîtrise de cette cristallisation nécessite l'étude préalable du verre, autrement dit, une connaissance des taux de nucléation I et de croissance U dont la variation en fonction de la température est illustrée sur la Figure I-3-a. Entre les températures T_1 et T_3 on forme des germes mais ces derniers ne peuvent croître. Entre T_2 et T_f, aucun germe ne peut se former et donc la cristallisation est inexistante. Entre T_3 et T_2, on peut former des germes cristallins qui peuvent croître.

BY-NC-ND

Ainsi, la connaissance de ces courbes I et U, et surtout la manière dont elles se recouvrent, permettra de bien visualiser les deux étapes de traitements thermiques successifs généralement utilisées lors de la fabrication de vitrocéramiques : une première phase de nucléation à une température légèrement supérieure à T_g, correspondant au maximum de nucléation N_{max}, suivie par une étape à plus haute température pour faire croître les cristaux à la taille souhaitée (Figure I-3-b).

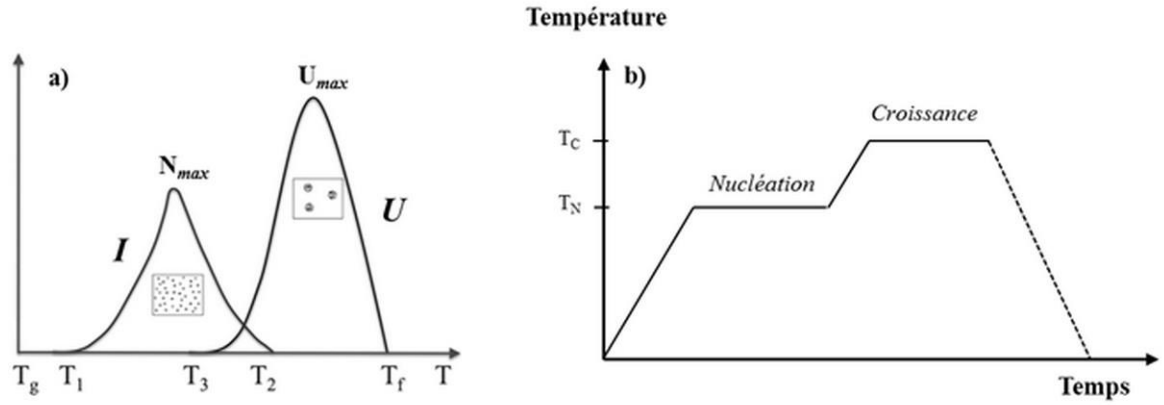


Figure I-3 : Variation des taux de nucléation *I* et de croissance *U* en fonction de la température (**a**) et cycle classique de vitrocéramisation en deux étapes (**b**)

I-1.2.2 Voies non-conventionnelles

La plupart des systèmes vitreux tellurites se caractérisant par une nucléation hétérogène menant à une cristallisation de surface, de nouvelles techniques ont vu le jour afin d'élaborer des vitrocéramiques. On distingue deux grandes voies : la création de défauts au sein du verre conduisant à une nucléation hétérogène mais de volume et la voie composite consistant à disperser des cristaux dans le volume de la matrice vitreuse.

a) Voie composite

Cette voie est tout particulièrement intéressante car en plus de pouvoir contrôler la taille et la forme des cristaux dispersés, elle offre une grande variété de compositions et de propriétés permettant d'obtenir de nouveaux matériaux multifonctionnels. Dans la littérature, nous trouvons de nombreux travaux adoptant cette méthode, notamment dans les verres tellurites du fait de ce souci de cristallisation surfacique. Nous pouvons citer, par exemple, les travaux réalisés sur la dispersion de YAG : Nd^{3+} pour des applications laser [8] ou de $LiNbO_3$ pour de la génération de seconde harmonique [9].

BY-NC-ND

En général, la technique de dispersion utilisée est la fusion d'un mélange de poudres de verre et de cristaux. Néanmoins, cette approche conduit souvent, comme dans les cas évoqués précédemment, à une chute notable de la transparence optique par rapport au verre de base car elle comporte une multitude d'inconvénients. En effet, la phase dispersée doit avoir une température de fusion bien supérieure à celle de la matrice vitreuse pour éviter sa décomposition ou toute réactivité chimique entre le liquide et les cristaux pouvant dénaturer les propriétés des cristaux recherchées. De même, elle doit avoir un indice de réfraction proche du verre pour limiter les phénomènes de diffusion de la lumière aux interfaces verre/cristal. Enfin, dans ces travaux, il est souvent observé une agrégation des cristaux, limitant alors fortement la transparence de la vitrocéramique.

b) Création de défauts extrinsèques : ajout d'un agent nucléant

La fabrication de vitrocéramiques par création de défauts *extrinsèques* grâce à l'ajout d'éléments jouant le rôle de centres de germination (nanoparticules métalliques, ZrO_2, TiO_2…) est la technique la plus connue et la plus usitée de par sa simplicité et ses effets reconnus pour s'affranchir des problèmes de cristallisation de surface [10, 11, 12]. En effet, elle est basée sur la réduction du travail de nucléation autour de ces centres de nucléation hétérogène, qui peuvent être considérés comme des impuretés favorisant la cristallisation de volume, lors du traitement thermique du verre. Ainsi, pour conserver une bonne transparence optique, il est préférable d'avoir une dispersion homogène de ces particules et des tailles submicroniques pour limiter la diffusion de la lumière par ces entités.

c) Création de défauts intrinsèques

Bien que ces techniques demeurent encore minoritaires, elles n'en sont pas moins attractives. Là encore, ces techniques sont basées sur le même principe que précédemment, à savoir la création de défauts dans le cœur du verre pour favoriser une nucléation hétérogène mais de volume.

Frittage flash (SPS)

Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement au frittage flash de poudres de verre par Spark Plasma Sintering (SPS). Cette technique fut notamment

BY-NC-ND

utilisée pour la fabrication de verres et de vitrocéramiques transparents de chalcogénures [13, 14]. Ainsi, le verre se trouvant initialement sous forme pulvérulente voit sa quantité de surface réactive fortement accrue. L'intérêt de cette technique réside donc dans le fait qu'on puisse contrôler cette fraction de surface réactive et par conséquent le taux de nucléation en ajustant la granulométrie de la poudre. En outre, plus les particules de verre sont fines, plus le taux de nucléation devrait être important. Si l'on parvient également à maîtriser la croissance des cristallites, il est alors possible d'atteindre des fractions volumiques cristallisées importantes tout en gardant la transparence du verre de base. Néanmoins, cette technique présente également des inconvénients tels que la pollution par le carbone résultant de l'environnement graphitique du SPS (matrice, pistons, papyex, etc.) qui seront explicités plus en détails dans le chapitre suivant.

Irradiation laser

Nous prévoyons dans un futur proche de procéder à la cristallisation contrôlée et locale d'un verre par absorption d'un rayonnement à une longueur d'onde spécifique. C'est pourquoi nous décrierons ici brièvement l'état de l'art concernant cette voie d'élaboration de matériaux vitrocéramiques.

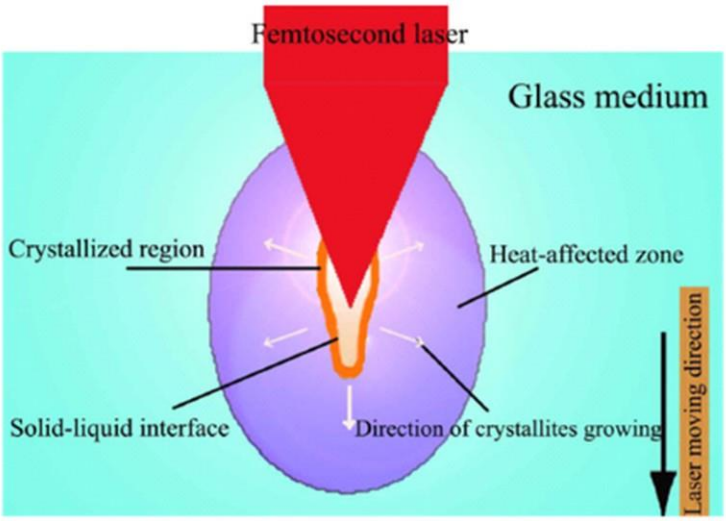


Figure I-4 : Profil de cristallisation par irradiation laser [15]

Ainsi, il existe également des méthodes optiques assez récentes pour fabriquer des vitrocéramiques, telles que l'irradiation laser femtoseconde. En effet, du fait de la possibilité de contrôler l'apport d'énergie dans le temps et dans l'espace cette technique offre des possibilités exceptionnelles pour la fabrication de nouveaux matériaux pouvant être architecturés en 3D tout en contrôlant la taille, la forme et l'orientation des cristaux dans les verres. Cette extraordinaire précision s'explique par le fait que les pulses d'énergie soient absorbés en seulement quelques picosecondes. Nous pouvons expliquer le mécanisme de cristallisation par le fait qu'en irradiant le

BY-NC-ND

verre, et ce avec une fréquence très élevée (≥100 kHz), de la chaleur s'accumule et crée ainsi un fort échauffement local et donc un large gradient thermique autour de cette zone à l'origine de la croissance cristalline (Figure I-4) [15]. Par la suite, la diffusion thermique du milieu induit une migration radiale des éléments amenant à la création de gradients chimiques qui déterminent l'orientation des cristallites.

En outre, ces dernières années, la précipitation de nombreux cristaux non linéaires tels que $LiNbO_3$, β-BaB_2O_4, $Ba_2TiSi_2O_8$ a déjà été obtenue au sein d'une matrice vitreuse à l'aide d'un laser femtoseconde [16, 17, 18]. On peut également citer les travaux de Komatsu et al. [19] qui, grâce à cette même technique, montrent la possibilité de faire des plots voire des « fils » monocristallins de $LiNbO_3$ au sein d'un verre de silice (Figure I-5) en ajustant les paramètres d'irradiation tels que la polarisation du faisceau, l'énergie par pulse, la fréquence des pulses et la longueur d'onde d'irradiation.

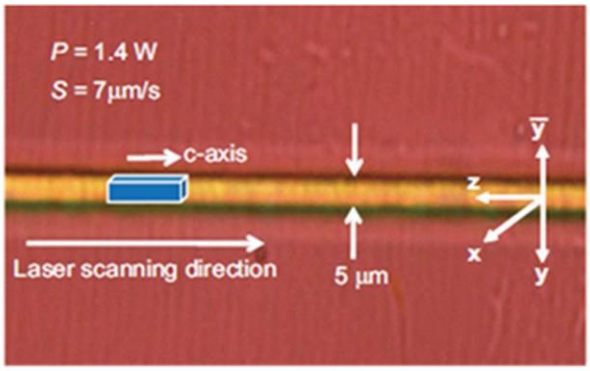


Figure I-5 : Cliché de microscopie optique : cristallisation orientée de $LiNbO_3$ dans un verre Cu-Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2 par irradiation laser femtoseconde [19]

Combinée à un apport de chaleur externe, Stone et al. [20] ont quant à eux réussis à synthétiser, à partir d'un verre de $LaBGeO_5$, un monocristal ferroélectrique avec une très forte orientation préférentielle selon l'axe c.

I-1.2.3 Conditions de transparence d'une vitrocéramique

C'est au cours des années 1960 qu'apparaissent les premières vitrocéramiques transparentres mais les tailles des cristallites étant de l'ordre d'une dizaine de micromètres, les recherches pour les propriétés optiques ne sont pas poursuivies [21]. En 1991, Komatsu et al. [22] proposent pour la première fois l'élaboration de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux ferroélectriques, et ouvrent la voie à de nombreuses applications pour l'optique non linéaire (notamment la SHG). De plus, lorsque la taille des cristallites est contrôlée, les vitrocéramiques élaborées gardent de bonnes qualités de transparence. Cependant, en pratique, cette transparence est très difficile à maîtriser compte tenu de nombreux effets à l'origine

BY-NC-ND

des pertes par diffusion. En effet, la lumière est diffusée par toutes les hétérogénéités présentes dans un verre, à savoir les cristallites ou défauts (bulles, inclusions…), et ce quelle que soit leur taille. La diffusion de Mie s'applique dans le cas où la taille des particules est plus grande que la longueur d'onde incidente. Cette théorie complexe est peu usitée du fait que les vitrocéramiques transparentes sont généralement composées de cristaux nanométriques. La diffusion de type Rayleigh est quant à elle applicable dans le cas de cristallites ayant des diamètres au moins 10 fois inférieurs aux longueurs d'ondes incidentes et elle est décrite par la loi :

$$I_{\text{diffusée}} = \frac{(1 + cos^2\,\theta)}{L^2}\,\frac{8\pi^4}{\lambda^4}\,r^6\,\left[\frac{M^2-1}{M^2+1}\right]^2 I_0 \qquad \textbf{(I.1.4)}$$

avec I_0 l'intensité du faisceau lumineux incident, λ la longueur d'onde, M le rapport $n_{particules}/n_{matrice}$, r le rayon des particules, L la distance entre deux particules diffusantes et θ l'angle de diffusion.

Pour conserver une bonne transparence, deux solutions sont donc possibles :

- M ≈ 1, autrement dit, la différence d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux doit être la plus faible possible.

- $\frac{r^6}{\lambda^4}$ << 1, soit des tailles de cristallites très inférieures à la longueur d'onde incidente.

Les vitrocéramiques doivent donc satisfaire au moins un de ces deux critères pour garder une bonne transparence. Ces modèles n'étant valables que pour des objets sphériques, on utilise, pour des cas plus complexes (dendrites, fils, etc.) un modèle de diffusion de type Rayleigh-Gans-Debye [23].

I-1.2.4 Principales applications des vitrocéramiques

Étant donnée la grande diversité de précurseurs formateurs de réseau vitreux et la nature des phases cristallines possibles, une vaste gamme de matériaux peut être formée et les propriétés finales dépendront essentiellement de la phase cristallisée, ce qui confère au matériau élaboré des domaines d'applications très variés. En règle générale, la vitrocéramisation accroit la résistance mécanique du verre de base en

BY-NC-ND

limitant la propagation du front de fissure : il s'agit là d'une augmentation de la ténacité du matériau (théorie de Griffith [24]).

Aussi, des vitrocéramiques biocompatibles sont utilisées pour des prothèses ou de la reconstruction osseuse du fait de leurs bonnes tenues mécaniques, de leur porosité nulle et surtout de leur composition chimique proche de celle de l'os [25]. De même, les vitrocéramiques possèdent généralement un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui des verres, ce qui leur confère de bonnes propriétés thermomécaniques (notamment celle de résistance au choc thermique) et explique leur utilisation dans les plaques de cuisson, les plats, etc. Enfin, ces bénéfices combinés aux propriétés des cristaux classiquement utilisés dans le domaine de la photonique a permis l'essor des vitrocéramiques dans de nombreuses applications optiques telles que le doublage de fréquence mais également l'élaboration de lasers à hauts rendements [26] avec des coûts et des temps de mise en forme bien moindres par rapport aux monocristaux.

I-1.3. Les mécanismes de cristallisation

Dans cette partie, nous allons détailler les théories menant à la cristallisation d'un verre. Le mécanisme qui sera principalement développé dans ce chapitre est la transformation de phase par processus de nucléation-croissance. L'approche thermodynamique et cinétique de ce processus sera essentiellement basée sur la Théorie Classique de la Nucléation (CNT) telle qu'elle est décrite dans l'ouvrage « Du verre au cristal » [27]. La théorie Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) sera abordée pour discuter des mesures expérimentales de vitesse de cristallisation dans les verres. Les processus de démixtion, utilisés généralement dans le cas de transformations liquide-liquide, seront également décrits pour aborder la notion entre autre de décomposition spinodale, second processus envisageable pour atteindre la cristallisation.

I-1.3.1 Théorie Classique de la Nucléation (CNT)

La cristallisation homogène d'une phase débute et s'étend à partir de centres discrets présents dans le volume du verre. Deux étapes sont distinguées : la nucléation et la croissance. Dans l'étape de nucléation ou germination, des amas de l'ordre de quelques atomes vont se former du fait de l'agitation thermique permise par une

BY-NC-ND

hausse de la température. D'après la CNT, il est nécessaire que ces amas atteignent une certaine taille critique avant de pouvoir former un germe ou nucleus, point de départ pour le développement de régions ordonnées comme les cristaux. Ainsi, on distingue la nucléation *homogène*, où il existe une probabilité identique de formation d'un germe dans tout le volume (cette formation spontanée survenant lors de fluctuations de densité, de composition ou d'entropie, toutes activées thermiquement) ; et la nucléation *hétérogène* qui correspond à l'apparition de cristaux sur des sites préférentiels tels des défauts en surface, des impuretés. La nucléation hétérogène peut donc amener à une nucléation en volume ou en surface. Ensuite, l'amas devenu nucleus va pouvoir croître par addition des atomes de la phase environnante, jusqu'à l'obtention d'une particule possédant un arrangement périodique d'atomes à longue distance, on parle alors de *croissance cristalline.*

a) Nucléation homogène

Afin de pouvoir décrire le phénomène de nucléation, nous devons nous placer dans une gamme de température où le matériau est visqueux ou dans un état dit de liquide surfondu (Figure I-2). Ainsi, dans ces conditions, les mobilités atomiques sont importantes et les réarrangements d'atomes sont continus. Lorsque la phase est thermodynamiquement stable, ces mouvements sont vite dissipés mais lorsque la phase est métastable, alors ces fluctuations, qu'elles soient de taille, de forme ou de composition, peuvent devenir permanentes, car elles possèdent potentiellement la faculté d'induire une phase plus stable.

La CNT repose sur deux hypothèses : les nucléi, quelle que soit leur taille, ont la même structure, la même composition et la même densité que celle de la future phase ; d'autre part, le germe initial est considéré comme sphérique (de rayon r) de façon à minimiser l'énergie de surface. Pour un degré de surfusion $\Delta T = T_f - T$, le liquide refroidi est dans un état métastable par rapport au cristal. Ainsi, un germe stable va pouvoir se former s'il atteint une certaine taille critique. Cette transformation de phase s'accompagne d'une variation d'énergie libre ΔG qui est soumise à trois paramètres thermodynamiques :

- Un abaissement de l'énergie libre volumique ΔG dû à la formation du cristal plus stable. Ce terme s'exprime par la relation : $\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v$ où ΔG_v

BY-NC-ND

correspond à la différence d'énergie libre entre le cristal et le liquide surfondu (donc $\Delta G_v < 0$).

- Une augmentation de l'énergie de surface due à la présence d'une interface entre les deux phases du système : $4\pi r^2 \gamma$ où γ correspond à la tension de surface germe/liquide par unité d'aire.

- Une augmentation de l'énergie élastique, toutefois négligeable dans le cas d'une transformation liquide-solide.

On définit alors le travail de formation d'un germe correspondant à l'énergie libérée par la formation d'un germe de rayon r par la relation :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \qquad \textbf{(I.1.5)}$$

qui traduit un équilibre entre le terme surfacique qui va correspondre à une barrière thermodynamique à franchir et le terme volumique favorable à la nucléation (Figure I-6). Le rayon critique, r^*, et le travail critique, W^*, valeurs minimales pour pouvoir observer l'apparition d'un germe stable sont déterminés en annulant la dérivée de W par rapport à r. Nous obtenons ainsi :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta Gv} \quad \text{et} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

Ainsi, pour $r < r^*$, le travail de formation d'un germe est dominé par l'énergie de surface, le germe n'est pas stable et se redissout. Pour $r > r^*$, le germe est qualifié de supercritique et peut croître car une augmentation de son rayon entraîne une diminution de W. Enfin, une valeur élevée de γ implique une énergie de formation d'un cristal importante et donc caractéristique d'un verre stable (plus difficile à cristalliser), tandis que de faibles valeurs de γ vont favoriser la nucléation.

Soit ΔH_v l'enthalpie de cristallisation, l'expression de l'enthalpie libre de cristallisation est défini par la relation :

$$\Delta G_v = \Delta H_v \frac{\Delta T}{T_f} \qquad \textbf{(I.1.6)}$$

BY-NC-ND

Si on introduit cette expression dans (**I.1.5**), nous observons que le travail de formation d'un germe est dépendant du degré de surfusion. Cela implique que plus le degré de surfusion est grand, plus le travail de formation d'un germe est faible. Par conséquent, tous les liquides surfondus devraient présenter une nucléation d'autant plus importante que les températures sont faibles par rapport à T_f. Toutefois, cette hypothèse est en désaccord avec ce qui est observé expérimentalement car il faut aussi tenir compte de la composante cinétique de la nucléation.

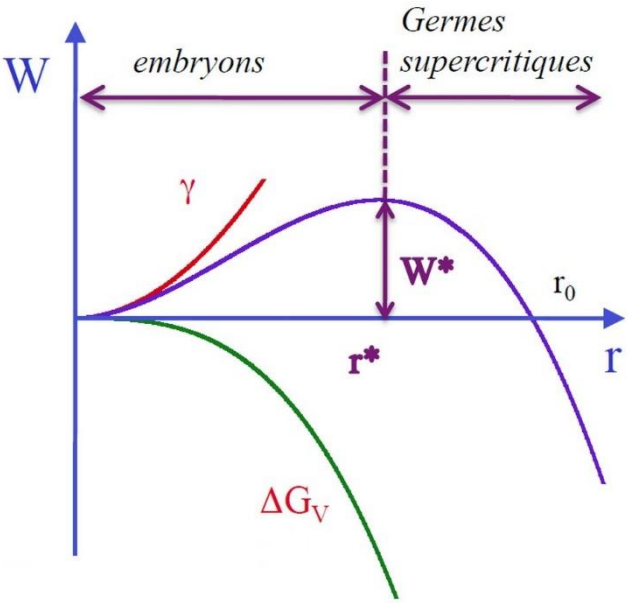


Figure I-6 : Variation du travail de formation d'un germe en fonction de la taille de l'embryon

La vitesse avec laquelle le germe se forme par incorporation progressive des atomes environnants renseigne sur le facteur cinétique de cette génération de germes lors du processus de nucléation. Dans le cas d'un mélange idéal, la relation entre le nombre d'embryon N_r de rayon r^* par unité de volume et le nombre total d'entités moléculaires N par unité de volume est la suivante :

$$N_r = N\, exp\,(-\frac{W^*}{k_B T}) \qquad \textbf{(I.1.7)}$$

La formation d'un amas d'atomes en un germe de taille critique r^* résulte d'un apport par diffusion. La vitesse de formation de ces germes est alors donnée par le produit du nombre de germes de taille critique N_r par la vitesse d'agglomération des atomes sur le germe. Cet apport d'atomes est conditionné par la traversée de l'interface germe/matrice considérée comme une barrière de diffusion. Ainsi, la vitesse I (ou taux de nucléation) de formation de germes de taille critique est donnée par :

$$I = K\, exp\left(-\frac{\Delta G_d}{k_B T}\right) \times N \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(I.1.8)}$$

BY-NC-ND

où ΔG_d est l'énergie d'activation nécessaire à la traversée de l'interface verre/cristal. K est une constante qui est généralement déterminée par la théorie de Turnbull et Fischer. Dans les cas où la cristallisation intervient sans changement de composition (silice vitreuse par exemple), on parle de cristallisation congruente et la fréquence de saut amenant un atome du liquide surfondu vers le cristal est limitée par la viscosité du milieu. ΔG_d est donc dépendante du coefficient de diffusion D du liquide surfondu :

$$D = \frac{k_B T \, \lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(I.1.9)}$$

avec λ la distance de saut (~ deux fois le rayon ionique) et *h* la constante de Plank. Ce coefficient de diffusion peut ainsi être calculé en mesurant la viscosité η du milieu, en appliquant la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \qquad \textbf{(I.1.10)}$$

Dans les systèmes donnant lieu à des transformations reconstructives (cristallisation non congruente) c'est la diffusion de l'espèce la moins mobile qui limite la vitesse et ΔG_d doit alors être assimilée à l'énergie d'activation de cette espèce. Par conséquent, aux faibles degrés de surfusion, la barrière d'activation est élevée et va jouer un rôle majeur, la vitesse de nucléation est donc très faible. Ensuite, la vitesse de nucléation *I* augmente brusquement et devient maximale lorsque W^* et ΔG_d sont du même ordre de grandeur, autrement dit lorsque la température est supérieure et proche de T_g. Puis, lorsque le degré de surfusion augmente encore, la probabilité de former un germe augmente (W^* diminue) mais la

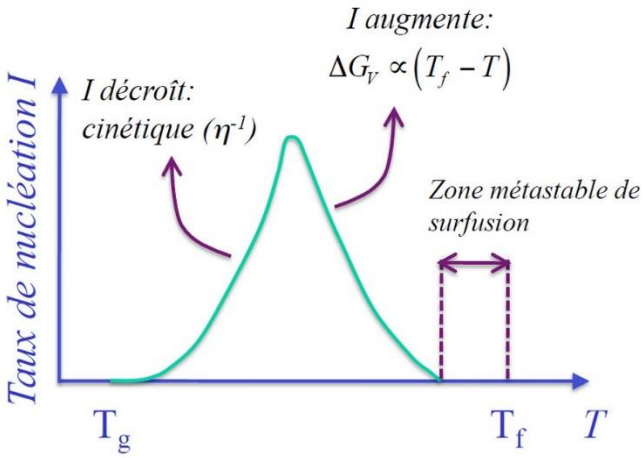


Figure I-7 : Taux de nucléation *I* en fonction de la température (se lit en partant de T_f)

BY-NC-ND

viscosité augmente drastiquement et la diffusion des espèces est donc ralentie : ΔG_d augmente alors ce qui diminue la vitesse de nucléation I (Figure I-7).

b) Nucléation hétérogène

En réalité, les cas de nucléation homogène sont rares. La plupart des transformations de phase se font sur des hétérogénéités telles des phases cristallines déjà nucléées lors de la trempe, des défauts en surface, des impuretés (utilisation d'agents nucléants) ou encore des bulles présentes dans le verre et qui sont des sites de nucléation préférentiels. La nucléation hétérogène conduit à une forte réduction de l'énergie de surface du germe (Figure I-8), ce qui réduit le travail de formation d'un germe. Pour modéliser la nucléation hétérogène, les hypothèses fondamentales de la CNT doivent être modifiées. En effet, nous ne pouvons plus considérer les germes comme étant parfaitement sphériques car ces derniers « mouillent » une surface et sont donc assimilés à des calottes sphériques.

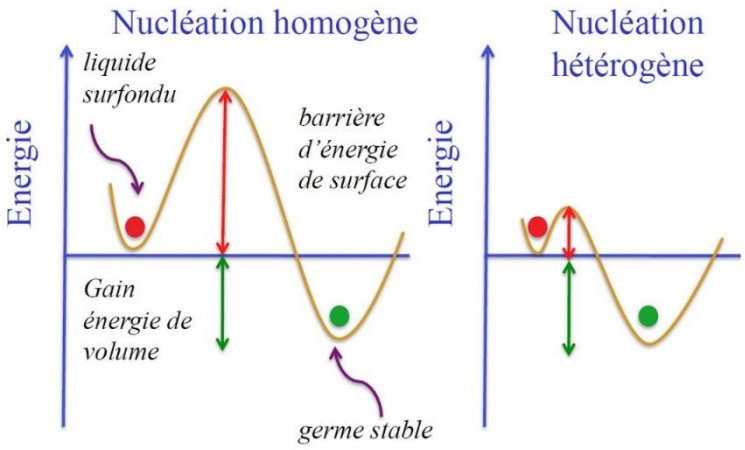


Figure I-9 : Schéma énergétique de la nucléation homogène et de la nucléation hétérogène

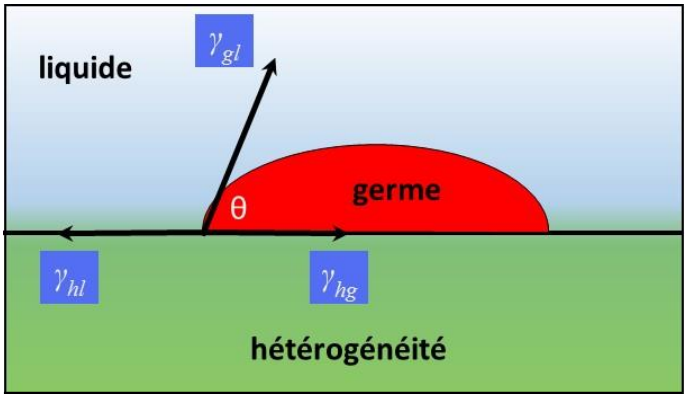


Figure I-8 : Représentation schématique du mouillage intervenant lors de la nucléation hétérogène

Le mouillage est alors défini par l'angle de contact θ entre le germe et la surface favorable à la nucléation hétérogène, comme illustré sur la Figure I-9. Ainsi, pour un contact parfait, l'angle est nul. En outre, plus une surface est mouillée par le liquide surfondu, plus l'énergie de surface est réduite. Ceci entraîne alors une modification d'ordre énergétique car il faut prendre en compte les termes d'énergie de surface liés à toutes les interfaces (Figure I-9). L'équation de Young-Dupré permet ainsi de prédire

BY-NC-ND

l'angle de contact en fonction des tensions de surface γ_{hl} (hétérogénéité-liquide), γ_{hg} (hétérogénéité-germe) et γ_{gl} (germe-liquide) :

$$\gamma_{hl} = \gamma_{hg} + \gamma_{gl} \cos \theta \qquad \textbf{(I.1.11)}$$

Les énergies interfaciales sont désavantageuses pour les interfaces germe-liquide et hétérogénéité-germe mais bénéfiques pour l'interface hétérogénéité-liquide. Le travail de formation d'un germe devient alors pour une nucléation hétérogène :

$$W_{het} = V\,\Delta G_V + A_{gl}\,\gamma_{gl} + A_{hg}\,(\gamma_{hg} - \gamma_{hl}) = V\,\Delta G_V + A_{gl}\,\gamma_{gl} - A_{hg}\,\gamma_{gl} \cos \theta \qquad \textbf{(I.1.12)}$$

(A_{gl} et A_{hg} désignent, respectivement, l'aire de la calotte mettant en contact le germe et le liquide ; et l'aire mettant en contact le liquide et l'hétérogénéité). En tenant compte des considérations géométriques, nous obtenons :

$$W_{het} = V\,\Delta G_V + \gamma_{gl}\,\pi r^2\,(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}\,W_{hom} \qquad \textbf{(I.1.13)}$$

avec W_{hom} se rapportant au travail de formation d'un germe homogène définit précédemment. Les modifications liées à la nucléation hétérogène introduisent ainsi un facteur multiplicatif *f* définit par $f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$, qui est donc toujours inférieur ou égal à 1 pour tout angle de contact θ.

Autrement dit, $W_{het} \leq W_{hom}$, ce qui signifie que la nucléation hétérogène est toujours favorisée par rapport à la nucléation homogène. L'extremum de W_{het} permet de déterminer les valeurs critiques du rayon du germe et de son travail de formation, ce qui donne :

$$r^*_{het} = -\frac{2\gamma_{gl}}{\Delta G_V} \quad \text{et} \quad W^*_{het} = \frac{1}{4}\,W^*_{hom}(2 + cos\theta)(1 - cos\theta)^2$$

Nous pouvons remarquer que $r^*_{het} = r^*_{hom}$ et $W^*_{het} = f(\theta)\,W^*_{hom}$. En outre, c'est l'angle de mouillage (en présence d'une hétérogénéité) qui détermine le bénéfice énergétique de la nucléation hétérogène par rapport à la nucléation homogène. Néanmoins, cette approche demeure très qualitative car le coefficient *f*, à priori, ne

BY-NC-ND

peut pas être estimé. Enfin, l'aspect hétérogène de la nucléation peut également être lié à une variation des barrières énergétiques.

I-1.3.2 Croissance cristalline

Qu'importe le mode de nucléation, les germes ayant atteint une taille critique, vont pouvoir croître avec une vitesse dépendant de trois paramètres : la vitesse avec laquelle les atomes vont pouvoir diffuser vers la surface du cristal néoformé ; la manière dont ils vont pouvoir traverser l'interface verre/cristal ; et la vitesse de dissipation de la chaleur latente de cristallisation (conduisant à des morphologies différentes).

a) Cinétique de cristallisation

Dans les cas simples à un composant, si la croissance est continue, tous les sites d'adsorption à la surface du cristal sont équivalents, la croissance cristalline se produit par un réarrangement à courte distance des atomes et elle est contrôlée par l'interface. L'adsorption est supposée similaire à un saut diffusif dans le liquide. Il faut donc tenir compte de la vitesse de passage liquide → cristal υ_{lc} (adsorption) correspondant à l'adhésion d'un atome (ΔG_D) et la vitesse du passage cristal → liquide υ_{cl} (désorption) correspondant à un détachement (ΔG_D - ΔG_V).

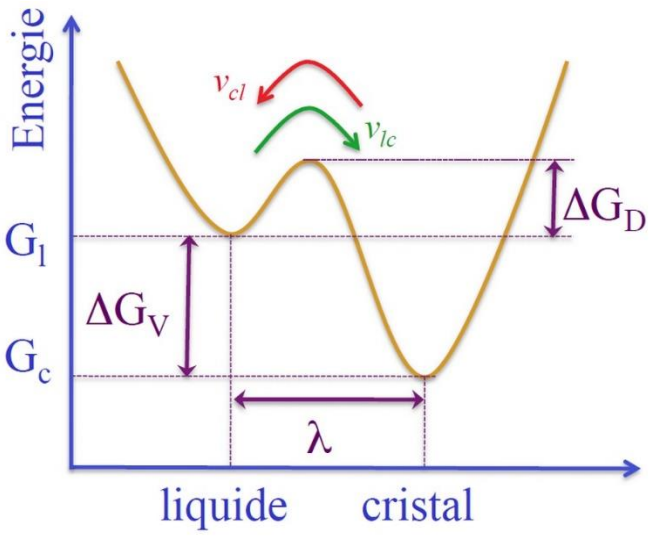


Figure I-10 : Schéma énergétique du passage d'un atome de l'état liquide à solide et inversement

Le processus de désorption est défavorable du fait de la barrière énergétique pour quitter l'état d'équilibre cristallin pour rejoindre le liquide surfondu (Figure I-10). Un atome présent à la surface du cristal va résister à cette fusion de façon proportionnelle à la force de sa liaison au cristal, ce qui se traduit par la variation d'énergie libre - ΔG_V. Enfin, ces deux vitesses s'expriment par le produit de la distance de saut λ (ou distance

BY-NC-ND

interatomique), de la fréquence des vibrations atomiques ν et de la probabilité de faire un saut diffusif favorisé par une activation thermique :

$$\upsilon_{lc} = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \qquad \text{et} \qquad \upsilon_{cl} = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D - \Delta G_V}{k_B T}\right)$$

La vitesse de croissance V du cristal est la différence entre ces deux vitesses de saut :

$$V = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)\left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \qquad \textbf{(I.1.14)}$$

La fréquence de saut étant reliée au coefficient de diffusion et à la distance de saut ($\nu \propto D/\lambda^2$), l'expression de la vitesse devient :

$$V = \frac{D}{\lambda} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)\left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \qquad \textbf{(I.1.15)}$$

On peut ainsi définir le taux de croissance des cristaux U(T) par :

$$U(T) = f^* \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)\left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \qquad \textbf{(I.1.16)}$$

Avec f^* la fraction de sites sur la surface du cristal disponible pour la croissance (comprise entre 0 et 1). Dans le cas de la croissance, ΔG_D n'est pas rigoureusement identique à l'énergie d'activation de la nucléation car contrairement à la nucléation, celle-ci implique une diffusion à longue distance. Ainsi, en admettant que la diffusion de matière se fasse par écoulement visqueux, elle sera alors liée à la viscosité par la formule de Stokes-Einstein (**I.1.10**) :

$$U(T) = f^* \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta}\left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \qquad \textbf{(I.1.17)}$$

Dans les systèmes complexes multi-composants, la croissance est plutôt limitée par la diffusion des atomes dans le liquide surfondu que par les barrières énergétiques

BY-NC-ND

aux interfaces [28]. Aux premiers instants, la croissance est toujours contrôlée par la réaction à l'interface cristal-liquide surfondu mais rapidement l'appauvrissement de l'environnement proche du cristal en éléments formateurs fait que le processus de diffusion atomique à longue distance devient le facteur limitant la formation du cristal. Une croissance préférentielle est alors observée selon une direction de l'espace : les cristaux formés ne sont pas sphériques et leurs dimensions sont alors proportionnelles au temps de traitement thermique.

En outre, bien que les vitrocéramiques bénéficient d'un développement important au niveau industriel, les données cinétiques existantes sur ce sujet demeurent encore assez pauvres. La théorie classique de la nucléation est difficilement applicable d'où le développement de nouveaux modèles corrélés à des observations directes faites par exemple par microscopie électronique en transmission haute résolution. Parmi ces modèles, nous pouvons citer la dynamique d'amas initialement suggérée par Volmer et Weber [29], la théorie de l'interface diffuse développée par Granasy et al. [30] ou encore les modèles à multiples étapes se basant sur l'approche généralisée de Gibbs [31] où les propriétés du germe peuvent différer de celles de la phase macroscopique.

b) Morphologie des cristaux

Comme évoqué précédemment, la croissance est influencée par les facteurs limitant son développement ce qui peut avoir une très forte influence sur la morphologie des cristaux. Parmi ces paramètres, nous pouvons également citer la chaleur latente de cristallisation dégagée lors de la formation du cristal. La facilité dont dispose le système pour évacuer cette chaleur a des conséquences directes sur le taux de croissance. En effet, si la production de chaleur est plus rapide que son évacuation la température va monter à l'interface cristal-liquide surfondu limitant alors la croissance cristalline.

Généralement, on distingue deux mécanismes de croissance cristalline :

- une croissance continue où les unités structurales s'attachent sur n'importe quel site du cristal entraînant une cristallisation uniforme dans les trois directions de l'espace.

BY-NC-ND

- ou bien une croissance latérale où l'adhésion se fait sur des sites préférentiels, soit par un processus de nucléation de surface, soit sur une dislocation-vis.

L'expression du taux de croissance défini précédemment montre bien que la fraction f^* tient compte d'une croissance latérale et du fait qu'un atome présent dans le liquide surfondu ne peut intégrer tous les sites à la surface du cristal avec la même probabilité. Ainsi, la rugosité atomique de l'interface détermine si la croissance est continue ou avec une orientation préférentielle. Trois types de croissance menant à des morphologies différentes peuvent alors être distingués :

- La croissance contrôlée par les réactions à l'interface liquide-solide qui conduit à des cristaux ayant un réseau cristallin similaire à un cristal parfait (faces cristallines planes) du fait de l'absence de contraintes spatiales pendant la cristallisation.

- La croissance contrôlée par la diffusion qui peut générer une cristallisation non congruente. Autrement dit, le solide cristallisé a une composition différente de celle du liquide environnant, la croissance est donc limitée par les différentes vitesses de diffusion des espèces. Les cristaux présentent alors des arêtes et des sommets mais les faces sont incomplètes.

- La croissance contrôlée par la dissipation de la chaleur latente de cristallisation qui conduit à des sphérolites ou des dendrites, des cristaux en forme d'aiguilles car les sommets poussent beaucoup plus vite que les arêtes et surtout les faces.

La croissance dendritique est un cas d'instabilité morphologique interfaciale à *forte surfusion*. Les cristaux issus de ce type de croissance sont composés d'un cristal principal qui constitue le « tronc » et qui croît rapidement au début de la solidification auquel s'ajoutent ultérieurement des « branches » qui croissent avec une vitesse inférieure à celle du « tronc ». Les mécanismes à l'origine de cette morphologie particulière sont la diffusion des atomes et la vitesse de dissipation de la chaleur latente, si bien qu'on observe souvent cette croissance dendritique lorsque le cristal présente une composition différente du liquide. Ce phénomène peut donc également

BY-NC-ND

être amplifié par des impuretés pouvant bloquer la croissance dans certaines directions de l'espace.

Enfin, le taux de croissance peut être ralenti lorsque des contraintes mécaniques apparaissent lors de la croissance initiale des cristaux du fait d'une différence importante de volume entre la nouvelle phase et le liquide surfondu. Ces effets ont notamment été mis en évidence expérimentalement par Zwanziger et al. [32], démontrant que l'énergie élastique ne doit pas être négligée dans le cas de la cristallisation par nucléation-croissance.

c) Mûrissement d'Ostwald

Dans ce cas, il se forme initialement beaucoup de petits cristaux, puis une disparition spontanée de ceux-ci au profit d'une quantité moindre de cristaux de plus grande taille est observée. Ceci se produit par un phénomène de coalescence des petits cristaux qu'on appelle mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène s'explique par le fait que la production de nombreux petits cristaux est cinétiquement favorisée alors que celle de gros cristaux est thermodynamiquement favorisée. En effet, les petits cristaux ont un grand rapport surface/volume et donc pour réduire leur énergie interfaciale, ces petits cristaux vont se redissoudre dans le liquide surfondu pour permettre la croissance de plus gros cristaux thermodynamiquement plus stables. En outre, ce phénomène dépend fortement de la durée du traitement thermique, de la nature des phases cristallines et de leurs concentrations.

I-1.3.3 Séparation de phase liquide-liquide

La séparation de phase liquide-liquide, ou démixtion, dans les verres est un autre mécanisme de nucléation/croissance. Elle s'est souvent avérée être une source de problèmes pour les artisans verriers, ce phénomène étant souvent rencontré dans le cas des aluminosilicates. En effet, en perturbant l'homogénéité et les propriétés physico-chimiques du verre à l'état liquide, ce processus, reposant sur une immiscibilité du mélange, nuit à la mise en forme et détériore la qualité des verres.

En revanche, dans le domaine des vitrocéramiques, ce mécanisme de cristallisation peut s'avérer très avantageux. De manière générale, la grande diversité des matériaux hétérogènes, ouvre un vaste champ d'applications industrielles de par la diversité des

BY-NC-ND

compositions et des propriétés physiques offertes. Cette voie d'élaboration a longtemps reposé sur des méthodes empiriques. Ce n'est effectivement qu'au début du 20e siècle que les verriers ont commencé à utiliser la chimie et la thermodynamique pour relier une gamme de compositions chimiques à l'étendue d'un domaine vitreux. Les travaux de Greig permirent notamment en 1927 de développer des théories susceptibles d'expliquer la démixtion dans les verres [33].

Il existe deux modes de séparation de phase liquide-liquide. En effet, dans de nombreux systèmes vitreux, le mécanisme de formation de phases séparées diffère suivant les compositions initiales des verres. La description de la variation d'enthalpie libre ΔG(T) au cours du processus de démixtion permet de distinguer deux régions où la séparation de phase s'effectue et qui sont à l'origine de ces deux modes (Figure I-11).

Gibbs est l'un des premiers à avoir remarqué la signification particulière des points d'inflexions (C, D) sur les courbes d'enthalpie libre. En se basant sur la variation de la dérivée seconde de la fonction d'enthalpie libre en fonction de la composition, il définit les conditions de stabilité des phases : la région stable correspond à une variation positive de G'' alors que la région métastable (ou instable) correspond à G'' < 0. L'annulation de cette dérivée seconde, G'' = 0 donnent les points spinodaux (C et D).

Ainsi, à une température donnée, si on constate une fluctuation de composition autour de la composition E_1, l'enthalpie libre totale est donnée par la droite qui relie les fluctuations de compositions. L'enthalpie libre au point E_1, $G(E_1)$, augmente sous l'effet d'une faible variation de composition pour atteindre $G'(E_1) > G(E_1)$. Le système est stable vis-à-vis d'une faible fluctuation de composition et il faut apporter une énergie supplémentaire pour obtenir la séparation de phase, ce qui impose une *décomposition par nucléation/croissance*, qui se traduit par des phases sphériques bien séparées entre elles et dispersées dans une matrice résiduelle. La composition de ces phases n'évolue donc pas au cours du temps.

Si on considère à présent le point E_2, sous l'effet d'une faible variation de composition, l'enthalpie libre du système diminue. Le système évolue alors spontanément vers son état d'équilibre, la séparation de phase s'effectuant par un mécanisme dit de *décomposition spinodale* et conduisant à des phases de forte connectivité, de

BY-NC-ND

compositions chimiques proches, séparées par des interfaces diffuses qui évoluent au cours du temps. Dans l'espace température-composition, la pression étant considérée comme constante, le lieu géométrique des points spinodaux définit une courbe appelée spinode. Cette courbe se trouvant toujours à l'intérieure de la courbe de coexistence stable, appelée binode ou solvus, lui est tangente au point critique T_{Cb}. Elle partage ainsi le champ de démixtion entre la région I où les processus s'initient par nucléation/croissance et la région II où la séparation de phase s'opère par décomposition spinodale. La température critique de séparation de phase T_{Cb} correspond à la limite au-delà de laquelle la différence entre les deux régions ne peut plus être faite.

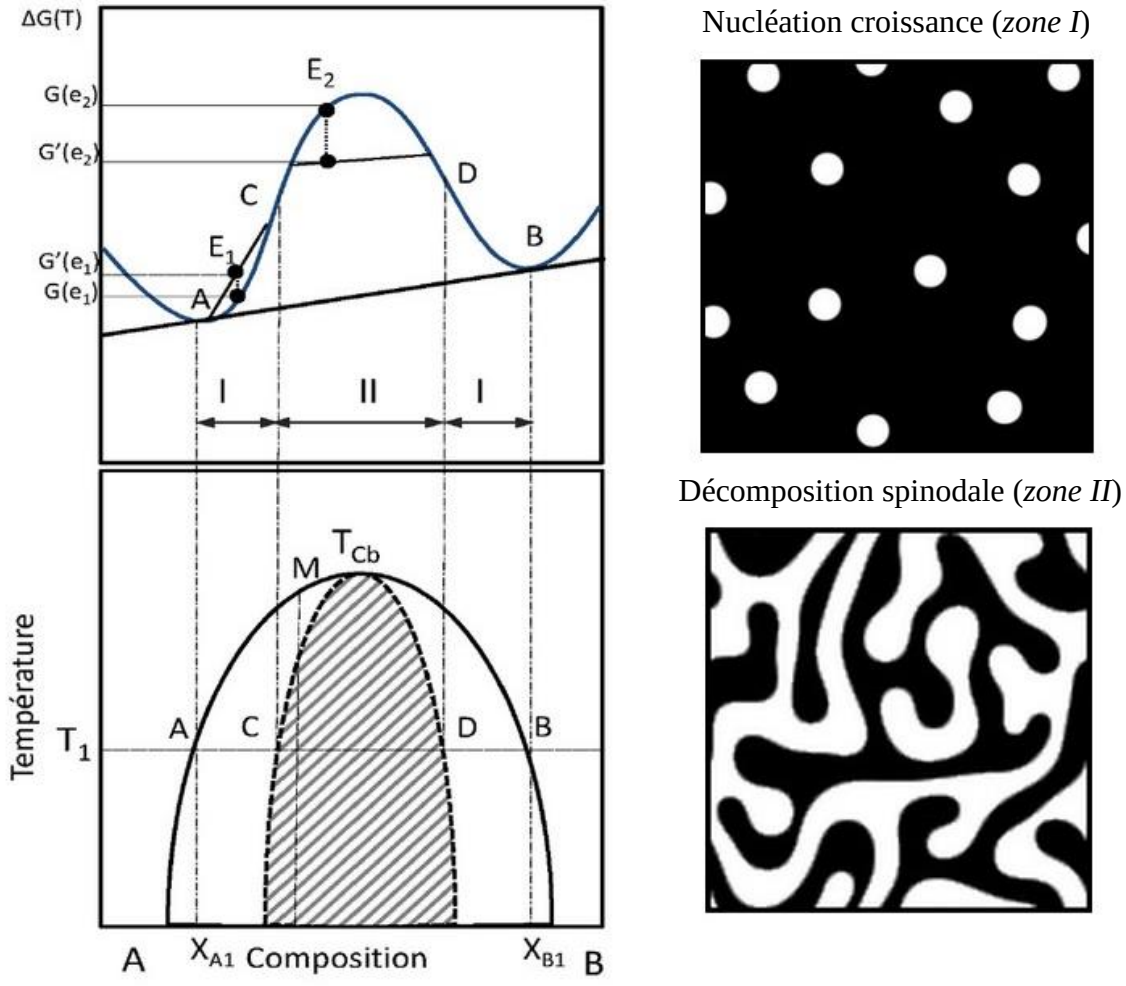


Figure I-11 : Variation de l'enthalpie libre de séparation de phase en fonction de la composition chimique et schémas associés aux mécanismes de décomposition

BY-NC-ND

La caractérisation du verre obtenu après trempe est la façon la plus couramment utilisée pour évaluer la nature et le mécanisme à l'origine de la formation des phases séparées à haute température (en milieu liquide). Elle ne révèle cependant pas le processus complet de décomposition sur l'étendue de la lacune d'immiscibilité. La morphologie des phases séparées peut en outre être dépendante de la vitesse de refroidissement dans les régions centrales des domaines d'immiscibilité où les volumes occupées par les phases sont du même ordre de grandeur.

Par exemple, dans le cas d'une composition M, située entre les points spinodaux (Figure I-11), un processus de nucléation/croissance peut s'opérer lors d'un refroidissement très rapide ou par décomposition spinodale dans le cas d'un refroidissement plus lent. Un aspect cinétique est donc également à considérer dans le cas d'une séparation de phase liquide-liquide (cf CNT pour le processus de nucléation/croissance). Dans le cas d'une démixtion par décomposition spinodale, il faut s'appuyer sur l'approche de Cahn-Hilliard [34] qui introduit un terme complémentaire rattaché à l'énergie de surface dans la fonction d'enthalpie libre de mélange ; la cinétique étant limitée par le mode de diffusion des espèces.

La démixtion est fortement influencée par la structure des verres expliquant son importante manifestation dans les verres silicatés et borosilicatés ayant permise l'établissement de modèles structuraux. On peut citer l'exemple du Vycor [35] qui est un verre borosilicaté développé par la société Corning permettant d'accéder à des formes très particulières (par dissolution successives de phases riches en bore issues d'une démixtion). Enfin, la séparation de phase peut également être influencée par l'ajout d'éléments permettant la diminution ou l'augmentation de l'immiscibilité du mélange. Nous pouvons notamment citer le cas de l'alumine qui a tendance à réduire les domaines d'immiscibilité stable et métastable dans les silicates et borosilicates alcalins et alcalino-terreux [36, 37].

I-1.4. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

Même si la CNT permet une très bonne appréhension des cinétiques de nucléation-croissance dans les cas simples (systèmes à un composant), en pratique, elle n'est pas suffisante pour déterminer les cinétiques pour des verres à plusieurs composants. D'où le développement d'autres théories, très utilisées de nos jours, telle que la théorie

BY-NC-ND

de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [38]. Tout d'abord, une approche globale visant à décrire les mécanismes de transformation fut développée par les équipes d'Avrami et Kolmogorov. Basée sur les travaux de transformations de phases solide-solide initiés par Göler-Sachs [39] et Johnson-Mehl [40], elle fut rapidement adoptée sous le nom de KJMA et traduit la cinétique globale de transformation au cours du temps au sein d'un matériau solide.

I-1.4.1 Expression générale de la fraction cristallisée

Cette méthode permet de mesurer, au cours de la réaction, la fraction volumique transformée à partir des acquis issus de la théorie classique de la nucléation. En outre, elle permet d'exprimer la fraction cristalline, ***y***, en fonction du taux de formation de particules par unité de volume et de temps, autrement dit l'intégrale du taux de nucléation ***I*** **(τ)** ; et le volume de ces particules qui croissent au cours de la transformation, soit l'intégrale du taux de croissance ***u*** **(*t'*)** :

$$y(t) = 1 - exp\left[-g\int_0^t I(\tau)\left(\int_0^{t-\tau} u(t')dt'\right)^m d\tau\right] \qquad \textbf{(I.1.18)}$$

Cette équation introduit également la notion de transformation de phase décrite par une géométrie particulière où ***g*** est un facteur géométrique qui dépend de la forme de la phase précipitée (g = $\frac{4\pi}{3}$ pour une sphère par exemple) et ***m*** est un nombre qui traduit le mécanisme de croissance et de la dimension spatiale du cristal.

Néanmoins, cette équation n'est applicable qu'à une température fixe où le temps est l'unique variable car elle fait intervenir les taux de nucléation et de croissance (fortement dépendants de la température). De plus, ce modèle repose sur l'hypothèse d'une nucléation aléatoire et la formation d'amas sphériques lors de la nucléation-croissance. Or, dans la réalité, la cristallisation de surface est très courante. Une extension du modèle à la cristallisation surfacique a donc été développée par plusieurs chercheurs [41, 42].

BY-NC-ND

I-1.4.2 Cas d'une séparation de phase non isotherme

Afin de pouvoir appliquer l'équation d'Avrami dans des conditions non isothermes, les mécanismes de nucléation et de croissance sont supposés indépendants de la durée du traitement thermique. L'équation se simplifie et nous obtenons :

$$y(t) = 1 - exp[-g\ I\ u^{m} t^{n}] \qquad \textbf{(I.1.19)}$$

avec ***n*** le paramètre d'Avrami et ***m*** la dimension spatiale de croissance. En pratique, l'équation de KJMA est formalisée sous la forme:

$$y(t) = 1 - exp[-k t^{n}] \qquad \textbf{(I.1.20)}$$

avec ***k*** le taux de réaction et ***n*** l'exposant d'Avrami et où le taux de réaction est associé à un coefficient variant de façon arrhénienne avec la température, $k = k_0\ exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, E_a représentant l'énergie d'activation de la transformation globale. En revanche, il faut tenir compte de l'approximation faite sur le comportement arrhénien : *I* et *u* étant deux fonctions comprises dans le taux de réaction, elles sont donc supposées varier également suivant une loi d'Arrhénius, ce qui n'est pas toujours le cas [43].

Tableau I-1 : valeurs de l'exposant d'Avrami et mécanismes de croissance [44]

Géométrie de la phase précipitée cristalline	Nucléation de bulk avec I = constante (nb de nuclei augmentant avec la rampe)		Nucléation de bulk avec N (nb de germes) = constante		Nucléation surfacique	
	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle
3D (sphérule)	m=3, n= 4	m=1,5, n= 2,5	m=3, n= 3	m=1,5, n= 1,5	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5
2D (disque)	m=2, n= 3	m=1, n= 2	m=2, n= 2	m=1, n= 1	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5
1D (aiguille)	m=1, n= 2	m=0,5, n= 1,5	m=1, n= 1	m=0,5, n= 0,5	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5

En outre, l'exposant d'Avrami ***n*** intègre la dépendance temporelle au cours de la nucléation et le type de croissance (Tableau I-1) [44]. Lorsque *n* = *m* +1, le taux de

BY-NC-ND

nucléation est constant alors que, si *n* = *m,* c'est le nombre de germes qui est constant. Cette équation de KJMA ne permet donc pas de décrire très précisément la transformation de phase car elle ne prend pas en compte la cristallisation de surface ou des formes de grains non sphériques ou encore des variations temporelles de la nucléation-croissance. Toutefois, en pratique, elle se révèle très utile car elle donne des informations très proches de la réalité sur le mécanisme et la dimensionnalité des transformations de phases.

I-1.5. Diagramme TTT

Les diagrammes TTT (Température - Temps - Taux de transformation) d'un système sont très utiles car ils donnent accès au temps nécessaire pour atteindre le taux de transformation, autrement dit la fraction cristalline, à une température T (comprise entre T_g et T_f). Ils mettent donc en évidence les domaines de liquide surfondu et cristallin. Théoriquement, il est possible de les modéliser en utilisant la théorie KJMA, si on émet l'hypothèse d'une nucléation homogène donnant lieu à des particules sphériques.

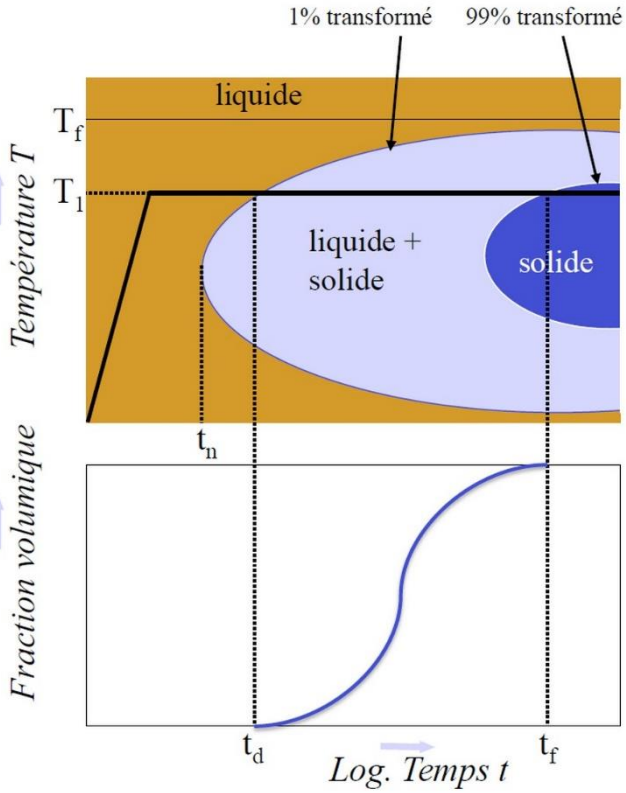


Figure I-12 : Représentation d'un diagramme TTT (*haut*) et variation de la fraction volumique cristalline en fonction du temps pour un traitement thermique à la température T_1 (*bas*)

Ainsi, à l'aide de l'équation d'Avrami (Eq **I.1.20**) il est possible de déterminer, comme illustré par la Figure I-12, le temps et la température nécessaires pour obtenir une fraction volumique correspondant aux prémices de la cristallisation jusqu'à la cristallisation quasi-totale du système. Le "nez" de la courbe représente les prémices de la cristallisation et correspond aux points (T_n, t_n) où la vitesse de cristallisation est maximale.

BY-NC-ND

Toutefois, ces diagrammes sont généralement construits de manière expérimentale, la fraction cristalline étant calculée par analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et les vitesses de transformation de phase, à une température donnée, sont ensuite données par le rapport de la taille des cristaux sur le temps de réaction. De cette façon, nous pouvons remonter aux vitesses de nucléation et de croissance, permettant ainsi le contrôle du nombre et de la taille des cristallites dans la vitrocéramique envisagée. En outre, le tracé de ces diagrammes peut donner des informations précieuses permettant le contrôle de la cristallisation d'un verre mais se limite aux systèmes simples présentant une cristallisation homogène en volume.

I-2. Quelques notions d'optique

I-2.1. Origine de la réponse non-linéaire dans les verres

L'optique non linéaire (ONL) regroupe l'ensemble des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense (du type laser). Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est notamment le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement.

Tant que l'amplitude de l'onde est peu intense, les électrons dans le matériau se déplacent par rapport à leur position d'équilibre de manière harmonique et conduisent donc à l'apparition d'un moment dipolaire microscopique induit $\mu^{(1)}$, qui entre en oscillation à la même fréquence que le champ local appliqué. Ce moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique local $\vec{E}(\omega)$ et à la polarisabilité moléculaire de premier ordre α. Le moment dipolaire résultant est alors la somme des moments dipolaire permanent intrinsèques (si existant) et induit. Enfin, la polarisation macroscopique induite, $\vec{P}$, correspondant à la somme de tous les moments dipolaires induits, reste proportionnelle au champ excitateur $\vec{E}(\omega)$. La densité de polarisation $\vec{P}$ s'exprime alors linéairement en fonction du champ électrique $\vec{E}(\omega)$ et tout ceci demeure dans le cadre de l'optique linéaire.

Si l'amplitude de l'onde lumineuse est suffisamment intense pour produire un champ électrique dont l'ordre de grandeur s'approche de celui assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules (supérieur à 10^6 V.m^{-1}), le

BY-NC-ND

déplacement des électrons autour de leur position d'équilibre devient anharmonique et c'est ce phénomène qui est à l'origine des effets optiques non-linéaires dans les verres.

La polarisation $\vec{P}$ totale du matériau peut s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{P} = \overrightarrow{Po} + \overrightarrow{Pl} + \overrightarrow{Pnl} \qquad \textbf{(I.2.1)}$$

- $\overrightarrow{Po}$ correspond à la polarisation permanente, ou encore appelée polarisation statique, pouvant éventuellement exister sans aucun rayonnement laser
- $\overrightarrow{Pl}$ est la polarisation linéaire
- $\overrightarrow{Pnl}$ est la polarisation non-linéaire

Dans l'approximation d'une réponse purement dipolaire, il est possible de développer cette polarisation en fonction des puissances croissantes du champ électrique $\vec{E}(\omega)$ de l'onde lumineuse (développement de Taylor), la polarisation linéaire s'exprime alors selon la relation suivante :

$$\overrightarrow{Pl} = \varepsilon_0 \, \chi^{(1)} \overrightarrow{E}(\omega) \qquad \textbf{(I.2.2)}$$

- ε_0 est la permittivité du vide
- $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité diélectrique d'ordre 1

La polarisation non linéaire s'exprime comme la somme des polarisations d'ordre n, où n ≥ 2 :

$$\overrightarrow{Pnl} = \varepsilon_0 \left(\frac{1}{2} \chi^{(2)} \overrightarrow{E^2(\omega)} + \frac{1}{6} \chi^{(3)} \overrightarrow{E^3(\omega)} + ...\right) \qquad \textbf{(I.2.3)}$$

Les coefficients $\chi^{(n)}$ représentent les susceptibilités diélectriques d'ordre n : ce sont des tenseurs de rang n+1.

La polarisation totale $\vec{P}$ du matériau s'écrit finalement :

$$\vec{P} = \overrightarrow{Po} + \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \overrightarrow{E(\omega)} + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \overrightarrow{E^2(\omega)} + \frac{1}{6} \chi^{(3)} \overrightarrow{E^3(\omega)} + ...\right] \qquad \textbf{(I.2.4)}$$

- La susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, fait référence à l'optique linéaire.

BY-NC-ND

- La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la non-linéarité quadratique. Aucune polarisation quadratique n'est induite dans les matériaux isotropes optiquement, comme les verres par exemple.

- La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, correspond à la non-linéarité cubique. La polarisation cubique est quant à elle bien présente dans les verres.

I-2.2. Génération de Seconde Harmonique (SHG)

I-2.2.1 Principe

Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons uniquement aux phénomènes d'optique non-linéaire quadratiques, qui concernent la polarisation non linéaire d'ordre deux et qui mettent donc en jeu la susceptibilité non linéaire d'ordre deux, $\chi^{(2)}$. Ce tenseur correspond à un mélange à trois ondes, $\chi^{(2)}(-\omega_3 ; \omega_1, \omega_2)$, qui respecte la règle de conservation de l'énergie : $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Ainsi, on définit la génération de seconde harmonique (SHG) ou encore le doublage de fréquence, comme étant le phénomène d'optique non-linéaire par lequel des photons interagissant avec un matériau non-centrosymétrique sont combinés pour former de nouveaux photons possédant le double de l'énergie initiale (ou le double de la fréquence des photons initiaux) (Figure I-13). Ce phénomène est notamment très utilisé pour convertir la longueur d'onde fondamentale IR de lasers en longueur d'onde du visible.

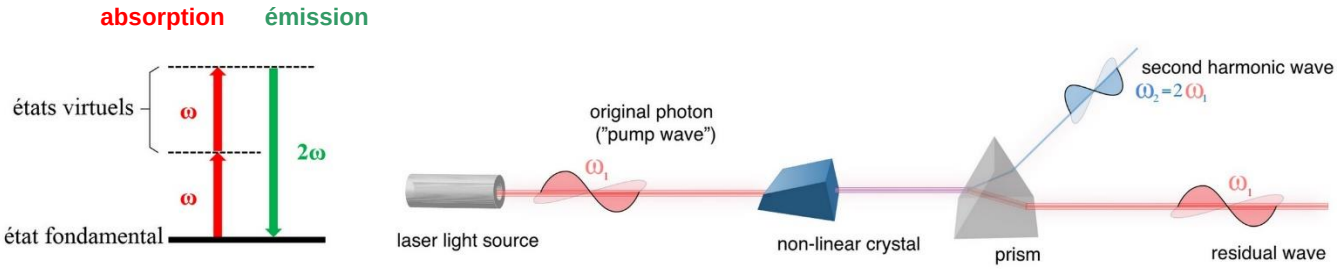


Figure I-13 : Schémas décrivant le phénomène de génération de seconde harmonique

Dans l'approximation dipolaire, et puisque la polarisation et les champs électriques sont des vecteurs polaires, l'opération d'inversion impose que toutes les susceptibilités diélectriques d'ordres pairs s'annulent lorsque le matériau possède un centre d'inversion. En effet, dans un milieu centrosymétrique ($\chi^{(2)} = 0$), comme le verre par exemple, qui est considéré comme un milieu isotrope, le champ électrique et la polarisation changent de signe sous l'action d'un centre d'inversion et ce pour

BY-NC-ND

satisfaire le principe de Neumann (les propriétés physiques doivent rester inchangées par une opération de symétrie du système considéré).

De manière générale, le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3\,;\,\omega_1,\omega_2)$ de rang 3 possède 3^3 = 27 composantes. Cependant, ce nombre peut être fortement réduit en considérant la symétrie du système. Ainsi, dans le cas de la SHG, où les deux fréquences combinées sont identiques, le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ est invariant par permutation de deux indices. Le tenseur se réduit alors à 18 composantes. Une autre simplification intervient lorsque toutes les fréquences ω_i sont très inférieures à la fréquence de résonance ω_0 ; dans ce cas, le tenseur est entièrement indépendant des fréquences optiques et reste invariant par permutation circulaire des indices *i*, *j*, *k*. C'est ce qu'on appelle les relations de symétrie de Kleinman [45]. Le tenseur se réduit alors à 10 composantes. À ce stade, il est commode d'introduire une notation contractée pour le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Les deux derniers indices *j*, *k* sont réduits à un seul (*l*), selon la convention suivante :

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

D'autre part, on utilise souvent la notation : $d_{il} = \frac{1}{2}\,\chi_{il}^{(2)}$. Il s'ensuit l'expression générale de la polarisation non linéaire :

$$\begin{pmatrix} P_x^{\omega_3} \\ P_y^{\omega_3} \\ P_z^{\omega_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^{\omega_1} & E_x^{\omega_2} \\ E_y^{\omega_1} & E_y^{\omega_2} \\ E_z^{\omega_1} & E_z^{\omega_2} \\ E_y^{\omega_1}E_z^{\omega_2} + E_z^{\omega_1}E_y^{\omega_2} \\ E_x^{\omega_1}E_z^{\omega_2} + E_z^{\omega_1}E_x^{\omega_2} \\ E_x^{\omega_1}E_y^{\omega_2} + E_y^{\omega_1}E_x^{\omega_2} \end{pmatrix} \qquad \textbf{(I.2.5)}$$

qui est l'expression à utiliser en pratique pour calculer ce qu'on appelle le coefficient non linéaire effectif d_{eff} donné par la relation scalaire :

BY-NC-ND

$$P^{\omega_3} = d_{eff} E^{\omega_1} E^{\omega_2} \qquad \textbf{(I.2.6)}$$

où d_{eff} s'exprime en fonction des d_{il} pondérés par les facteurs de projection de E^{ω_1} et E^{ω_2} sur les axes principaux du matériau non-centrosymétrique.

I-2.2.2 Propagation des ondes lumineuses dans les matériaux

Afin de pouvoir décrire la propagation des ondes lumineuses dans un milieu non linéaire, l'onde incidente de pulsation ω, ainsi que l'onde harmonique de pulsation 2ω sont considérées planes et monochromatiques. De plus, les variations temporelles des champs électriques de ces deux ondes sont négligées. Ainsi, les expressions des champs correspondants sont :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e}.\hat{E}_{\omega}.e^{i\vec{k}.z} \quad \text{et} \quad \vec{E}(2\omega) = \vec{e}_2.\hat{E}_{2\omega}.e^{i\vec{k_2}.z}$$

$\vec{e}$ et $\vec{e}_2$ étant les vecteurs unitaires, $\vec{k}$ et $\vec{k}_2$ les vecteurs d'ondes et $\hat{E}_{\omega}$ et $\hat{E}_{2\omega}$ les amplitudes des champs électriques correspondants.

Selon les équations de Maxwell, l'équation de propagation d'une onde lumineuse plane s'écrit [46]:

$$\nabla.\nabla.\vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}\,\vec{E}(\omega) + \omega^2\mu_0\vec{P}(\omega) \qquad \textbf{(I.2.7)}$$

En utilisant le développement de la polarisation (Eq **I.2.4**), on obtient alors :

$$\nabla.\nabla.\vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}\,\varepsilon^{(1)}(\omega)\,\vec{E}(\omega) + \omega^2\mu_0\vec{P}^{\mathrm{nl}}(\omega) \qquad \textbf{(I.2.8)}$$

avec $\varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}$. En émettant également l'hypothèse que les ondes se propagent de façon colinéaire dans une direction notée *z*, nous pouvons décrire $\hat{E}(\omega)$ uniquement en fonction de *z*. Cette simplification permet de remplacer $\nabla.\nabla.\vec{E}(\omega)$ par $-\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial z^2}$. Si les variations de l'amplitude $\hat{E}(\omega)$ des champs électriques sont suffisamment faibles sur la distance parcourue alors la dérivée seconde de $\hat{E}(\omega)$ par rapport à z peut être négligée dans l'expression de $-\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial z^2}$. Les équations de propagation des ondes de pulsation ω et 2ω deviennent alors :

BY-NC-ND

$$\frac{\partial \hat{E}_{\omega}}{\partial z} = \frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} \vec{P}_{\omega}^{nl} \, e^{(-ik.z)} \text{ pour la pulsation } \omega \qquad \textbf{(I.2.9)}$$

$$\frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{2k_2} \vec{P}_{2\omega}^{nl} \, e^{(-ik_2.z)} \text{ pour la pulsation } 2\omega \qquad \textbf{(I.2.10)}$$

Étant donnée que la fraction de l'intensité du faisceau excitateur transférée à son harmonique est supposée faible, nous pouvons considérer que $\hat{E}_{\omega}$ est constante et donc que $\frac{\partial \vec{E}_{\omega}}{\partial z} \approx 0$.

À la pulsation 2ω, la polarisation non linéaire s'écrit :

$$\vec{P}^{nl}(2\omega) = \vec{P}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega). \hat{\mathrm{E}}_{\omega}^2 \, e^{(i2kz)} \qquad \textbf{(I.2.11)}$$

La dérivée de l'amplitude du champ électrique oscillant à la fréquence 2ω s'écrit donc :

$$\frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} = \frac{i\,(2\omega)}{2n_{2\omega}c} \times \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \, \hat{\mathrm{E}}_{\omega}^2 \, e^{(i(2k-k_2)z)} \qquad \textbf{(I.2.12)}$$

avec $k_2 = \frac{2\omega}{c} \times n_{2\omega}$. L'intensité de l'onde de seconde harmonique après une distance L au sein d'un milieu non-centrosymétrique s'obtient par intégration de l'équation ci-dessus en appliquant les conditions aux limites $\hat{\mathrm{E}}_{\omega}(z) = \hat{\mathrm{E}}_{\omega}(0)$ et $\hat{\mathrm{E}}_{2\omega}(0) = 0$. L'intensité du faisceau fondamental reste en effet constante suivant z :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2 \left|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega\right|^2}{8\varepsilon_0 c^3 \;\; n_{\omega}^2 \, n_{2\omega}} \, I_{\omega}^2 . L^2 . sinc^2\left(\frac{\Delta k \, . L}{2}\right) \qquad \textbf{(I.2.13)}$$

Donc l'intensité de seconde harmonique est modulée par la différence des modules des deux vecteurs d'ondes, $2\vec{k}$ et $\overrightarrow{k_2}$ supposés colinéaires. On définit alors le désaccord de phase par :

$$\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega} = \frac{2\omega}{c} \, (n_{\omega} - n_{2\omega}) \qquad \textbf{(I.2.14)}$$

et c'est donc ce paramètre qui détermine les conditions d'accord de phase.

BY-NC-ND

I-2.2.3 Accord de phase, quasi-accord de phase et non accord de phase

Outre la nécessité d'une source lumineuse très intense, pour avoir une conversion efficace, il est nécessaire que les faisceaux conservent une relation de phase sur cette même longueur : on parle alors de conditions d'accord de phase. Dans un milieu non linéaire, l'onde incidente induit une oscillation cohérente des dipôles de ce milieu, qui entraîne alors une polarisation diélectrique non linéaire macroscopique oscillant à 2ω.

En fait, l'onde de polarisation (ou onde forcée) ne se propage pas dans l'espace. L'onde de fréquence 2ω et de vecteur d'onde $2\vec{k}$ suit l'onde incidente ω car elle est créée ponctuellement au passage de celle-ci. L'onde de vecteur $\vec{k}_2$ correspond à l'onde libre de seconde harmonique qui se propage à une vitesse $\frac{c}{n_{2\omega}}$ différente de l'onde forcée $\left(\frac{c}{n_\omega}\right)$. Les deux ondes vont donc interférer en tout point z du trajet de l'onde libre.

La condition d'*accord de phase* rigoureuse est réalisée lorsque ces deux ondes sont synchronisées afin d'optimiser le transfert d'énergie vers l'onde de seconde harmonique. Ceci est rendu possible lorsque $\Delta k = \frac{2\omega}{c}(n_\omega - n_{2\omega}) = 0$, c'est à dire lorsque $n_\omega = n_{2\omega}$ et en supposant également que les vecteurs d'ondes soient colinéaires. Ces conditions sont réalisables pour des cristaux biréfringents dont les indices de réfraction dépendent des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux (on parle d'accord de phase par biréfringence).

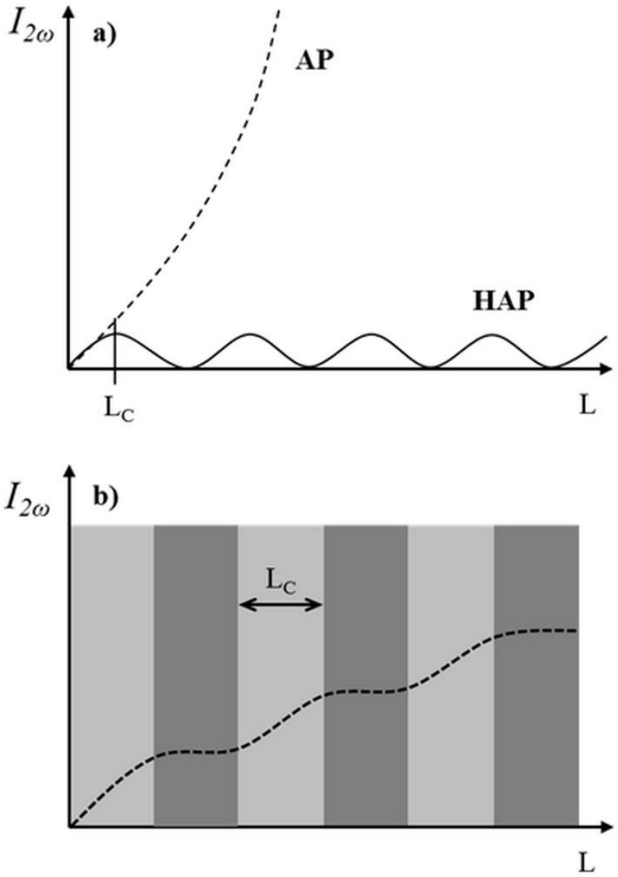


Figure I-14 : Représentation schématique de l'intensité de SHG en fonction de la longueur L du matériau pour un accord de phase (AP) et hors accord de phase (HAP) (**a**) et pour un quasi-accord de phase (**b**)

BY-NC-ND

Cependant, dans les milieux dispersifs, transparents sur toute la plage d'énergie $\omega \rightarrow 2\omega$, comme les verres, les indices de réfraction sont différents. En général, $n_\omega < n_{2\omega}$ et l'accord de phase n'est pas vérifié. Du fait des interférences, l'amplitude $I_{2\omega}$ oscille lors de sa propagation. La longueur de cohérence, qui correspond à l'accumulation d'un déphasage de π entre la polarisation non linéaire (onde forcée) et l'onde harmonique libre, peut alors être définie comme : $L_C = \left|\frac{\pi}{\Delta k}\right|$. L'intensité de l'harmonique $I_{2\omega}$ est donc construite sur une longueur de cohérence L_C puis détruite sur la longueur L_C suivante et ainsi de suite (Figure I-14-a). Ainsi, en faisant varier L (longueur du trajet optique), les franges d'interférences sont observables, à condition que L >> L_C. Pour remédier à ce problème de désaccord de phase et d'interférences destructives, une solution a été trouvée par Armstrong et al. [47]. Elle consiste en une alternance de zones « linéaires » et « non linéaires » imposées d'épaisseur égale à la longueur de cohérence, permettant ainsi de réaliser un *quasi accord de phase* en faisant abstraction des interférences destructives (Figure I-14–b).

Ainsi, sous des conditions correctement optimisées, il est possible d'obtenir jusqu'à plus de 80 % d'efficacité de conversion en focalisant un faisceau laser intense dans un cristal non-centrosymétrique tel que $LiNbO_3$, $KNbO_3$ ou $KTiOPO_4$, etc. Ce quasi-accord de phase est obtenu grâce à un traitement de poling périodique (en utilisant un fort champ électrique). Par exemple, pour maximiser la SHG à partir de photons de longueur d'onde égale à 1060nm, un cristal de PPLN ($LiNbO_3$ polé périodiquement) est polarisé tous les 6,6 µm [48]. De plus, on peut ajuster la période pour s'adapter à n'importe quelle longueur d'onde d'irradiation.

Cependant, la fabrication de ce type de matériaux pour des applications en optique non linéaire est difficile et onéreuse, d'où l'intérêt des matériaux vitreux peu coûteux et faciles à mettre en forme mais nécessitant une transformation car, comme nous l'avons préalablement expliqué, intrinsèquement, les verres ne génèrent aucun doublage en fréquence.

I-2.2.4 Génération de Seconde Harmonique dans les verres

Pour briser la centrosymétrie des verres, il existe deux voies bien distinctes. On distingue ainsi les techniques dites de "poling" et l'élaboration de vitrocéramiques.

BY-NC-ND

a) Le poling thermique

L'obtention d'un signal de SHG dans un verre polarisé thermiquement a été découverte par Myers [49] en 1991 grâce à l'application d'un champ électrique et en chauffant en dessous de T_g. Il est admis que l'énergie thermique permet la diffusion des charges tandis que le champ électrique permet de faire migrer ces charges. L'origine de la polarisation illustrée par la Figure I-15 résulte de deux mécanismes : la migration de charges et la réorientation des dipôles électriques.

Migration de charges

Le poling induit ainsi une migration d'ions mobiles vers la cathode (des cations légers tels que Na^+) afin d'écranter le champ électrique appliqué pendant le poling. Cela entraine la formation d'une zone de déplétion chargée négativement, créée sur une région étroite (quelques µm) en dessous de la surface anodique et orientée perpendiculairement à celle-ci selon l'axe z. Cette zone est à l'origine d'un champ E_{dc} et l'isotropie du verre est alors rompue grâce à ce champ électrostatique E_{dc} : une susceptibilité d'ordre deux effective, notée $\chi^{(2)}_{eff}$, s'établit via un couplage entre la susceptibilité de troisième ordre $\chi^{(3)}$ et le champ électrostatique interne E_{dc}, selon la relation :

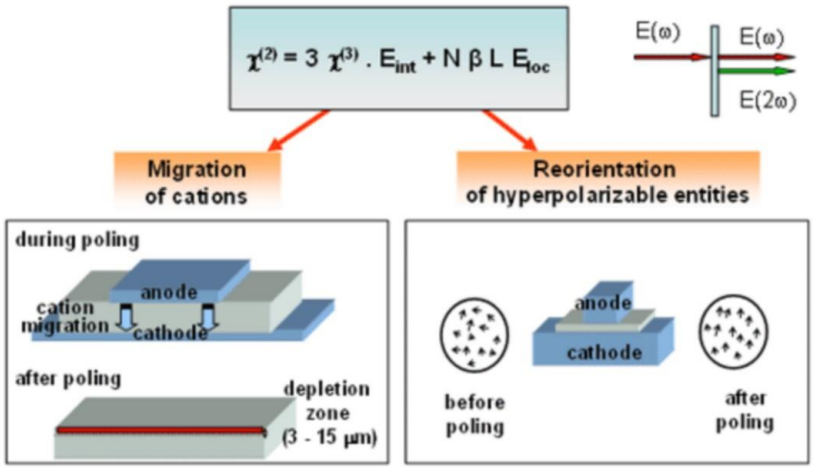


Figure I-15 : Origine de la non linéarité d'ordre deux dans les verres polés thermiquement

$$\chi^{(2)}_{eff} = 3\,\chi^{(3)} \times E_{dc} \qquad \textbf{(I.2.15)}$$

Depuis les premiers travaux de Myers, de nombreuses recherches sont venues étayer ce mécanisme de migration de charges, avec des valeurs de $\chi^{(2)}$ pouvant atteindre 1,5 $pm.V^{-1}$ pour des verres tellurites [50]. Dans le cas des verres de chalcogénures, on trouve même des valeurs allant jusqu'à 9 $pm.V^{-1}$ pour des verres du système Ge-Sb-Cd-S [51].

BY-NC-ND

Réorientation de dipôles électriques

Le second mécanisme fut proposé par Mükherjee [52]. Il est basé sur l'hypothèse d'une réorientation directionnelle d'entités hyper-polarisables sous l'effet du champ électrique local E_{loc} (champ électrique appliqué pendant le traitement de poling). Cette réorientation va répondre à une statistique de Boltzmann et si μ est le moment dipolaire et β l'hyperpolarisabilité, on obtient alors :

$$\chi^{(2)} \propto \frac{N\,\beta\,\mu\,E_{loc}}{5\,\varepsilon_0\,k_B\,T} \qquad \textbf{(I.2.16)}$$

avec N la densité volumique de dipôles et ε_0 la permitivité du vide. En tenant compte des deux phénomènes, on arrive alors à l'expression de la susceptibilité d'ordre deux totale suivante :

$$\chi^{(2)} = 3\,\chi^{(3)} \times E_{dc} + \frac{N\,\beta\,\mu\,E_{loc}}{5\,\varepsilon_0\,k_B\,T} \qquad \textbf{(I.2.17)}$$

b) Le poling optique

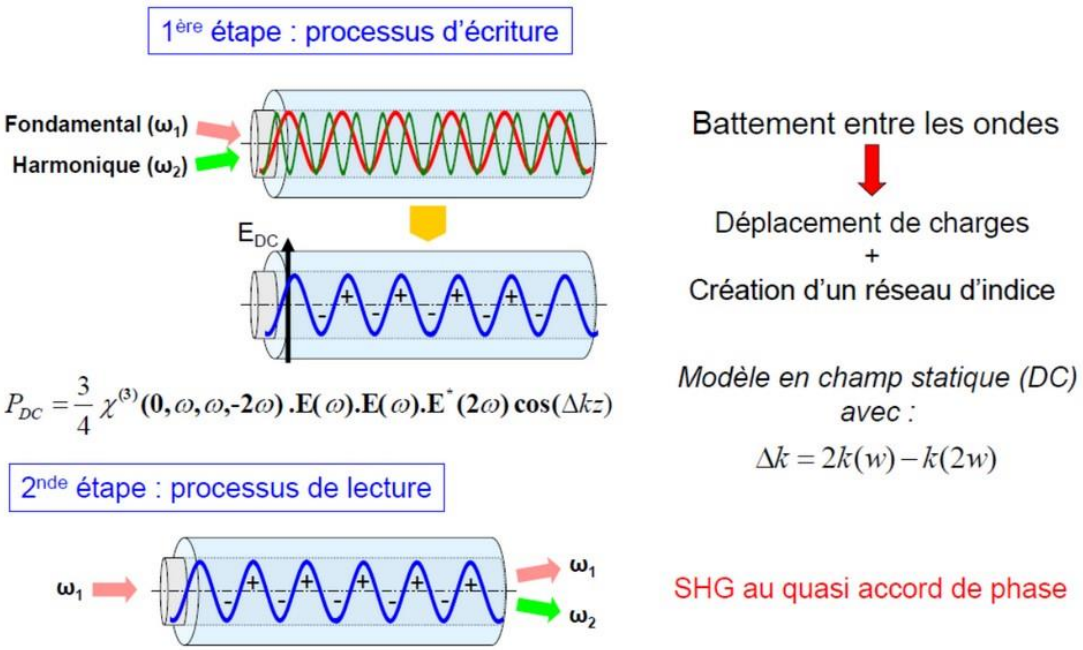


Figure I-16 : Principe du poling optique [53]

Dans le cas du poling optique, le verre est polarisé par irradiation sous des faisceaux laser intenses colinéaires de photons de fréquences ω et 2ω : c'est ce qu'on appelle

BY-NC-ND

l'étape d'écriture. Le principe du poling optique est illustré en Figure I-16 [53] et repose sur le fait que le battement entre les deux ondes ω et 2ω crée un déplacement de charges ainsi qu'un réseau d'indice et conduit finalement à l'auto-organisation d'un champ électrique statique E_{dc}. La SHG se déroule donc ici au quasi-accord de phase et elle mesurée lors de l'étape dite de lecture où l'on détecte les photons de fréquence 2ω généré lors d'une nouvelle irradiation par des photons de fréquence fondamentale ω uniquement.

Les premières observations furent faites en 1986 par l'irradiation dans l'infra-rouge d'une fibre de silice [54]. Dans le cas des verres tellurites, on peut notamment citer les travaux effectués au sein du SPCTS par Vrillet et al. sur les binaires TeO_2-Tl_2O et TeO_2-ZnO [55] ou par Soulis et al. sur les verres TeO_2-Tl_2O-ZnO [56]. Les effets sont toutefois très faibles (de l'ordre de 10^{-3} pm/V) mais l'intérêt de cette technique de poling réside surtout dans la possibilité de contrôler spatialement la non-linéarité induite et d'obtenir cette dernière répartie dans tout le volume du matériau et non plus seulement sur quelques µm sous la surface de l'anode.

c) Intérêt des vitrocéramiques par rapport au poling

La technique de poling permet de rompre l'isotropie d'un verre mais elle comporte des limites, à savoir que la polarisation est soit cantonnée dans l'espace et sur quelques µm et ne s'étend donc pas jusqu'au cœur du matériau ; soit répartie dans tout le volume mais demeure faible. Par ailleurs, la polarisation n'est pas toujours permanente et il n'est donc pas rare que le verre se dépolarise partiellement avec le temps à cause de phénomènes de réactivité de surface par exemple. De plus, les forts champs électriques nécessaires dans le cas du poling thermique (de l'ordre de plusieurs kV) peuvent éventuellement conduire à l'endommagement du verre.

C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons décidé d'adopter la deuxième voie qui consiste en l'élaboration de vitrocéramiques transparentes, contenant des cristaux non centrosymétriques permettant de générer le doublage de fréquence et ce, de façon bien plus efficace que les verres polés, notamment grâce à la cristallisation de phases ayant une forte non-linéarité d'ordre 2 telles que $LiNbO_3$ [57]. Toutefois, cette voie est délicate car elle impose notamment des tailles critiques ainsi qu'une répartition homogène des cristaux dans la matrice vitreuse pour conserver la transparence du

BY-NC-ND

verre de base et avoir une réponse à caractère volumique et non surfacique comme dans le cas du poling thermique.

I-2.2.5 État de l'art sur les vitrocéramiques destinées à la non-linéarité optique d'ordre deux

Les vitrocéramiques pour des applications en optique non-linéaire d'ordre deux, et tout particulièrement pour la SHG, présentent un intérêt important depuis déjà plusieurs décennies. On trouve ainsi dans la littérature un nombre considérable de travaux et nous distinguerons ceux qui concernent les systèmes à base d'oxyde de tellure des autres. On constate néanmoins qu'une phase ferroélectrique est quasi-systématiquement recherchée. En effet, les cristaux ferroélectriques, qui possèdent une polarisation électrique à l'échelle macroscopique, se distinguent par d'exceptionnelles propriétés électro-optiques, piézoélectriques, etc. mais surtout, par essence, tous les matériaux ferroélectriques sont non-centrosymétriques et sont donc parfaitement adaptés pour induire de la SHG.

a) Vitrocéramiques destinées à la non-linéarité d'ordre deux sans TeO_2

Ainsi, la précipitation du niobate de lithium, qui possède une valeur de $\chi^{(2)}$ très forte (valeur de d_{33} = 34,40 pm.V^{-1} mesurée sur monocristal [58]), a été étudiée dans de nombreuses matrices silicatées [57, 59], mais aussi dans les phosphates [60], les borates [61]. Cependant, les mesures montrent que cette phase cristalline précipitée dans une matrice vitreuse perd de son efficacité de doublage de fréquence par rapport au cristal pur. En effet, citons, par exemple, les travaux de Ding et al. [59] sur la matrice vitreuse $x$$K_2O$-(35-$x$)$Li_2O-30Nb_2O_5-35SiO_2$. Ils obtiennent une cristallisation surfacique texturée de $LiNbO_3$ sur une épaisseur de 1,30 µm ; l'axe *c* des cristallites étant orienté perpendiculairement à la surface. La valeur de susceptibilité mesurée est : $\chi^{(2)}$= 12,8 pm/V (soit d_{33} = 6,40 pm.V^{-1}), valeur environ 5 fois inférieure à celle du cristal.

La cristallisation étudiée par Hu et al. [62] dans un verre de composition 60$LiNbO_3$-5Al_2O_3-35SiO_2 découle d'un mécanisme classique de nucléation/croissance suivi d'une étape de mûrissement donnant lieu à une cristallisation de surface et en volume. Toutefois, dans le cas des systèmes $LiNbO_3$-SiO_2 avec un taux de SiO_2 compris entre 30 et 40% molaire [63], et de $LiNbO_3$-Al_2O_3-SiO_2 [64], la cristallisation peut également se produire suite à une séparation de phase donnant lieu à des gouttelettes de 50 à

BY-NC-ND

300 nm d'une phase enrichie en niobate de lithium dispersées en volume dans une phase plus riche en silice. Des cristaux de tailles inférieures à 10 nm donnant un signal de SHG dans un verre du système $LiNbO_3$-SiO_2 ont également pu être obtenus par Sigaev et al. [65]. La cristallisation est à la fois surfacique et volumique. La couche cristalline formée en surface mesure environ 20µm d'épaisseur, avec l'axe *c* des cristallites orienté perpendiculairement à la surface. Dans le volume, les cristallites sont dispersés de manière aléatoire et ont des tailles inférieures à 10 nm mais sont tout de même capables de produire un signal de SHG. La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux n'est cependant pas évaluée de façon quantitative.

De nombreuses autres phases cristallines, à base de niobates ont également été étudiées et montrent une forte tendance à la précipitation dans tout le volume comme le montrent les travaux menés sur la cristallisation de $KNbO_3$ dans une matrice vitreuse à base de silice, avec des particules de l'ordre de 5 à 20 nm réparties dans le bulk [66]. Cependant, la cristallisation de cette phase n'est pas unique : les phases cristallines $KNbSi_2O_7$ et $K_3Nb_3OSi_2O_7$ apparaissent simultanément. Le mécanisme met en œuvre une séparation de phase suivie d'un processus de croissance. Sigaev et al. [66] ont mesuré une efficacité de SHG qui augmente dans un premier temps en fonction de la température du traitement thermique jusqu'à T_g, puis diminue consécutivement à une augmentation de l'opacité. Dans le cas de l'élaboration de vitrocéramiques avec cristallisation en volume, on trouve dans la littérature encore de nombreuses autres phases non centrosymétriques qui ont été étudiées telles que Bi_2WO_6 [67], $Bi_4Ti_3O_{12}$ [68], etc.

b) Vitrocéramiques destinées à la non-linéarité d'ordre deux à base de TeO_2

Le cas d'une cristallisation surfacique est cependant beaucoup plus courant car elle est de toute façon toujours observée dans les verres soumis à un traitement de cristallisation. À ce jour, malheureusement, tous les systèmes vitreux à base de TeO_2 destinés à l'étude des propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux souffrent de cette cristallisation surfacique du fait d'une nucléation fortement hétérogène. Les premières vitrocéramiques transparentes à base d'oxyde de tellure avec des propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux ont vu le jour grâce aux recherches menées par des équipes japonaises, notamment sur le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 dans le but d'obtenir la phase cristallisée $LiNbO_3$ [69]. Faisant face à une cristallisation de surface, ils se sont

BY-NC-ND

rapidement tournés vers une technique de dispersion de cristaux de $LiNbO_3$ lors de l'étape de fusion [9], de manière à incorporer des cristaux de façon homogène dans le verre mais sans jamais évoquer les propriétés de SHG. Des travaux menés par Shioya et al. sur le système TeO_2-Nb_2O_5-K_2O ont clairement démontré une SHG effective par des cristaux de $KNbO_3$ présents en surface [70]. La cristallisation et les propriétés optiques non linéaires de $BaTiO_3$ dans le système vitreux TeO_2-BaO-TiO_2 ont également été étudiées [71, 72]. Narazaki et al. [72] ont ainsi obtenu une valeur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux de $\chi^{(2)}$ = 3,65 pm.V^{-1} pour une couche cristallisée en surface de 3,64 µm. 0

Dans le cas particulier des systèmes très riches en tellure, les phases non-centrosymétriques TeO_2-γ et TeO_2-α peuvent également être obtenues. La phase TeO_2-γ est toutefois bien plus intéressante que la phase TeO_2-α car elle permet d'engendrer un signal de SHG 20 fois plus intense, ce qui représente un signal 70 fois supérieur à celui du quartz [73]. Néanmoins, cela reste extrêmement faible comparé à la réponse de $LiNbO_3$ (qui est 600 fois supérieure), expliquant ainsi les rares travaux concernant l'élaboration de vitrocéramiques avec cristallisation de la phase TeO_2-γ. De plus, cette cristallisation est également limitée en surface, comme le montre les travaux initiés par Carine Labrugnas dans le système TeO_2-WO_3 [74]. Ainsi, le second chapitre de cette thèse s'inscrira dans la continuité de ces travaux afin d'obtenir la phase TeO_2-γ répartie dans tout le volume du matériau.

Puisque dans les verres tellurites la cristallisation demeure essentiellement de nature surfacique et donc limite fortement la fraction cristalline et potentiellement l'intensité de la SHG, notre stratégie sera donc d'employer des techniques non conventionnelles de cristallisation afin d'obtenir des cristaux non-centrosymétriques localisés si possible dans tout le volume du matériau.

I-2.3. Grands principes de la diélectricité et de la ferroélectricité

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique (c'est-à-dire sur de grandes distances). On compte parmi ces milieux les verres, certaines céramiques et de nombreux polymères. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, des déplacements de charge à l'échelle locale (autrement dit sur de courtes distances) sont néanmoins possibles (les charges demeurent néanmoins dans la sphère

BY-NC-ND

d'attraction des noyaux). L'application d'un champ électrique se traduit en effet par l'apparition d'une polarisation qui est reliée à la susceptibilité électrique du milieu (cf partie **I-2.1**).

On recense ainsi :

- la polarisation électronique, due à une oscillation du barycentre des charges électroniques par rapport au noyau sous l'influence du champ électrique. Du fait de la faible masse des électrons, ces oscillations ont lieu à des fréquences très élevées, supérieures à 10^{14}–10^{16} Hz (correspondant à des longueurs d'onde comprise entre 3 et 0,03 µm). L'effet de la polarisation électronique est présent dans tous les matériaux diélectriques, sans exception. Dans le domaine optique (qui est celui nous intéressant), seuls ces effets de polarisation électronique jouent un rôle.

- la polarisation ionique (ou atomique), créée lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. L'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences inférieures aux fréquences optiques. Typiquement, cette polarisabilité sera effective pour des fréquences de l'ordre de 10^{13} Hz (λ = 30 µm), c'est-à-dire dans le domaine de l'infrarouge. Les phénomènes associés seront bien caractérisés par la spectroscopie vibrationnelle.

- la polarisation dipolaire (ou d'orientation ou polarisation de Debye), qui concerne les systèmes (cristaux, molécules) possédant des entités ayant un moment dipolaire permanent. Ce type de polarisation s'observe dans le domaine des ondes radio.

- la polarisation interfaciale, due à l'accumulation de charges libres aux interfaces entre des milieux différents. Ce phénomène pourra s'avérer important dans les systèmes présentant une forte densité d'interfaces. Il sera observé à encore plus basse fréquence.

Chaque type de polarisation apparaît donc dans un domaine de fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un champ de fréquence variable $f = \omega/2\pi$ est appliqué, la polarisation du matériau varie avec celui-ci. Quand la fréquence croît, le nombre de mécanismes participant à la polarisation dynamique du matériau diminue, les types de polarisations de fréquence plus faible ne pouvant plus s'établir. Pour rappel, dans le domaine

BY-NC-ND

linéaire, la polarisation P est proportionnelle au champ appliqué E (eq **I.2.2**). Ainsi, pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'un verre où la polarisation statique P_0 est nulle) l'équation devient :

$$P = \varepsilon E = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \qquad \textbf{(I.2.18)}$$

La permittivité diélectrique ε décrit la réponse du matériau donné à un champ électrique. Elle est liée aux divers mécanismes de polarisabilité évoqués plus haut. Elle traduit aussi la sensibilité d'un matériau soumis à un champ électrique. Enfin, cette dernière équation montre que la seule manière d'induire une polarisation électrique dans un matériau diélectrique est d'appliquer un champ électrique. Si l'on cesse l'application du champ électrique, la polarisation revient à zéro.

Il existe différentes classes de matériaux capables d'être polarisés par l'application d'une contrainte externe tels que les matériaux pyroélectriques ou piézoélectriques capables respectivement de générer une charge électrique suite à une variation de température ou l'application d'une contrainte mécanique. Par ailleurs, les matériaux ferroélectriques possèdent des moments dipolaires permanents, dont l'orientation peut être retournée par l'action du champ électrique.

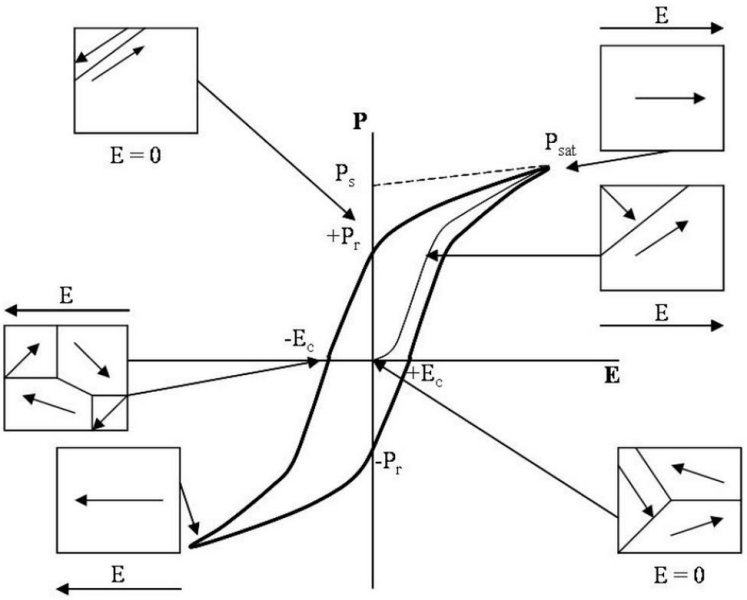


Figure I-17 : cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique caractéristique d'un matériau ferroélectrique

Pour observer cette propriété, la structure cristalline du matériau considéré doit impérativement être non-centrosymétrique. Contrairement aux matériaux diélectriques, la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué n'est plus linéaire. Elle suit en général une courbe sigmoïde pour atteindre un état de saturation qui correspond à la valeur de la polarisation spontanée, P_s. À l'annulation du champ électrique appliqué, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation

BY-NC-ND

rémanente, P_r. Le champ électrique qui permet d'annuler la polarisation est qualifié de champ coercitif, E_c. En faisant varier l'intensité et le sens du champ électrique appliqué, la polarisation peut être renversée et décrit alors un cycle d'hystérésis, caractéristique d'un comportement ferroélectrique (Figure I-17).

A l'état ferroélectrique, les régions homogènes présentant la même orientation du vecteur de polarisation électrique sont appelées domaines ferroélectriques. Équivalents en énergie en l'absence de champ électrique, ces domaines sont séparés par une barrière énergétique qui se traduit physiquement par des parois. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau polycristallin, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés (analogie avec le ferromagnétisme). Le matériau finit alors par se polariser (Figure I-18). Au-dessus d'une température critique T_C, appelée température de Curie, la polarisation spontanée disparaît: le matériau devient paraélectrique.

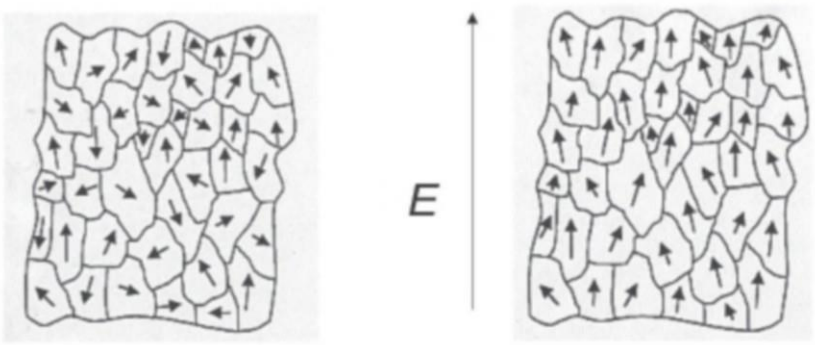


Figure I-18 : Orientation des domaines ferroélectriques avec (droite) et sans (gauche) l'application d'un champ électrique

En outre, c'est à partir des années 1950, grâce à la découverte des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite ABO_3 (tels que $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, etc.) que la compréhension de cette propriété fit un bon majeur. La simplicité de ces structures a ainsi permis le développement des théories expliquant la ferroélectricité, et a ouvert la voie à l'utilisation industrielle des matériaux ferroélectriques dont les propriétés sont aujourd'hui mises à profit dans une grande variété de contextes (notamment dans les circuits électroniques, sous forme miniaturisée et intégrée).

BY-NC-ND

I-2.4. Luminescence des ions de terres rares et applications dans les vitrocéramiques

I-2.4.1 Origine de la luminescence des ions de terres rares

Avant l'avènement du laser dans les années 1960, les terres rares étaient considérées comme une curiosité scientifique de par la place spéciale qu'elles occupent dans le tableau de Mendeleïev. Depuis cette date et jusqu'en 1988, l'intérêt des terres rares a été dominé par le développement de lasers mettant principalement en jeu l'ion néodyme trivalent (Nd^{3+}). Plus particulièrement, les lasers Nd:YAG ont montré leur utilité dans de nombreuses applications dans les laboratoires de physique, soit en régime continu, soit en impulsions brèves pour la génération d'harmoniques ou l'optique non linéaire. On trouve aussi des applications couvrant les domaines de la télémétrie, les soudures, le perçage, la médecine, etc.

Ces ions de terres rares luminescents, associés au confinement optique procuré par les fibres optiques, ont permis le développement d'amplificateurs optiques basés surtout sur l'erbium (Er^{3+}), très utilisé dès 1992 dans les télécommunications optiques à grandes distances du fait de son émission aux alentours de 1,53-1,55 µm (qui fait partie des longueurs d'ondes Telecom) ; cette famille de matériau porte le nom d'EDFA (Erbium-doped Fiber Amplifiers) [75].

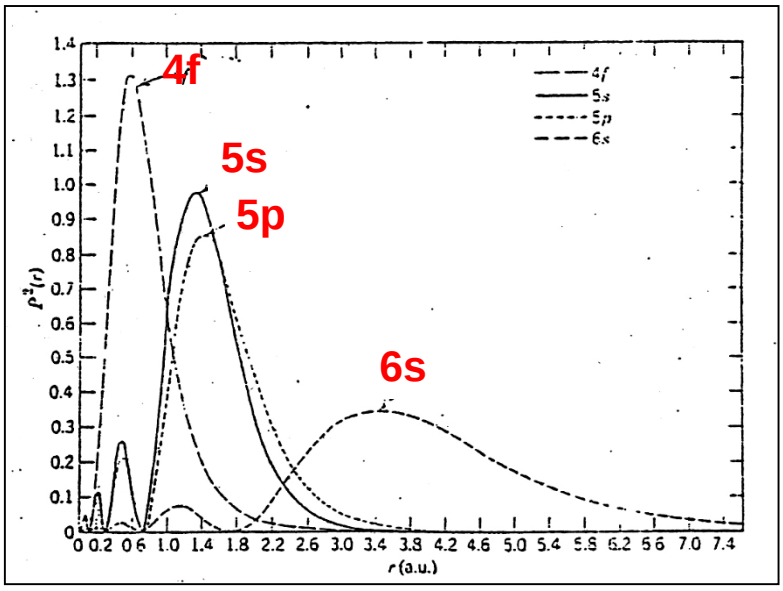


Figure I-19 : Probabilité de présence des orbitales atomiques en fonction de la distance par rapport au noyau

La spécificité des terres rares est liée à l'écrantage des orbitales 4f par les orbitales 5p et 6s (Figure I-19) qui permet à leurs ions, généralement trivalents, d'avoir un comportement particulier, quasi atomique, même lorsqu'ils sont insérés dans une matrice solide en tant que dopants. La qualité de la matrice hôte, contrairement au cas des autres ions luminescents (notamment les

BY-NC-ND

métaux de transition) dans un solide a une influence modérée (ou secondaire) sur les propriétés optiques. Ces ions sont ainsi moins sensibles au désordre, même au désordre structural inhérent au verre. Cela laisse prévoir une fiabilité intrinsèque des dispositifs en ce qui concerne les propriétés d'émission de ces ions. De même que les niveaux d'énergie sont peu sensibles au désordre statique (défauts permanents des cristaux), ils sont aussi peu sensibles aux vibrations des atomes voisins. Il en résulte que les couplages électron-phonon sont faibles et donc que les transitions électroniques (d'absorption et d'émission) seront peu élargies à température ambiante, et que les transitions non radiatives seront défavorisées au profit des transitions radiatives, entraînant des rendements quantiques élevés.

D'une manière générale, les niveaux d'énergie sont décrits par les termes spectroscopiques propres à la configuration électronique de l'ion. Les effets combinés du couplage spin-orbite (contribution principale), puis du champ cristallin (contribution secondaire) conduisent à une levée de dégénérescence de ces niveaux d'énergie et les transitions entre ces termes spectroscopiques sont régies par les règles de Laporte. Les niveaux d'énergie des différents ions de terres rares trivalents sont alors donnés par le diagramme de Dieke (Figure I-20) [76]. Bien que les valeurs données aient été déterminées pour les ions terres rares dans une matrice particulière (LaF_3), du fait de la faible influence du champ cristallin au site de l'ion, ces valeurs sont utilisées pour toute autre matrice hôte.

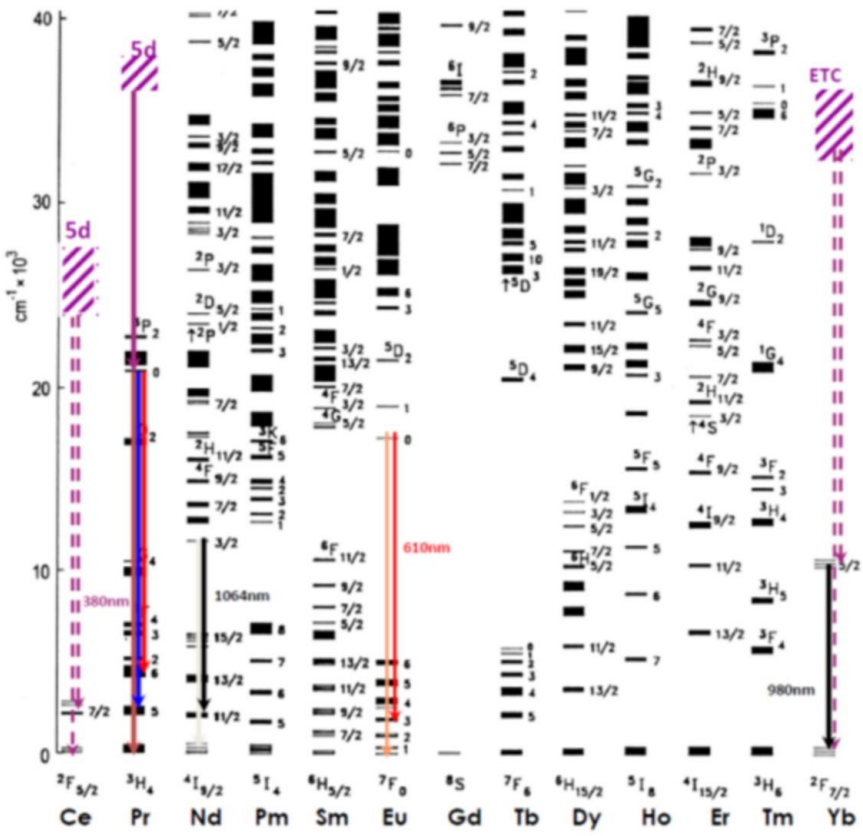


Figure I-20 : Niveaux d'énergies des lanthanides dans LaF_3 [76]

Les transitions entre ces niveaux peuvent être radiatives, c'est-à-dire avec émission de

BY-NC-ND

photons, ou non radiatives, c'est-à-dire sans émission de photons mais avec émission de phonons ou de vibrations localisées, soit encore de type vibronique avec émission partielle de photons et de phonons. Les émissions radiatives sont de type dipolaires électrique et magnétique. Les transitions des ions terres rares trivalents habituellement mis en jeu dans les émissions qui nous occupent, ont lieu à l'intérieur de la configuration 4*f*, c'est-à-dire entre états de même parité. De ce fait, elles sont interdites au premier ordre pour une émission dipolaire électrique. Néanmoins, les règles de sélection sont levées par mélange de parité avec les configurations de parité opposée ; cas fréquent rencontré lors de l'étude de l'émission des ions terres rares au sein des matrices vitreuses. La théorie qui permet d'estimer les probabilités de transitions radiatives pour les ions terres rares, ainsi que les temps de vie des différents états excités, correspond finalement à la théorie de Judd-Ofelt [77].

I-2.4.2 Applications dans les verres et les vitrocéramiques

Dans les verres, les ions de terres rares entrent généralement dans la structure vitreuse en tant que modificateurs. Ils se trouvent donc distribués dans des sites de symétrie et de force de champ cristallin différents. Ainsi, les spectres optiques sont plus larges que dans les cristaux ; ils reflètent directement une image de la distribution aléatoire des sites où se logent les terres rares. Cette distribution leur donne un élargissement inhomogène qui peut atteindre typiquement 20 à 500 cm^{-1}, soit approximativement trois ordres de grandeur de plus que dans les cristaux (lié à de légers défauts de sites, d'où des valeurs de 0,03 à 0,3 cm^{-1}).

Les matrices cristallines présentent l'avantage de posséder un nombre de sites réduit, ce qui donne des transitions plus étroites ; généralement aussi les cristaux ont des fréquences de vibration inférieures à la plupart de celles des groupes formateurs de verres qui excèdent souvent les 1000 cm^{-1} (verres silicatés). Les rendements quantiques sont donc souvent plus élevés dans les cristaux que dans les verres. Afin de garder les avantages des matrices cristallines sans être confronté aux difficultés de leur préparation, de plus en plus de travaux sont réalisés sur l'élaboration de vitrocéramiques dans lesquelles les ions de terres rares seraient insérés dans les microcristaux.

BY-NC-ND

Des travaux ont ainsi été menés sur l'élaboration de vitrocéramiques avec précipitation de microcristaux fluorés à faible énergie de phonon (~ 360 cm^{-1}) ou, dans des verres d'oxydes à énergie de phonon légèrement plus élevée tels que les tellurites (750 cm^{-1}), voire les germanates (900 cm^{-1}). L'environnement local des ions terres rares correspond alors à celui des cristaux et non plus à celui de la matrice vitreuse initiale. Ainsi, les rendements de conversion quantique obtenus sont équivalents aux meilleures matrices cristallines connues.

a) Luminescence des ions de terres rares dans les verres et les vitrocéramiques autres que les tellurites

Depuis les prémices de l'élaboration de vitrocéramiques luminescentes, les systèmes les plus étudiés ont toujours été les verres silicatés [78, 79, 80] notamment du fait qu'ils étaient pratiquement les seuls matériaux vitreux que l'homme savait produire il y a encore un siècle. De plus, la maîtrise de la fabrication de verres à base de silice remontent à plus de 1500 ans, ils constituent donc encore la grande majorité des verres produits aujourd'hui. Néanmoins, ils présentent des énergies de phonons assez importantes. Depuis quelques années, nous avons donc pu observer l'apparition d'études sur la luminescence des ions de terres rares dans des matrices à faibles énergies de phonon telles que les chalcogénures et les oxyfluorures. Les verres de chalcogénures, grâce à leur très basse énergie de phonon (~ 350 cm^{-1}), sont de très bons candidats pour des applications dans le domaine de l'IR (ils présentent néanmoins des intérêts limités dans le domaine du visible sauf pour les compositions basées sur les sulfures). On trouve ainsi des travaux montrant l'obtention de vitrocéramiques dans les systèmes vitreux Ga_2S_3-GeS_2-Sb_2S_3-CsCl et Ga_2S_3-GeS_2-CsCl dopées par des ions Er^{3+}et Nd^{3+} [81, 82] ; l'incorporation des ions de terres rares dans les cristallites ayant été démontrée par l'observation de bandes d'absorption et d'émission structurées en comparaison à celles observées pour le verre de base. De plus, l'intensité de la luminescence mesurée pour les vitrocéramiques est supérieure à celle observée pour le verre de départ, selon les conditions de traitements thermiques.

En ce qui concerne les oxyfluorures, on distingue deux grandes familles : les systèmes à base d'aluminosilicates et les systèmes à base de germanates. Dans les aluminosilicates, des phases cristallines de type fluorine MF_2 [83] ou à symétrie

BY-NC-ND

hexagonale telle que LaF_3 [84] ont été décrites en fonction des composés fluorés insérés. Dans les germanates, on trouve surtout dans la littérature l'étude du système GeO_2-PbO-PbF_2, dopé Er^{3+} par exemple, décrit par Mortier et al. en 1999, avec l'obtention de vitrocéramiques ultra-transparentes [85]. Ces études montrent une incorporation plus ou moins importante des ions de terres rares dans des nanocristallites de type β–PbF_2 conduisant à une augmentation de la durée de vie de différents états excités et/ou une réduction concomitante de la largeur des raies d'absorption et d'émission par rapport au verre.

b) Luminescence des ions de terres rares dans les verres et les vitrocéramiques tellurites

Enfin, bien que les verres tellurites dopés par des ions de terres rares aient été intensivement étudiés [86, 87, 88], du fait que ces verres disposent d'un très large domaine de transparence optique, de faibles énergies de phonon (650-800 cm^{-1}) et d'importantes solubilités en ions de terres rares, peu de travaux sur des vitrocéramiques luminescentes basées sur cette famille de verres ont été relatés dans la littérature. On peut expliquer ce phénomène par la proportion considérable de systèmes tellurites qui cristallisent essentiellement en surface. On trouve néanmoins certains travaux tels que ceux publiés par Hirano et al. [89] avec une intensité d'émission en up-conversion de l'ion Er^{3+} dans une vitrocéramique élaborée à partir du système vitreux K_2O-Nb_2O_5-TeO_2 environ vingt fois supérieure à celle mesurée pour le verre de départ (Figure I-21), suggérant que l'énergie de phonon de la vitrocéramique nanocristalline est plus faible que celle du verre de base. Cette hypothèse a pu être confirmée et une différence d'énergie de phonon de 48 cm^{-1} existe entre le verre et la vitrocéramique.

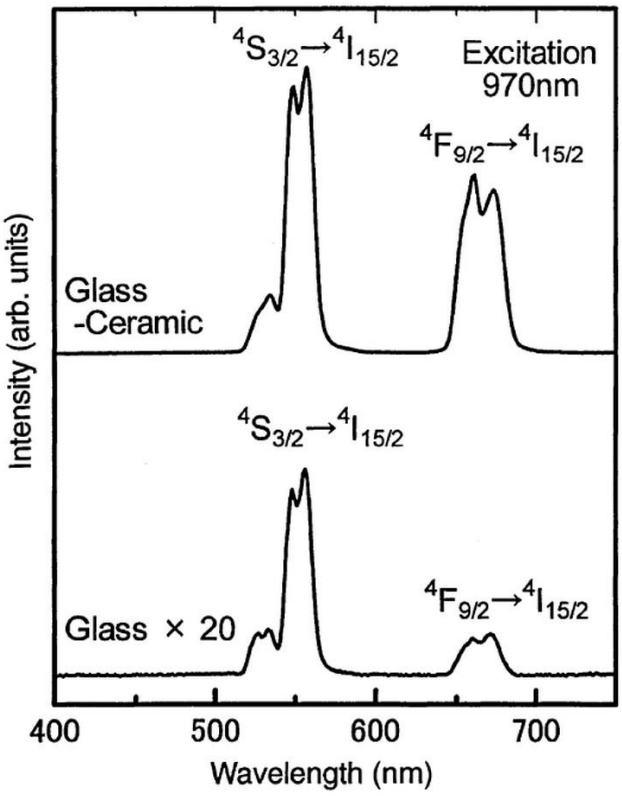


Figure I-21 : Spectres d'émission de fluorescence d'un verre et d'une vitrocéramique obtenus à partir du système 70 TeO_2-15 Nb_2O_5-15 K_2O-1 Er_2O_3 [89]

BY-NC-ND

En outre, la différence d'intensité et le changement d'allure des spectres traduisent le changement d'environnement local de la terre rare et donc son incorporation au sein des cristaux.

I-3. Propriétés structurales des composés tellurites et description de la structure des phases cristallines TeO_2-α et TeO_2-γ

L'analyse de la littérature traitant des caractéristiques structurales des composés tellurites révèle que l'ensemble de ces composés est décrit par l'agencement d'unités structurales bien définies. Dans ces composés, les entités TeO_4 caractéristiques de la paratellurite (TeO_2-α) se transforment en entités TeO_3 lors d'ajout d'oxydes modificateurs (Figure I-22), en passant par des étapes intermédiaires (entités TeO_{3+1}, présentant une liaison Te-O anormalement longue).

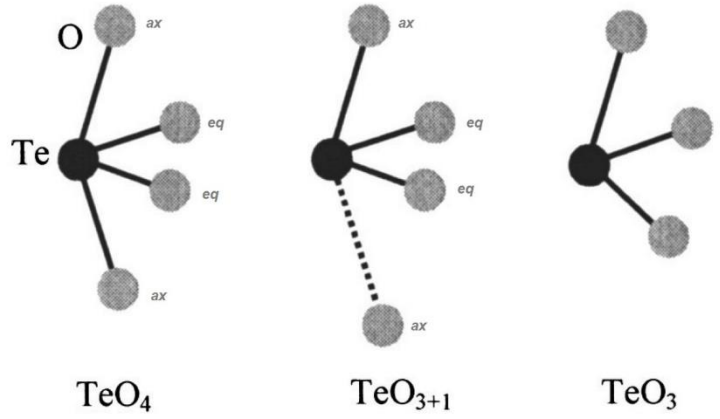


Figure I-22 : Les différents environnements possibles autour de l'atome de tellure dans les matériaux à base de TeO_2

Il existe quatre variétés cristallisées de dioxyde de tellure (α [90], β [91], γ [92] et δ [93]). A l'état naturel, le dioxyde de tellure existe sous la forme polymorphique β, possédant le groupe d'espace *Pbca*. Celle-ci se transforme de façon irréversible en phase paratellurite (TeO_2-α) à 600°C et constitue la phase stable dans les conditions de température et pression ordinaires. Les deux dernières phases γ et δ sont métastables et ont été mises en évidence au sein même du laboratoire. Lors de la cristallisation du verre 85 TeO_2 - 15 WO_3, qui sera étudiée au chapitre II, la cristallisation des phases TeO_2-γ et TeO_2-α peut être rencontrée. Nous effectuerons donc de brefs rappels sur la structure de ces deux phases.

I-3.1. TeO_2-α

Ce composé cristallise dans une symétrie quadratique avec le groupe d'espace $P4_12_12$. Les paramètres de mailles sont les suivants : a = 4,808 Å, c = 7,612 Å. Dans cette structure, illustrée par la Figure I-23, les atomes de tellure sont considérés comme

BY-NC-ND

les centres de bipyramides à base triangulaire (ou disphénoides) TeO_4E avec deux atomes d'oxygène en position dite équatoriale et deux atomes d'oxygène en position dite axiale situés de part et d'autre du plan équatorial. Le doublet électronique libre $5s^2$ du tellure E (non représenté) occupe le troisième sommet équatorial. La bipyramide triangulaire est donc formée de deux liaisons équatoriales plus courtes (1,878 Å) et deux liaisons axiales plus longues (2,122 Å). Les angles des liaisons O_{eq} – Te – O_{eq} (100°) et O_{ax} – Te – O_{ax} (160°) sont quant à eux inférieurs à ceux d'une bipyramide régulière. Ceux-ci ont normalement une valeur de 120° pour O_{eq} – Te – O_{eq} et 180° pour O_{ax} – Te – O_{ax}. Cette déformation angulaire provient de l'existence du doublet électronique E. Ce sont les polyèdres TeO_4E, qui, reliés entre eux par leurs sommets, forment le réseau tridimensionnel.

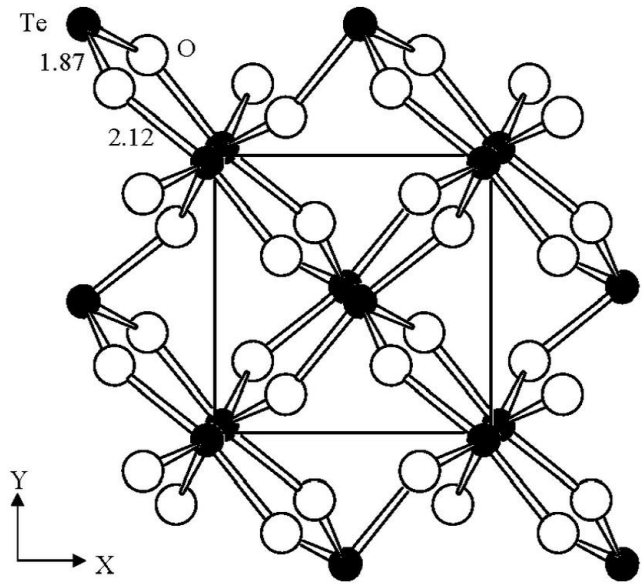


Figure I-23 : Projection dans le plan x0y de la structure du composé TeO_2-α [90]

I-3.2. TeO_2- γ

La phase TeO_2-γ cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace $P2_12_12_1$. Les paramètres de maille de cette structure sont les suivants : *a* = 4,898 Å, *b* = 8,576 Å et *c* = 4,351 Å. L'environnement du tellure est toujours un disphénoïde, très déformé, dans lequel les quatre distances Te-O sont très

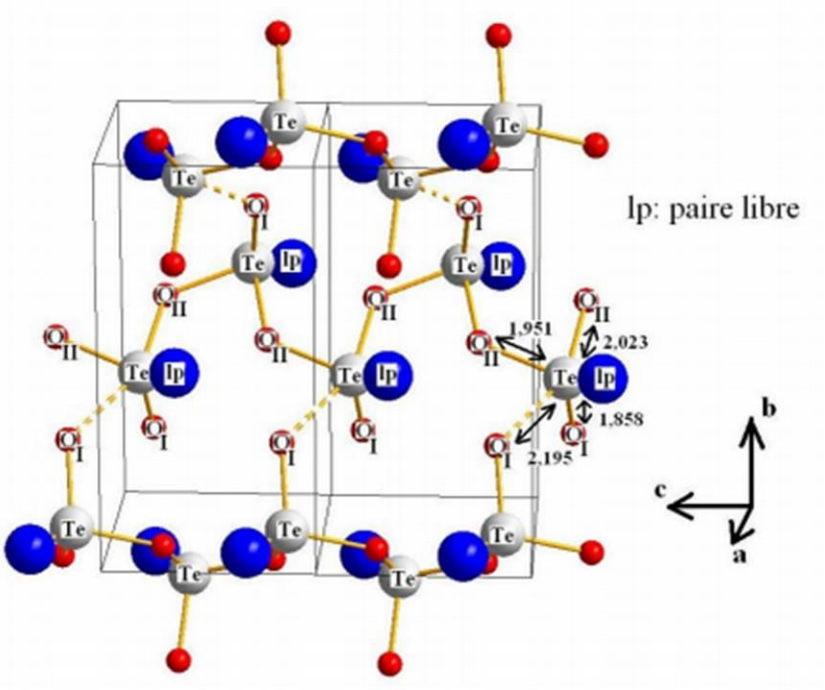


Figure I-24 : Représentation de la structure de la phase TeO_2-γ [92]

BY-NC-ND

différentes (1,86, 1,94, 2,02 et 2,20 Å). Ce polyèdre correspond à la bipyramide trigonale déformée $TeO_{3+1}E$, puisqu'une des deux liaisons axiales ($Te - O(1)^1$) = 2,20 Å) est nettement plus longue que l'autre ($Te - O(2)^1$) = 2,02 Å). Le troisième sommet équatorial est alors occupé par le doublet électronique E. Les entités $TeO_{3+1}E$ liées par leurs sommets forment le réseau tridimensionnel visualisé sur la Figure I-24. Ces entités $TeO_{3+1}E$ liées par leurs sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies qui s'étirent le long de l'axe c. Cette orientation particulière des paires électroniques libres suivant l'axe *c* est d'ailleurs l'une des raisons des propriétés d'hyperpolarisabilité intéressantes de la phase TeO_2-γ pour des applications en optique non-linéaire et notamment pour ses propriétés de SHG non négligeables (cf. paragraphe **I-2.2.5)**.

I-3.3. Propriétés vibrationnelles de ces phases

Les recherches en spectroscopie vibrationnelle (principalement par spectroscopie Raman) menées au SPCTS depuis plusieurs années sur ces phases ont clairement montré que les propriétés vibrationnelles des réseaux des tellurites révèlent un comportement quasi-moléculaire des entités TeO_2 jusqu'à la présence de l'ion ortho-tellurite $[TeO_3]^{2-}$ se produisant lors d'ajouts d'oxydes modificateurs (Na_2O, Li_2O, etc.) ou d'oxydes intermédiaires (WO_3, Nb_2O_5, etc.), en passant par des entités intermédiaires plus complexes. Ainsi, la Figure I-25 présente les spectres de diffusion Raman mesurés de 300 à 1200 cm^{-1} pour un verre contenant 15 mol% d'oxyde intermédiaire (en l'occurrence WO_3, ce verre sera notamment étudié au cours du chapitre II) ainsi que pour les phases cristallisées TeO_2-α et TeO_2-γ.

Le spectre Raman de TeO_2-α **(2)** possède plusieurs bandes caractéristiques des liaisons composants sa structure. La bande la plus intense est située vers 650 cm^{-1}, elle correspond aux vibrations de type « stretching » incluant les liaisons $Te–O_{eq}$ et $Te–O_{ax}$ des ponts asymétriques $Te_{eq} – O – Te_{ax}$ et des entités TeO_4. Une autre bande notable se situe à 393 cm^{-1}, elle est reliée aux mouvements symétriques d'élongation des liaisons Te–O des ponts asymétriques. Le reste des bandes de plus faible intensité résultent des déformations O – Te – O de la molécule TeO_2 et des vibrations des ponts.

A l'inverse de TeO_2-α, TeO_2-γ **(3)** est constituée de deux types de ponts certains symétriques et d'autres non. Ainsi, les deux bandes à 421 et 611 cm^{-1} sont reliées aux ponts symétriques, la plus basse aux élongations symétriques et la plus haute aux

BY-NC-ND

élongations asymétriques. La bande à 683 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations des deux liaisons courtes (équatoriales) du polyèdre de tellure. Enfin, la bande à 812 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation antisymétrique des ponts symétriques et asymétriques.

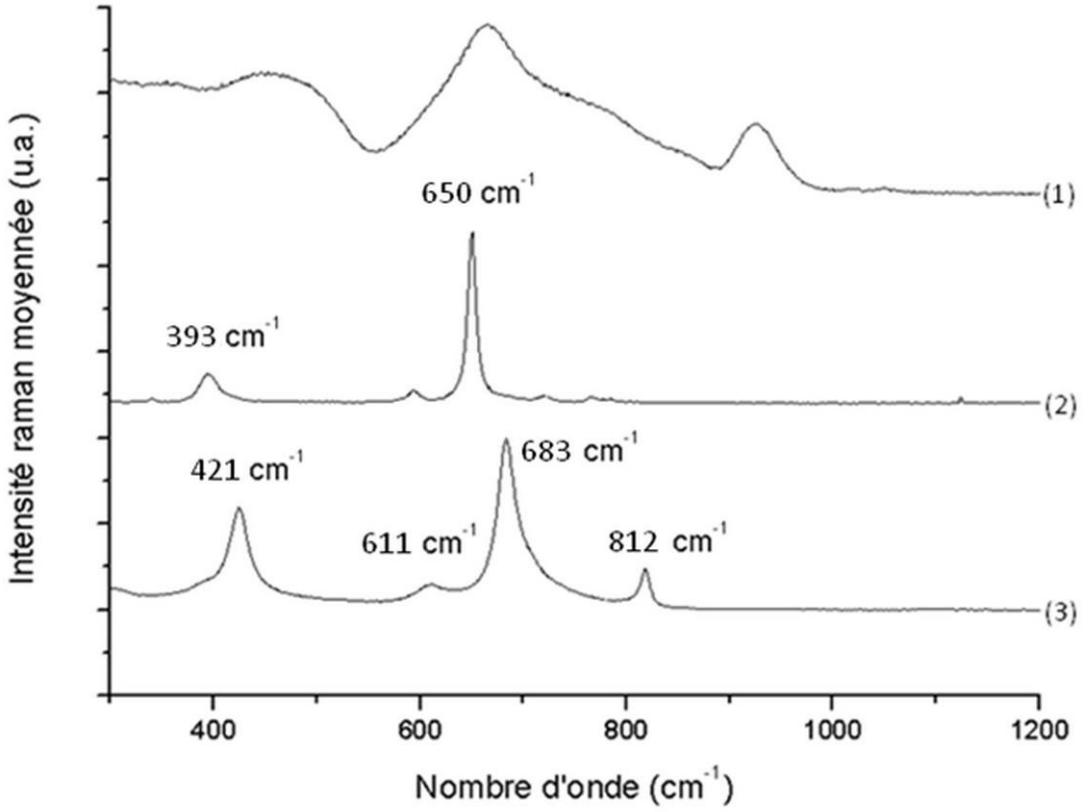


Figure I-25 : Spectre Raman du système vitreux 85 TeO_2 - 15WO_3 (**1**), de la phase TeO_2-α (**2**) et de la phase TeO_2-γ (**3**)

Le spectre Raman du verre 85 TeO_2 - 15 WO_3 **(1)** est composé de trois bandes, une bande intense et large occupant l'intervalle 600-800 cm^{-1} (correspondant en réalité à quatre contributions), une autre bande large vers 450 cm^{-1} et une dernière bande moins intense et plus fine située à 930 cm^{-1}. Les cinq premières bandes sont caractéristiques de TeO_2 vitreux et on retrouve les vibrations des ponts symétriques X- O-X avec X = Te, W (450 cm^{-1}), des vibrations d'élongation des liaisons Te-O dans les unités TeO_3 + la vibration des ponts symétriques Te-O-Te (615 cm^{-1}), des vibrations d'élongation des liaisons Te-O dans les unités TeO_4 et TeO_3 (650 cm^{-1}), l'élongation des liaisons Te-O dans les unités TeO_3 + l'élongation des liaisons W-O dans les unités WO_6 (720 cm^{-1}) et l'élongation des liaisons Te-O courtes (790 cm^{-1}). La dernière bande à 930 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons W-O dans les unités

BY-NC-ND

WO_4 et elle constitue la signature propre à l'oxyde intermédiaire lorsque celui-ci est présent en suffisamment grande quantité.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre II. Élaboration de verres et vitrocéramiques transparents par frittage flash de poudres de verre

Afin de synthétiser une vitrocéramique transparente ayant des propriétés optiques non linéaires remarquables, les verres tellurites sont bien plus attractifs que les silicates classiquement utilisés dans les fibres optiques actuelles. En effet, ils ont des indices de réfraction linéaires et non linéaires parmi les plus élevés, une excellente transmission optique dans le domaine du visible et du proche infra-rouge (0,4→7 µm) et comptent parmi les verres ayant les plus fortes susceptibilités diélectriques d'ordre 3, $\chi^{(3)}$.

Tableau II-1 : Etendue du domaine vitreux du système TeO_2-WO_3 selon différents auteurs

Auteurs	Limites domaine vitreux (% moles de WO_3)
Stanworth et al. [94]	12-29
Imaoka et al. [95]	5-35
Yakhkind et al. [96]	11-33
Vogel et al. [97]	8.5-44
Dimitriev et al. [98]	5-45
Ford et al. [99]	17-27
Safonov et al. [100]	10-30 ou 10-45
Shaltout et al. [101]	5-50
Sekiya et al. [102]	0-30
Kosuge et al. [103]	10-35

De plus, les verres issus du système TeO_2-WO_3 disposent d'une importante solubilité en ions terres rares et de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rend également intéressants pour des applications lasers. Toutefois, ils souffrent d'une nucléation fortement hétérogène qui conduit à une cristallisation de surface, d'où la nécessité de trouver des techniques de cristallisation innovantes. Le frittage flash de poudre de verre pourrait ainsi constituer une voie permettant d'obtenir la cristallisation en volume d'une phase non-centrosymétrique, capable de générer un doublage de fréquence.

II-1. État de l'art du système TeO_2-WO_3

Comme dans tout système vitreux, les limites du domaine vitrifiable dépendent énormément des conditions expérimentales, et tout particulièrement de la quantité de matière à vitrifier et de la vitesse de trempe ; nous trouvons donc des différences

BY-NC-ND

notables selon les auteurs (Tableau II-1). D'importants travaux sur les propriétés optiques et l'étude de la cristallisation par voie classique de ce système ont déjà été rapportés par S. Blanchandin [104] et C. Labrugnas [105]. Ainsi, il en ressort que les verres obtenus sont tous transparents, homogènes et de couleur jaune. Cette couleur s'accentue et vire au vert pâle avec la teneur en tungstène croissante. La masse volumique augmente logiquement de 5,84 (10% mol) à 6,09 g.cm^{-3} (30% mol) avec la teneur croissante en WO_3. Quant à l'indice de réfraction linéaire, n, il varie sensiblement sur l'étendue du domaine vitreux autour de 2,2 (à 1064 nm). Les évolutions des températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_c) en fonction de la composition sont données à la Figure II-1. La différence $|T_g-T_c|$, caractéristique de la stabilité thermique d'un verre, augmente régulièrement avec la teneur en oxyde de tungstène pour des compositions riches en oxyde de tellure, puis reste pratiquement constante avec le taux croissant en WO_3 pour des compositions supérieures à 35 mol% en WO_3. Globalement, les verres du système TeO_2 – WO_3 présentent une forte stabilité thermique ; l'écart $|T_g-T_c|$ pouvant atteindre plus de 100°C pour une teneur en oxyde de tungstène supérieure à 20 mol%.

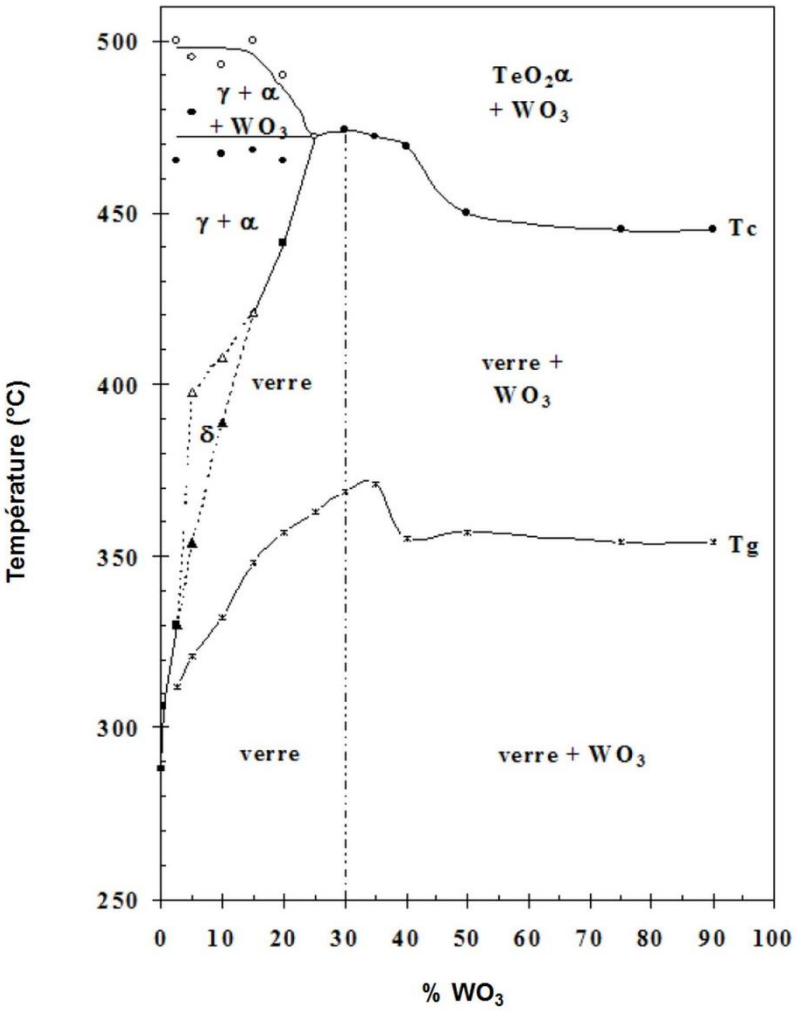


Figure II-1 : Évolution des valeurs de T_g et T_c des verres du système TeO_2-WO_3 en fonction de la teneur en WO_3

BY-NC-ND

La composition qui a retenu notre attention est 85 TeO_2 - 15 WO_3. D'après S. Blanchandin [104], ce verre possède un indice de réfraction linéaire de 2,2 (à 1064 nm), une densité de 5,84 g/cm^3 et un $\chi^{(3)} \approx 350x10^{-23}$ m^2/V^2 (à 800 nm). L'écart $|T_g-T_c|$ est de 75°C, ce qui en fait un verre ayant une bonne stabilité thermique. Enfin, le principal intérêt de cette composition réside dans le fait que l'on puisse cristalliser les phases TeO_2-γ et TeO_2–α, toutes deux non-centrosymétriques et donc susceptibles d'engendrer de la SHG.

Tableau II-2 : Résultats préliminaires de dévitrification classique du système 84,15 TeO_2 - 14,85 WO_3 - 2 $SbO_{1,5}$ [105]

	Traitements thermiques			Observations visuelles / au microscope optique des pastilles recristallisées
	Nom de l'échantillon	Température (°C)	Temps (h)	
Un seul palier	TT1	360°C	160 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5-10 µm), répartition homogène
	TT2	370°C	72 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5µm)
	TT3	380°C	10 h	Transparence réduite, léger fluage / Grande quantité de cristallites en surface (~ 1-5µm), répartition homogène
	TT4	400°C	10 h	Opaque, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation totale
	TT5	440°C	5 h	Opaque, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation totale
Deux paliers	TT6	345°C 355°C	120 h 120 h	Transparente, intacte / Pas de cristallisation visible
	TT7	345°C 355°C	1 h 360 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5µm), répartition homogène
	TT8	350°C 380°C	24 h 5 h	Transparente, léger fluage / Grande quantité de cristallites en surface de forme et de taille variables (<1µm - ~ 1µm)
	TT9	345°C 390°C	24 h 15 h	Opacité partielle, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation presque totale
	TT10	345°C 400°C	24 h 1 h	Transparence réduite, fluage, nombreuses fissures / Cristallites dispersées en surface (<1µm)

BY-NC-ND

Le Tableau II-2 résume les résultats de la cristallisation classique de ce verre entrepris lors de la thèse de C. Lasbrugnas. Ainsi, plusieurs remarques ressortent de ces expériences ; pour l'ensemble des vitrocéramiques, la cristallisation se fait essentiellement en surface, sur une dizaine de micromètres de profondeur. De plus, un phénomène de fluage et une réduction de la transparence sont observés dans le cadre de traitement à haute température (>380°C).

D'autres travaux existent également sur les cinétiques de cristallisation des verres de ce système. Ainsi, Çelikbilek et al. [106] ont déterminé que, pour la composition 85 TeO_2 - 15 WO_3, l'énergie d'activation du premier phénomène exothermique, qui correspond à la cristallisation quasi-simultanée de TeO_2-γ et TeO_2–α, est d'environ 288,1kJ/mol. Des observations MEB (Figure II-2) et un coefficient d'Avrami calculé proche de 1 confirment qu'il s'agit d'une nucléation surfacique avec la formation constante de cristaux en forme d'aiguille.

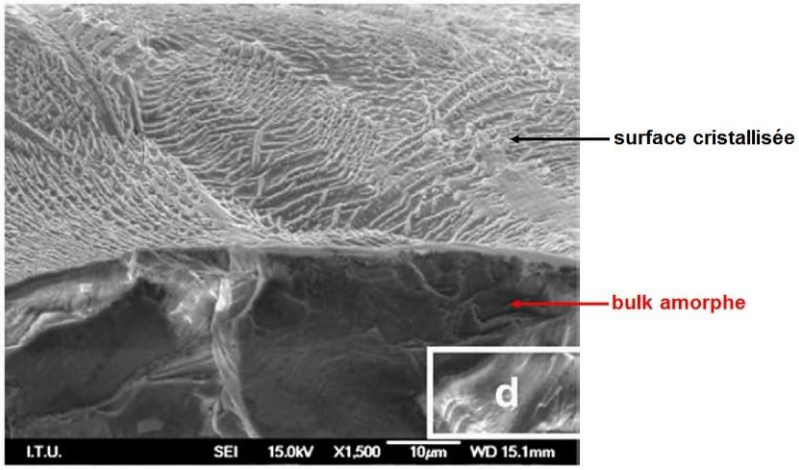


Figure II-2 : Image MEB réalisée sur une coupe transversale d'une vitrocéramique de composition 85 TeO_2 -15 WO_3 montrant une cristallisation de surface [106]

II-2. Cristallisation non-conventionnelle : frittage-cristallisation par Spark Plasma Sintering (SPS)

La cristallisation classique d'un tel système ne permettant qu'une cristallisation de surface, nous avons opté pour une technique de frittage de poudre de verre afin d'obtenir une vitrocéramique transparente avec une cristallisation se produisant dans le cœur du matériau. En effet, réduire le verre sous forme pulvérulente permet de créer une quantité très importante de surface réactive. Il est ainsi escompté obtenir une cristallisation répartie dans tout le volume du matériau : en fait, il s'agit toujours rigoureusement d'une cristallisation de surface mais comme les grains de poudre de verre sont présents dans tout le volume, les cristaux se formeront dans tout le volume. Ainsi, en adaptant les temps et température de palier, nous rechercherons

BY-NC-ND

préférentiellement la cristallisation submicronique de TeO_2 γ étant donné que l'intensité de SHG de TeO_2 γ est environ 20 fois plus élevée que celle de la phase TeO_2 α [107].

II-2.1 Description et intérêt du SPS

Le SPS, acronyme de Spark Plasma Sintering, est une technique moderne de frittage grâce à laquelle il est possible de consolider « très rapidement » quasiment tous types de poudres (métalliques, céramiques, verres…). Depuis 1990, les recherches sur le procédé SPS, ou sur les matériaux en utilisant cette technique, témoignent d'un fort intérêt de la communauté de la science des matériaux, ce qui se manifeste par l'augmentation du nombre d'articles publiés chaque année. Cet intérêt est principalement lié à l'essor grandissant des matériaux nanostructurés. Cette technique permet d'accélérer les cinétiques de frittage et d'obtenir ainsi des densifications proches de 100% en conservant des grains de tailles nanométriques, donc en évitant de dégrader les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, catalytiques et chimiques particulières qui peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de poudres nanométriques. Le procédé SPS fait également face aux nouveaux challenges des industriels, comme la réalisation d'assemblages de matériaux, la réalisation de matériaux à gradients ou multifonctionnels, ainsi que la synthèse de matériaux pendant le frittage [108, 109, 110].

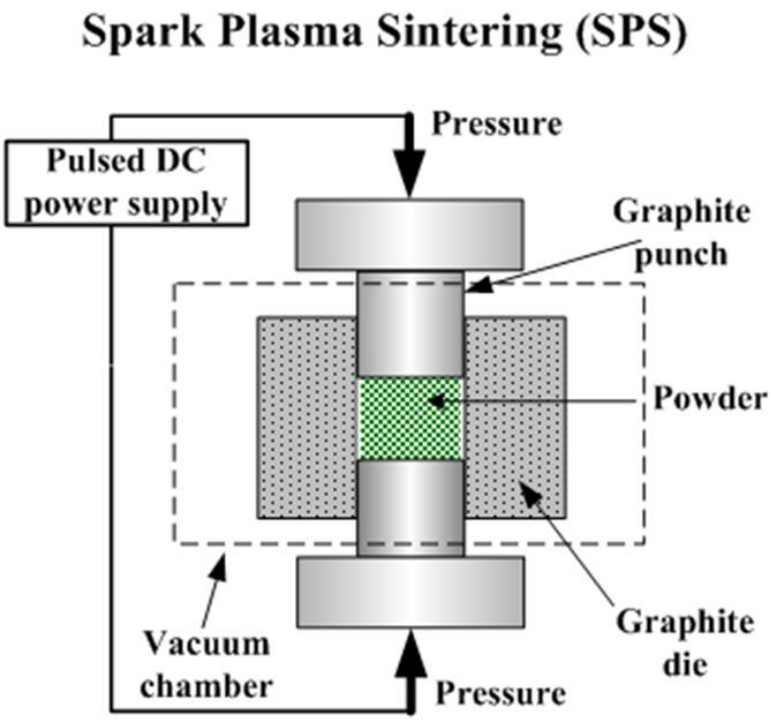


Figure II-3 : Représentation schématique de l'appareillage de frittage SPS

BY-NC-ND

Le SPS est un procédé de frittage dérivé du pressage à chaud uniaxial. La principale différence par rapport aux presses à chaud traditionnelles réside dans le fait que le SPS s'effectue sans résistance chauffante ni isolation thermique de l'enceinte. À la place, les poinçons de la presse sont équipés d'une alimentation permettant de développer de forts courants électriques faisant office d'électrodes envoyant ainsi le courant, sous forme de pulses ultra-rapides de quelques ms, directement à travers le moule et la poudre qu'il contient, ce qui se traduit par des vitesses de chauffe très importantes et caractéristiques du SPS (Figure II-3). Cette disposition permet d'obtenir un échauffement homogène du moule et de la poudre qu'il contient par effet Joule, issu du passage du courant à travers la matrice ou l'échantillon lui-même, selon sa conductivité électrique [111].

On dit que le SPS fonctionne en mode de contrôle par la température, car l'intensité du courant est adaptée en fonction de la demande en énergie du dispositif (matrice + échantillon) pour atteindre la température de consigne. Ainsi, même pour des vitesses de chauffe très élevées (jusqu'à plusieurs centaines de degrés par minute), on obtient des gradients de température relativement faibles, contrairement au frittage traditionnel qui se heurte à des limites à cause de gradients de température parfois importants et des vitesses de chauffe comparativement faibles. Ces dernières entraînent à leur tour des temps de maintien plus longs lors de l'homogénéisation (pourtant souvent incomplète) ultérieure. La Figure II-4 illustre la supériorité de ce procédé à travers la faible différence entre la température interne (T_i) et la température de surface (T_s) de l'élément pendant le

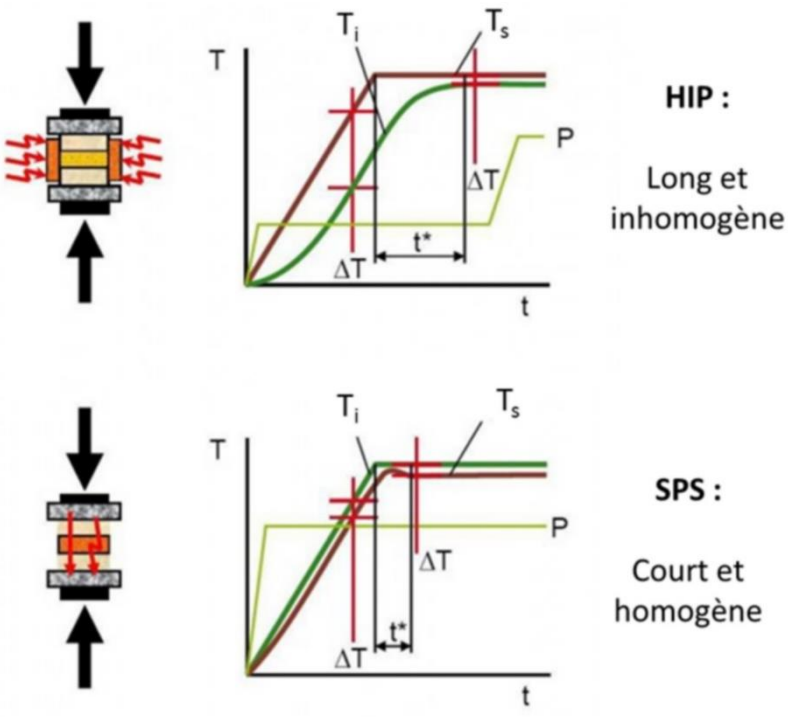


Figure II-4 : Évolution de la température interne et de la température en surface dans le cas du frittage flash (SPS) et du pressage à chaud (HIP)

BY-NC-ND

frittage. Un des autres avantages est que la puissance thermique est non seulement répartie de manière homogène à l'échelle macroscopique mais également transmise, à l'échelle microscopique, exactement aux points pour lesquels l'énergie est nécessaire au processus de frittage, à savoir les points de contact entre les particules de poudre.

Pour expliquer l'influence du champ/courant électrique lors du frittage par SPS, plusieurs phénomènes ont été envisagés. Le plus connu est la production d'arcs électriques ou des décharges de plasma entre les grains. Dans cette approche, il est considéré qu'au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge permet de nettoyer la surface des grains de toutes substances adsorbées. La surface des grains fond et permet la vaporisation des particules ionisées. La surface des grains étant rendue fortement active, une augmentation de la diffusion aux joints de grains est attendue. La forte élévation de la température due au plasma favoriserait le changement de phase (solide→liquide→gaz) localement et ainsi augmenterait le transfert de matière et les cinétiques de densification et de grossissement de grains [112, 113]. Cette théorie n'a cependant toujours pas été confirmée scientifiquement, et laisse place à de nombreuses interrogations sur les phénomènes et mécanismes présents lors du frittage des matériaux par la technique SPS. Parmi les autres hypothèses évoquées, on dénote le phénomène d'électromigration [114], la diffusion ionique (induite par un champ électrique) ou encore des gradients de température dans la matrice.

En outre, nous nous sommes orientés vers le SPS car en dépit de nombreux tests, nous n'avons pas réussi à retrouver la transparence du verre de base par frittage naturel d'une poudre de verre précompactée (par pressage uniaxial à froid). Nous sommes limités par des phénomènes de nucléation-croissance concourants du fait des températures et/ou des temps de palier importants nécessaires au fluage de la poudre de verre en four traditionnel (cf. II-2.3.2).

II-2.2 Mécanismes de frittages en phase liquide et en flux visqueux

Le frittage d'une poudre de verre est rendu possible du fait de la viscosité décroissante au-dessus de la température de transition vitreuse : les chaînes d'atomes constituant le réseau vitreux devenant de plus en plus mobiles et le verre se ramollissant

BY-NC-ND

progressivement avec la température. Le verre se comporte alors comme un fluide newtonien, on parle de flux visqueux, pour une viscosité comprise entre 10^8 et 10^2 poises. Pour une viscosité inférieure, le verre se comporte comme un liquide et le mécanisme de frittage diffère, car on parle alors de frittage en phase liquide. Cette technique de frittage est depuis longtemps utilisée pour faciliter le frittage des céramiques. Ainsi, de nombreuses céramiques techniques pour lesquelles les températures nécessaires à atteindre pour observer une densification significative par frittage en phase solide sont soit trop élevées, soit incompatibles avec la stabilité chimique du composé, sont frittées en présence d'une phase liquide. C'est notamment le cas des matériaux à liaisons fortement covalentes comme les nitrures, les carbures et les borures. La solution généralement retenue pour densifier ces produits consiste à favoriser l'apparition d'un liquide dans la microstructure grâce à un ajout, appelé fondant. Cette partie sera donc consacrée à la description de ces deux mécanismes de frittage qui soulignent l'importance de la viscosité sur le frittage.

II-2.2.1 Frittage en phase liquide

En règle générale, le frittage d'une céramique à l'aide d'un fondant est composé de trois étapes, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains.

Réarrangement

La première étape du réarrangement consiste au mouillage des grains, qui apparaît dès l'apparition de la phase liquide. Cette dernière permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement. Suivant les tensions interfaciales aux interfaces entre le liquide et le solide d'une part et le gaz d'autre part, un mouillage plus ou moins important des grains a lieu. En effet, au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz, l'équilibre des forces de tensions interfaciales est réalisé lorsque l'égalité suivante est respectée :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \qquad \textbf{(II.2.1)}$$

BY-NC-ND

avec θ l'angle de mouillage (Figure II-5). Ainsi, deux cas sont envisageables :

- $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$ → θ > 90° et le liquide ne mouille pas le solide
- $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$ → θ < 90° et le liquide est dit mouillant

Si $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, aucun angle ne remplit la condition précédente et le liquide recouvre complètement le solide. Aussi, plus la viscosité du liquide est faible, plus son aptitude à mouiller les grains est importante et donc plus cette étape est rapide. Durant cette étape, la cinétique de densification est donc gouvernée par l'écoulement du liquide dans la porosité.

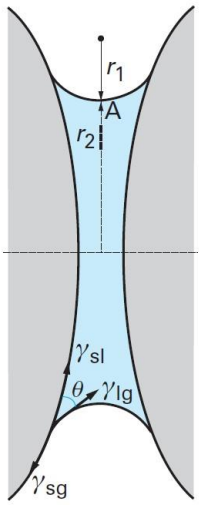


Figure II-5 : Représentation d'un ménisque liquide formé au contact entre deux grains

Ainsi, une fois l'étalement du liquide nouvellement formé sur la surface des grains réalisé, on observe une diminution de l'épaisseur de la couche de liquide intergranulaire et donc à un rapprochement des grains contribuant ainsi à une nette augmentation de la compacité du matériau. Ce mouillage des grains conduit alors à la formation de ménisques au contact entre deux grains. Ce ménisque crée une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du liquide dont l'amplitude est donnée par la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma_{lg}\left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] \qquad \textbf{(II.2.2)}$$

avec γ_{lg} la tension superficielle du liquide ; et r_1 (concave → $r_1 < 0$) et r_2 (convexe → $r_2 > 0$) les deux rayons de courbures définis en un point A du ménisque (Figure II-5). La courbure concave étant généralement plus marquée, le terme $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ est négatif et la pression à l'intérieur du liquide est inférieure à celle régnant dans les pores, ce qui crée une dépression à l'origine des forces capillaires qui maintiennent le mouillage des grains par le liquide.

BY-NC-ND

Dissolution-précipitation

Au début de la deuxième étape, les particules en contact sont séparées par un film fin de liquide. Dans des conditions de pression, de température et de composition constantes, le potentiel chimique des espèces présentes dans la phase solide située du côté convexe de l'interface solide/liquide se trouve augmenté. Pour un constituant i de volume molaire V_i, cette augmentation $\Delta\mu_i$ est liée, dans le cas simplifié de grains sphériques de rayon r, à la tension interfaciale γ_{sl} par la relation de Kelvin :

$$\Delta\mu_i = \frac{2\gamma_{sl}V_i}{r} \qquad \textbf{(II.2.3)}$$

À la température de frittage, un équilibre local tend à s'établir en tout point de l'interface solide/liquide et l'excès de potentiel chimique μ_i qui existe en C (Figure II-6) côté solide doit entraîner une augmentation du potentiel chimique de i dans le liquide. $\mu_{i(liq)}$ est lié au potentiel standard, $\mu^0_{i(liq)}$, au coefficient d'activité ($\gamma_{i(liq)}$) et à la fraction molaire de i ($x_{i(liq)}$) dans le liquide par la relation :

$$\mu_{i(liq)} = \mu^0_{i(liq)} + RT\ln\left(\gamma_{i(liq)}\, x_{i(liq)}\right) \qquad \textbf{(II.2.4)}$$

Une faible variation de $x_{i(liq)}$ n'affectant pas significativement $\gamma_{i(liq)}$, l'augmentation de $\mu_{i(liq)}$ due à la courbure du grain doit être associée à une augmentation de $x_{i(liq)}$, c'est-à-dire à une solubilité de i dans le liquide supérieure à ce qu'elle serait si l'interface était plane. Lorsque les grains ne sont pas complètement recouverts de liquide, celui-ci est généralement du côté concave des interfaces. Toutefois, aux points de contact entre le liquide, le solide et le gaz (A, B), une inversion de courbure existe. Compte tenu de la forte courbure convexe qui existe en A, le potentiel chimique des espèces dissoutes dans le liquide est localement augmenté :

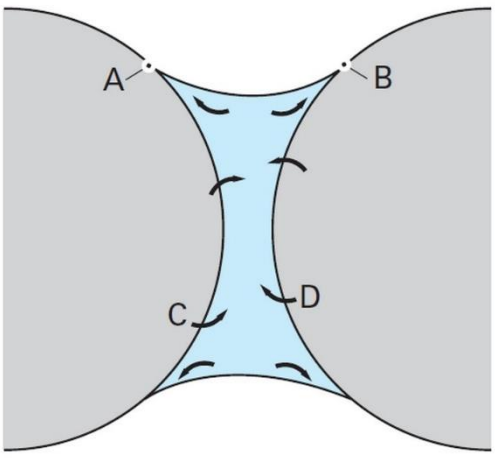


Figure II-6 : Représentation schématique des transferts chimiques se produisant dans un pont liquide entre deux grains

BY-NC-ND

$$\Delta\mu^{A}_{\mathrm{i(liq)}} = \gamma_{sl} V_i \left(\frac{1}{r_1^A} + \frac{1}{r_2^A}\right) \qquad \textbf{(II.2.5)}$$

avec r_1^A le rayon de courbure en A dans le plan de la coupe et r_2^A le rayon de courbure en A dans le plan perpendiculaire à la coupe (Figure II-6).

Le potentiel chimique est plus élevé en A qu'à l'intérieur de la phase liquide où il est imposé par la dissolution du solide. Pour que l'équilibre local puisse s'établir en A, il faut donc que la fraction molaire de i dans le liquide en ce point diminue, c'est-à-dire que i précipite.

Dans le cas où les grains ne sont pas entièrement recouverts de liquide, ce mécanisme de frittage, dit de dissolution – précipitation, consiste à dissoudre les grains à l'interface solide/ liquide et à déposer du solide au lieu géométrique de contact entre le gaz, le liquide et le solide. Lorsque le mouillage du solide par le liquide est parfait, la précipitation a lieu à la surface convexe liquide/gaz qui existe de part et d'autre des ménisques.

La description du mécanisme de dissolution – précipitation à partir des seuls effets de courbure n'est rigoureuse que si la composition du solide qui précipite est la même que celle des grains dissous. Lorsqu'il existe une certaine solubilité des éléments constituant le solide dans le liquide, une contribution supplémentaire amplifie ce phénomène, dans la mesure où, indépendamment des courbures, la phase qui précipite est plus stable au contact du liquide que les grains initiaux qui se dissolvent. Dans tous les cas, le phénomène de dissolution – précipitation tend à faire disparaître la courbure des interfaces solide/liquide. Cet aplatissement des interfaces conduit à un rapprochement des centres grains nécessaire à une densification.

Coalescence des grains

Enfin, la troisième étape observée dans le cas d'un frittage en phase liquide est le grossissement des grains. Ce phénomène est dû à la dissolution des petites particules et à leur précipitation sur les plus grosses. Cette coalescence par murissement d'Ostwald est régie par des lois cinétiques analogues à celles envisagées au cours d'un frittage en phase solide. Dans la majorité des cas, le liquide se comporte comme une impureté qui ralentit la dilution des joints (croissance contrôlée par la diffusion entre les grains). En outre, en fin de densification, quand l'essentiel de la porosité a

BY-NC-ND

disparu, la microstructure de la céramique peut encore subir une évolution importante par coalescence des grains lorsque la solubilité du solide dans le liquide est suffisamment importante.

II-2.2.2 Frittage en flux visqueux

Pour obtenir un écoulement visqueux, la viscosité doit être inférieure à $10^{7,6}$ poises, ce qui correspond au point de Littleton ou encore point de ramollissement, défini comme la température à partir de laquelle le verre se déforme sous son propre poids. Toutefois, lors du frittage en flux visqueux, la viscosité du verre reste élevée ($\eta > 10^2$ poises), et l'évolution de la microstructure est donc principalement contrôlée par la lente répartition de la phase visqueuse, qui intervient sous l'effet des gradients de pression générés par les courbures présentes aux interfaces.

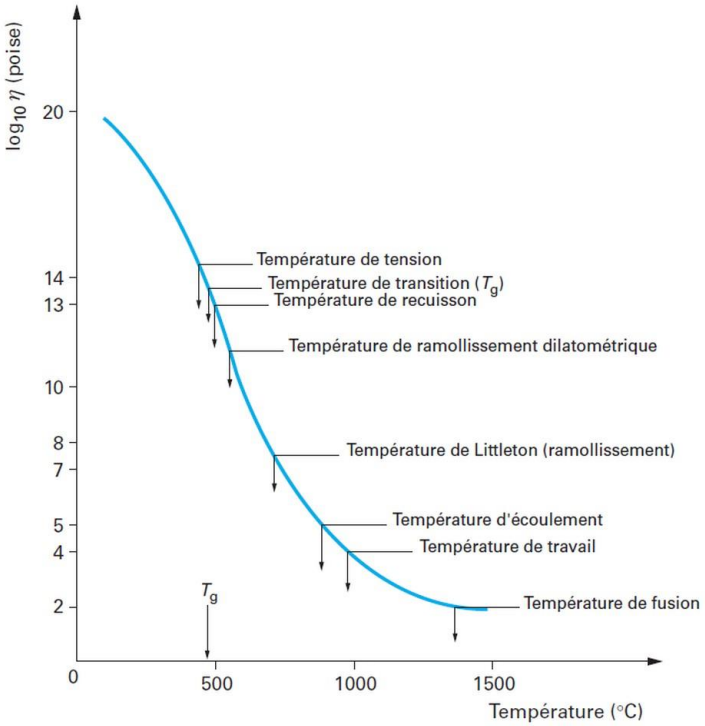


Figure II-7 : Evolution de la viscosité d'un verre silicosodocalcique en fonction de la température [116]

De nombreuses études sur les matériaux amorphes riches en silice ont permis de comprendre ce phénomène, tout particulièrement du fait que leur viscosité reste élevée sur un large domaine de température au-dessus de la température de transition vitreuse. On peut, par exemple, considérer le cas du verre silicosodocalcique [115], dont l'évolution de la viscosité avec la température est représentée sur la Figure II-7 [116] et qui se comporte comme un liquide seulement 800°C au-dessus de T_g. Dans ce cas, entre 700 et 1300°C, le frittage est limité à un mécanisme de frittage en flux visqueux.

BY-NC-ND

En outre, comme pour le frittage en phase liquide, du fait de l'existence d'interfaces présentant des courbures différentes, la pression n'est pas la même en tout point d'un empilement granulaire (loi de Laplace). Les contraintes résultantes sont suffisantes pour entrainer l'écoulement de la matière visqueuse. La densification qui en résulte n'implique cette fois pas de gradient de potentiel chimique, mais seulement l'existence de contraintes d'origine mécanique.

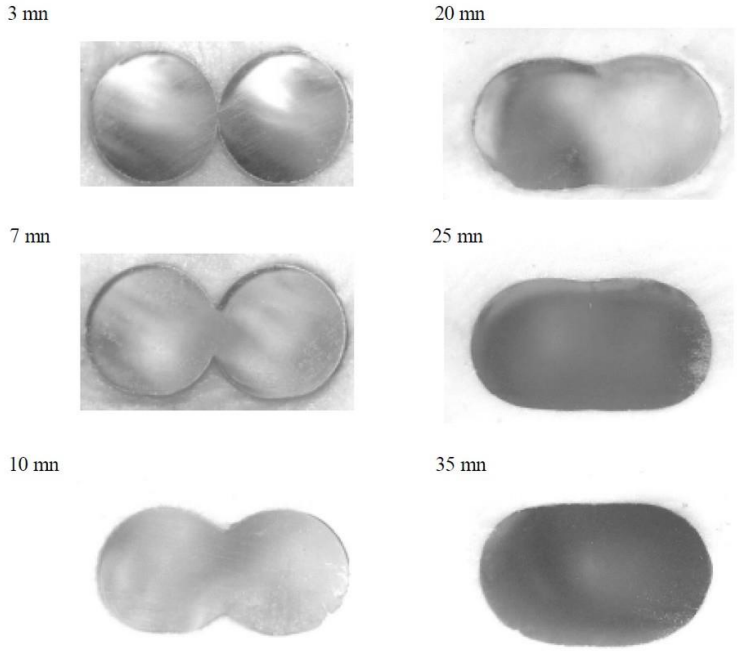


Figure II-8 : Évolution morphologique (en fonction du temps) de deux cylindres de verre silicosodocalcique au cours d'un frittage en flux visqueux à 950°C [117]

Cet écoulement, sous l'effet des gradients de pression dus aux courbures, est encore efficace pour des grains de taille millimétrique, comme en atteste l'évolution pendant la première demi-heure de traitement à 950°C des deux cylindres de verre (1,5 mm de rayon au départ) représentés sur la Figure II-8 [117].

La vitesse de l'écoulement visqueux $\partial\varepsilon/\partial t$ (ε correspond à une longueur) est proportionnelle à la contrainte σ et inversement proportionnelle à la viscosité η. En général, pour des températures supérieures à T_g, la viscosité décroît exponentiellement avec l'élévation de la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \qquad \textbf{(II.2.6)}$$

avec Q l'énergie d'activation apparente, R la constante molaire des gaz, T la température et η_0 une constante intrinsèque au matériau.

BY-NC-ND

Ainsi, la vitesse d'écoulement est telle que :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \propto \frac{\sigma}{\eta_0} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad \textbf{(II.2.7)}$$

La cinétique de retrait isotherme associé au flux visqueux a fait l'objet de nombreuses tentatives de modélisation. Cependant, les lois déduites sont difficilement utilisables car elles ont été établies pour des géométries très particulières ou peu réalistes.

De plus, des études menées par Prado et al. [118] sur le frittage en flux visqueux de poudres de verres montrent que l'efficacité du frittage est également dépendant des cinétiques de nucléation-croissance du verre ainsi que de la granulométrie de la poudre. À partir des données récoltées ils ont pu établir un modèle prédisant la « frittabilité » (S) d'une poudre de verre, décrite par l'équation suivante :

$$S(T) = \frac{\gamma}{\sqrt{N_s}.U(T).\eta(T).r} \qquad \textbf{(II.2.8)}$$

avec γ la tension de surface entre le verre et le gaz, N_s la densité de sites de nucléation sur la surface du verre, $U(T)$ la cinétique de croissance cristalline, $\eta(T)$ la viscosité et r le rayon moyen d'une particule de verre.

Ainsi, de fortes valeurs de S, pour une composition vitreuse donnée, sont favorisées par une température de frittage élevée et des particules plutôt fines et privilégieraient donc le frittage par rapport à la cristallisation de surface. De plus, une valeur de S > 50, à une température donnée, serait synonyme de densification totale. Néanmoins, en pratique, la connaissance de tous ces paramètres à une température donnée fait appel à des mesures fastidieuses.

Pour nos futurs essais de frittage SPS, nous pouvons tout de même nous appuyer sur ces travaux pour garantir une densification efficace pour une température suffisamment élevée par rapport à T_g, des particules de poudre plutôt fines et l'application d'une pression plutôt importante.

La problématique de la thèse et la bibliographie associée ayant été définies, les travaux de thèse vont maintenant être présentés.

BY-NC-ND

II-2.3 Mesures de viscosité en température

II-2.3.1 Protocole

Afin d'obtenir des données expérimentales sur les propriétés de fluage des verres tellurites, nous avons effectué dans chaque cas des mesures de viscosité en température à l'aide d'un viscosimètre à plateaux parallèles (Figure II-9) (modèle Orton PPV-1000) ; avec une vitesse de chauffe de 5°C/min pour éviter toute cristallisation pendant la montée en température et une charge de 295 g. Nous avons effectué les mesures sur des échantillons cylindriques polis (surfaces parallèles avec une erreur <0,01 mm) avec un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 6 mm. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la hauteur de l'échantillon sous charge en fonction de la température. On détermine alors la viscosité (en Pa.s) à une température donnée grâce à l'équation suivante :

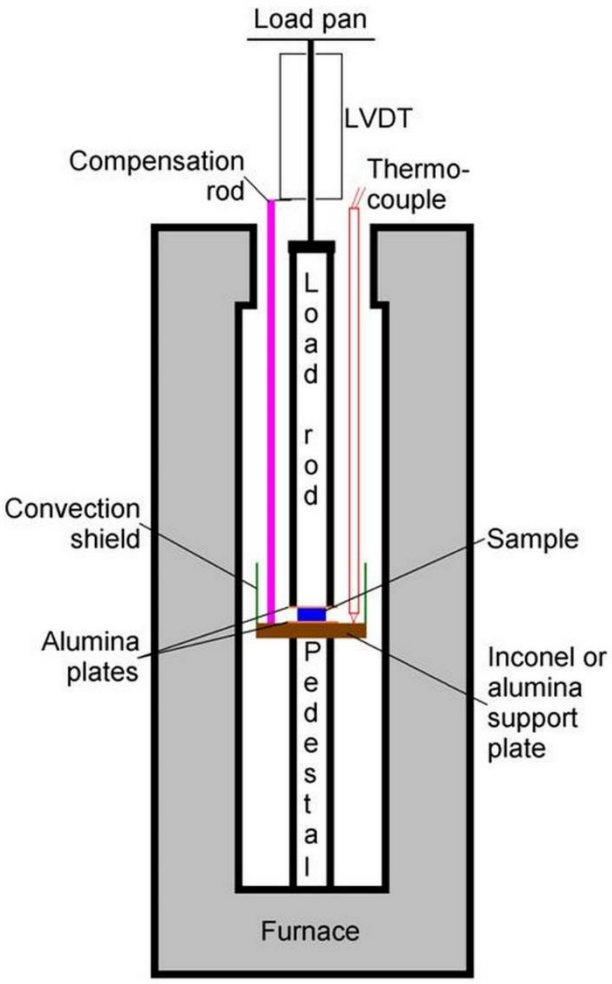


Figure II-9 : Représentation schématique d'un viscosimètre à plateaux parallèles

$$\eta(T) = \frac{2\,\pi\,M\,g\,h^5}{30\,V\,\frac{dh}{dt}\,(2\pi h^3 + V)(1+\alpha T)} \qquad \textbf{(II.2.9)}$$

avec M la charge appliquée (en g), g la constante d'accélération gravitationnelle (980 $cm.s^{-2}$), h la hauteur de l'échantillon à tout instant t (en cm), V le volume de l'échantillon (en cm^3), dh/dt la vitesse de déformation ($cm.s^{-1}$), α le coefficient de dilatation thermique (en K^{-1}) et T la température (en K). Pour la plupart des verres, le terme $1 + \alpha T$ peut être négligé du fait de leur faible coefficient de dilatation thermique (~ 10^{-7} K^{-1}). Néanmoins, les verres tellurites ayant des coefficients de dilatation assez

BY-NC-ND

importants (~ $20x10^{-6}$ K^{-1}), dans notre cas, ce facteur doit être pris en compte. En outre, cette équation est admise uniquement lorsque le matériau, à l'état visqueux, est un fluide Newtonien et que l'échantillon reste bien cylindrique lors du fluage. De plus, cette technique permet uniquement d'obtenir des valeurs fiables pour des viscosités comprises entre 10^4 et 10^8 Pa.s. La gamme 10^8-10^{14} Pa.s n'étant pas dans le domaine de flux visqueux, nous n'avons pas effectué de mesures sur cette gamme de viscosité. En général, cette dernière est mesurée par la technique dite de Beam Bending Viscosity [119, 120]. Nous avons donc comblé les données manquantes jusqu'à T_g, en utilisant la loi de Vogel-Fulcher-Tammann [121] qui permet de modéliser efficacement l'évolution de la viscosité d'un matériau vitreux pour des températures comprises entre T_g et T_f suivant l'expression :

$$\eta(T) = A + \frac{B}{(T - T_0)} \qquad \textbf{(II.2.10)}$$

avec A, B (>0) et T_0 (>0) des constantes. Dans ce modèle, T_0 a une signification particulière : elle est considérée comme une température de transition vitreuse idéale inférieure à T_g où le volume libre du verre tend vers 0.

II-2.3.2 Mesure de la viscosité du verre 85 TeO_2 – 15 WO_3 et détermination de la température de frittage

Dans un premier temps, afin de déterminer la température de frittage idéale de la poudre de verre, nous avons suivi l'évolution de la viscosité du verre massif en fonction de la température (Figure II-10). A partir des données collectées grâce au viscosimètre à plateaux parallèles, nous avons trouvé les paramètres du modèle VFT suivants : A = -8,5135 ; B = 3821,737 et T_0 = 142,75°C. En outre, ces données mettent en évidence l'apparition du régime de flux visqueux à partir de 390°C.

Ainsi, ces informations concordent parfaitement avec les essais de frittage naturel réalisés. En effet, ces essais nous ont permis de constater qu'une température d'au moins 390°C (viscosité de l'ordre de 10^7 Pa.s) était nécessaire pour obtenir un fluage suffisant pour densifier la poudre de verre. Néanmoins, à cette température, même pour des temps très courts, un fort assombrissement du matériau est observé.

BY-NC-ND

Pour des températures comprises entre 370 et 380°C, la densification de la poudre est possible mais requiert des temps assez longs, synonymes de cristallisation concourante et conduisant à l'obtention d'échantillons faiblement transparents. La technique de frittage par SPS présente alors un réel intérêt avec l'apport de la pression et des vitesses de chauffe extrêmes qui devraient permettre de passer outre ces limitations grâce à une densification très rapide et à plus basse température.

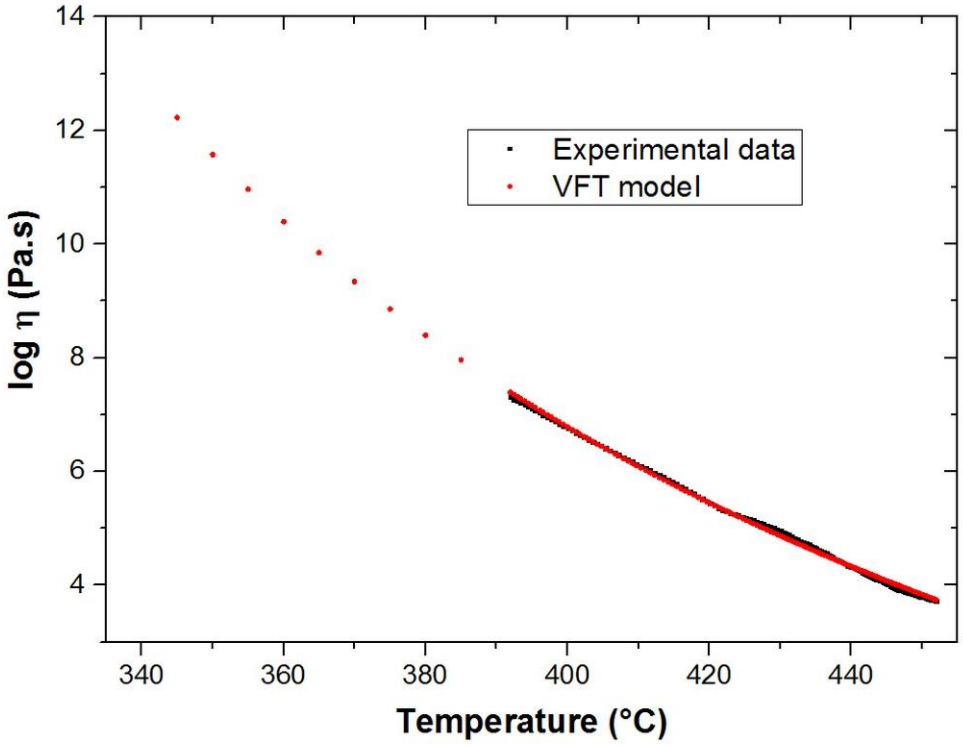


Figure II-10 : Évolution de la viscosité du verre $85TeO_2$-$15WO_3$ en fonction de la température (échelle semi-logarithmique)

II-2.4 Élaboration de verres et vitrocéramiques transparents par frittage SPS

De nombreux paramètres interviennent dans l'obtention de verres et vitrocéramiques transparents par SPS. Outre les paramètres propres à la technique de frittage par SPS tels que la température, la vitesse de chauffage, la pression, le mode de chauffage (séquence de pulses) ; la granulométrie de la poudre de verre, la propreté des grains, etc. constituent des paramètres tout aussi importants et feront également l'objet d'une attention particulière.

BY-NC-ND

Cette partie est guidée par deux objectifs :

- l'obtention d'un verre transparent fritté par SPS : il est impératif de trouver les conditions expérimentales nécessaires pour retrouver une transparence s'approchant au maximum de celle du verre de base (verre élaboré par fusion/trempe).

- l'obtention d'une vitrocéramique la plus transparente possible en s'appuyant sur les observations faites lors de la réalisation du premier objectif et en sachant que la phase TeO_2-γ est recherchée lors de la cristallisation du verre.

II-2.4.1 Paramètres extrinsèques au SPS influençant la transparence d'un verre ou d'une vitrocéramique élaborée par SPS

a) Influence de la granulométrie de la poudre de verre

Plus on broie finement une poudre de verre, plus sa surface spécifique est conséquente et donc la réactivité s'en retrouve exacerbée dans le cas d'une nucléation de surface : la taille des particules de verre de départ doit donc être contrôlée. Nous avons ainsi tenté de trouver la granulométrie adaptée pour atteindre une bonne transparence du matériau tout en essayant de conserver suffisamment de surface réactive afin d'obtenir une densité importante de cristaux permettant ainsi de générer un fort signal de SHG.

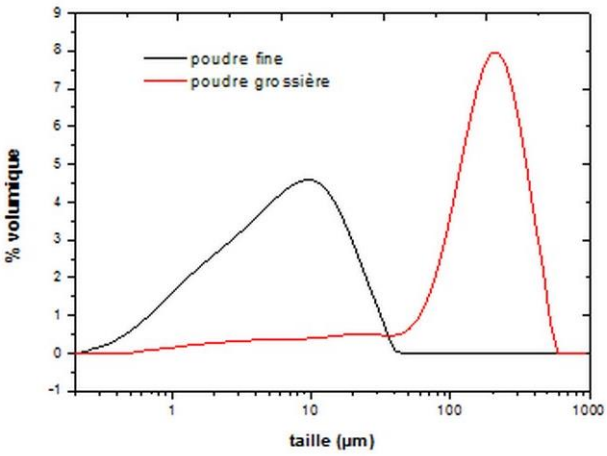


Figure II-11 : Répartition en taille pour les différentes populations de poudres employées : mesures par granulométrie laser

Dans un premier temps, nous avons séparé, par plusieurs étapes de broyage-tamisage, deux populations de poudres de verre. Leur répartition en taille a été déterminée par diffusion laser dans une solution aqueuse à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 2000 (Figure II-11). La première population, qualifiée de "grossière", est composée de particules ayant un diamètre médian de 165 µm. Des observations MEB (Figure II-19) montrent également que ces particules sont très

BY-NC-ND

anguleuses, ce qui qui pourrait « freiner » le frittage de cette poudre. La seconde, qualifiée de "fine" est composée de particules ayant un diamètre médian de 5 µm.

La cristallisation de ces poudres a d'abord été suivie par spectroscopie Raman et analyse calorimétrique différentielle (DSC) afin de déterminer les températures de début de cristallisation associées à ces différentes granulométries. Les analyses DSC effectuées à 10°C/min sous flux d'air (Figure II-12) montrent que la température de transition vitreuse reste inchangée ($T_g \approx 348$°C) quelle que soit la granulométrie (même vitesse de trempe). Quant aux températures de cristallisation, T_c, nous observons une diminution significative de celles-ci (et donc de ΔT) avec la réduction en taille des particules, ce qui prouve une fois de plus que la cristallisation dans ces systèmes est hétérogène et donc préférentiellement surfacique. De plus, les différentes cristallisations s'en retrouvent mieux dissociées, ce qui laisse présager d'une

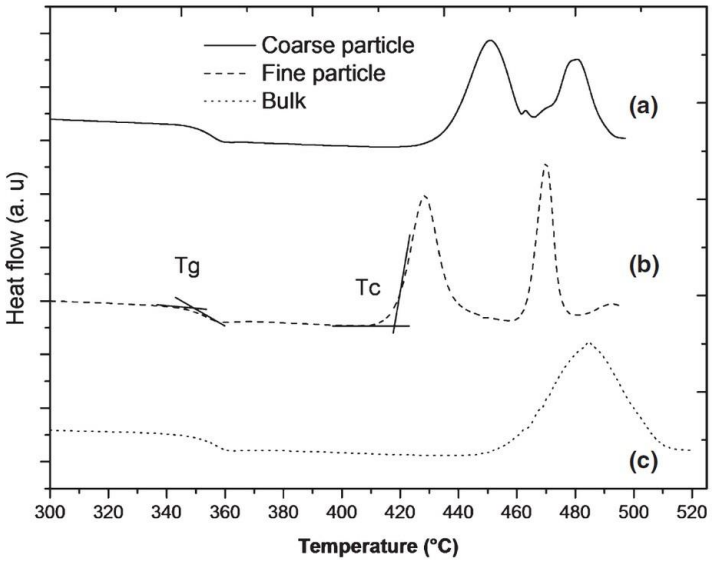


Figure II-12: Analyses DSC réalisées sur la poudre grossière (a), la poudre fine (b) et sur le verre massif (c)

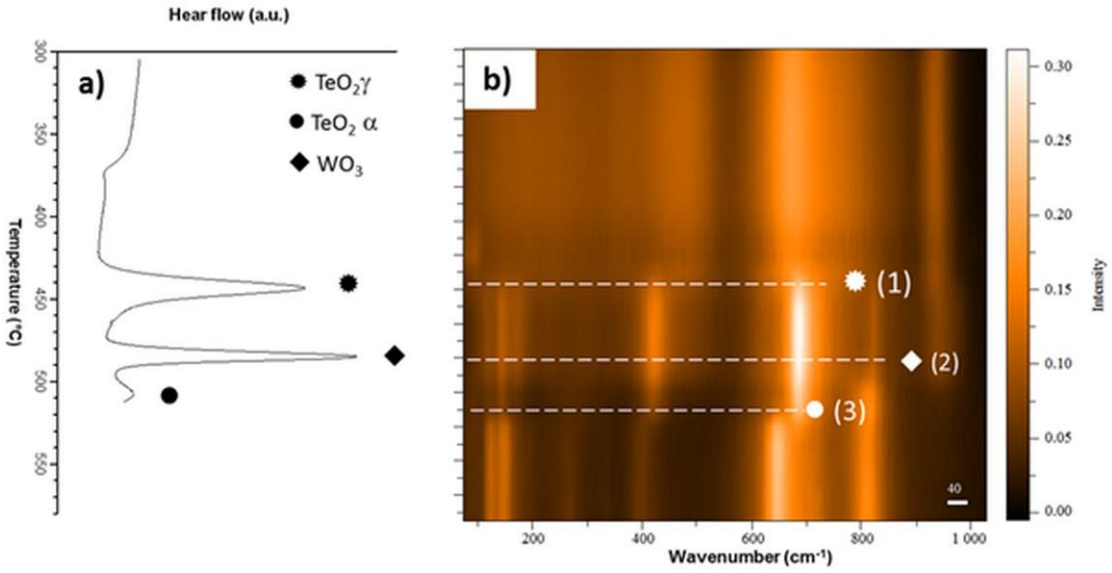


Figure II-13 : Analyse par DSC (a) et données Raman collectées en température (b) : mesures faites à partir de la poudre fine

BY-NC-ND

meilleure stabilisation de la première phase qui cristallise, autrement dit la phase métastable TeO_2-γ (cf paragraphe suivant).

Grâce aux mesures par spectroscopie Raman effectuées en température (10°C/min-air), il est possible de déterminer la nature des phénomènes exothermiques mis en évidence par analyses DSC. En outre, sur ces deux populations de poudres (Figure II-13-b et II-14-b), c'est la phase métastable TeO_2-γ qui cristallise en premier. Le second pic intense est attribué à la cristallisation de WO_3. La véritable différence réside dans la transition de phase TeO_2-γ → TeO_2-α qui a lieu beaucoup plus tôt avec la poudre grossière (à la fin de la cristallisation de TeO_2-γ), alors qu'elle se produit après la cristallisation de WO_3 dans le cas de la poudre fine. L'utilisation de la poudre fine semble donc être plus prometteuse dans le but de stabiliser la phase TeO_2-γ.

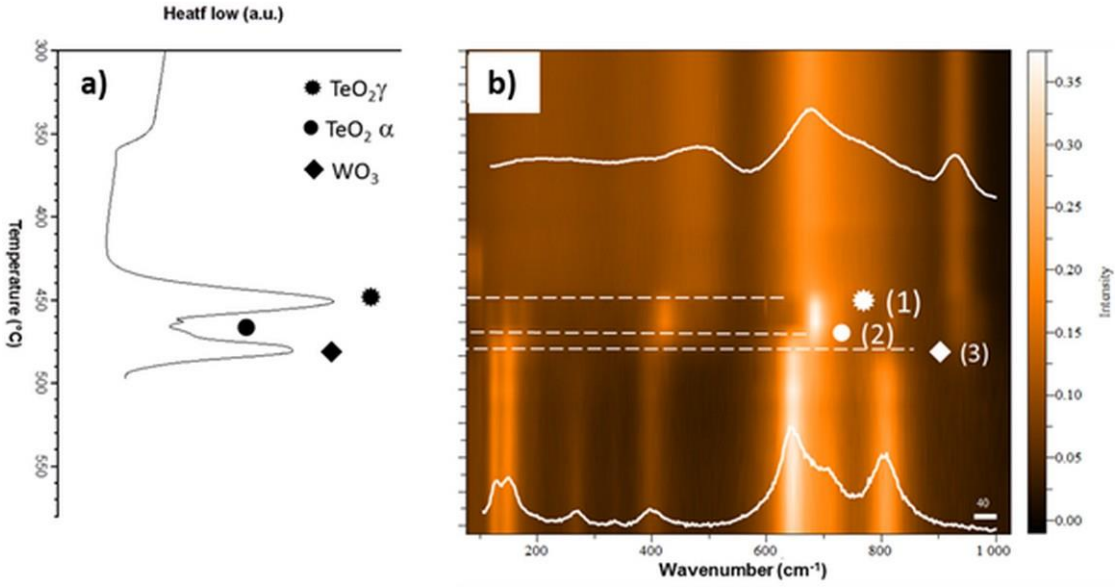


Figure II-14 : Analyse par DSC (a) et données Raman collectées en température (b) : mesures faites à partir de la poudre grossière

Néanmoins, les premiers essais d'élaboration de verres par frittage SPS, sous conditions équivalentes (370°C - 5min - 50MPa), à partir de ces poudres ont donné des résultats plutôt mitigés. L'utilisation de la poudre grossière a conduit à des pastilles jaunes claires transparentes présentant des tâches noires (Figure II-16-e) alors que l'utilisation de la poudre fine a conduit à des pastilles complètement noires (Figure II-16-c), et ce malgré l'utilisation d'un « sandwich » de poudre d'alumine. Ce dernier a été utilisé en tant que barrière de diffusion du carbone, ne réagissant pas avec le verre dans ces conditions de pression et de température, mais son effet est toutefois limité.

BY-NC-ND

L'analyse élémentaire de la composition des pastilles a montré qu'il s'agissait de résidus de carbone, ce qui a également été confirmé par la mise en évidence des bandes caractéristiques du carbone par spectroscopie Raman en focalisant le laser sur un des agrégats noirâtres observables après SPS (Figure II-15-b). La bande *G* traduit la présence de carbone sous forme graphitique alors que la largeur de la bande *D* renseigne sur le degré d'ordre de la structure [122]. Dans notre cas, cette dernière étant très large, elle témoigne d'une présence de carbone totalement amorphe.

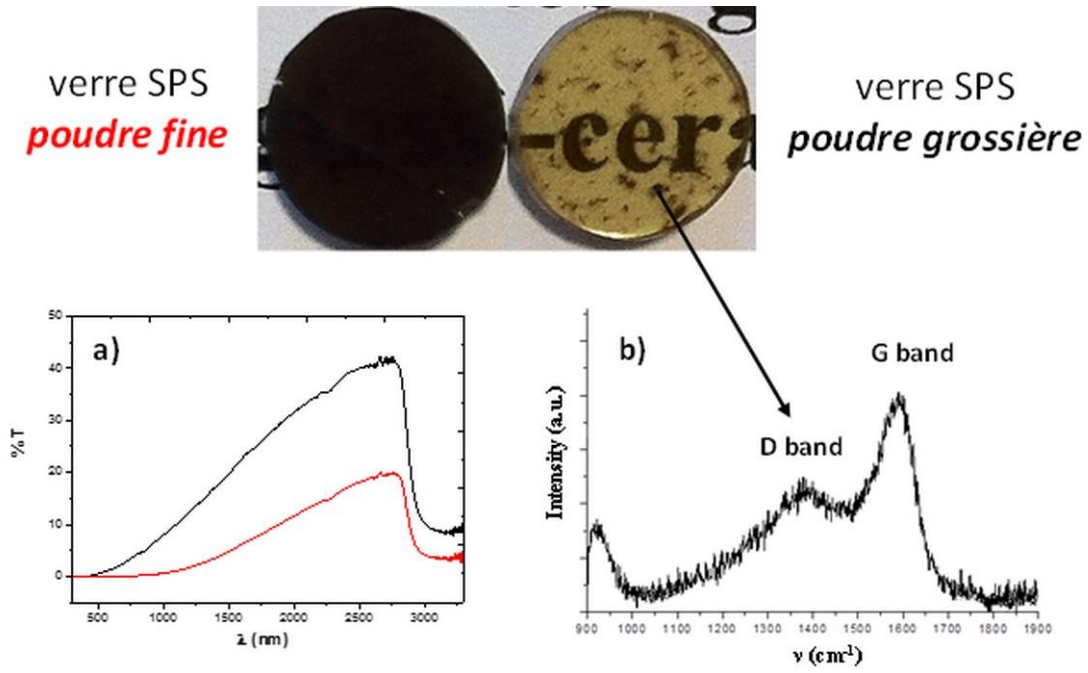


Figure II-15 : Photos de verres mis en forme par frittage SPS et réalisés à partir de poudres fine ou grossière et spectres de transmission optique associés (a). Spectre Raman acquis sur une tâche noire caractéristique de la présence de carbone (b).

Selon Bernard-Granger [123], il semblerait que lors des expériences par frittage SPS, du fait de l'environnement graphitique, même lors d'expériences sous vide ou atmosphère d'argon, il y ait toujours une faible pression partielle de CO et de CO_2 résultant d'une interaction entre le carbone présent dans la chambre et l'oxygène résiduel. Celle-ci infiltrerait le matériau, au début du frittage, lorsque la porosité ouverte est significative. Puis ces pores se referment et une fois arrivé en flux visqueux, du fait de la pression appliquée sur la matrice et de la tension de surface induite par la viscosité du verre, les espèces gazeuses (notamment CO) sont libérées dans tout le matériau et il y a précipitation de particules carbonées aux interfaces gaz-verre. Ce processus serait décrit par la réaction exothermique suivante : $2\ CO(g) = CO_2(g) + C(s)$, qui est favorisée pour des températures inférieures à 700°C.

BY-NC-ND

Pour des céramiques ou des verres réfractaires, un simple traitement thermique supérieur à 800°C suffit à se débarrasser de cette pollution par le carbone. Cependant, les faibles valeurs de T_c et T_f des verres tellurites ne nous permettent pas de procéder à cette étape et nous devons donc trouver d'autres solutions pour pallier ce problème. De plus, d'après nos observations, la réduction de la taille des grains et donc l'augmentation de la surface spécifique de la poudre semble conduire à une répartition beaucoup plus homogène du carbone du fait de la réactivité exacerbée liée à une porosité ouverte bien plus importante, ce qui rend le verre complètement noir. Les mesures de transmission optique (Figure II-15-a) montrent ainsi une forte réduction de la transmission optique par rapport au verre de base (%T ~ 75) qui est encore plus marquée pour la poudre fine. La forte absorption dans le proche IR correspond à la

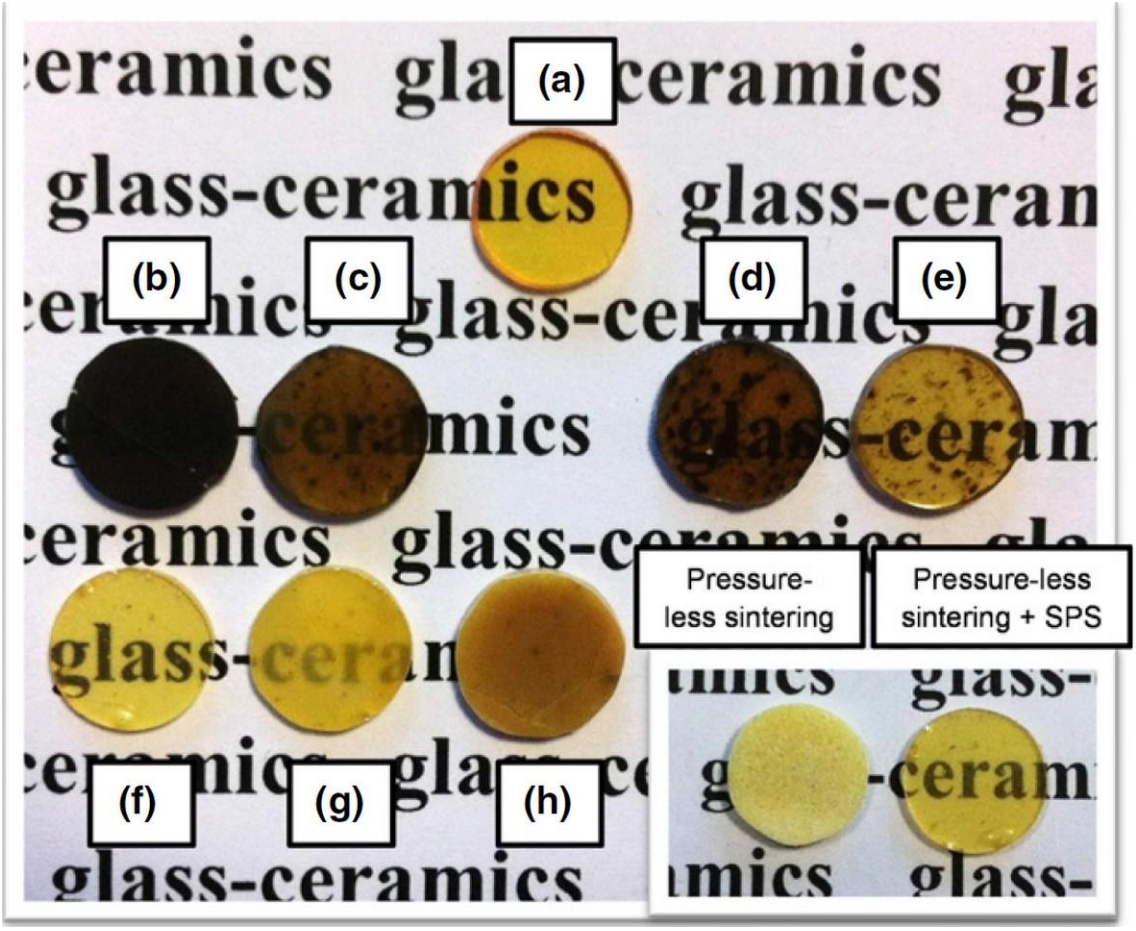


Figure II-16 : Photographies du verre massif de référence (a), de verres SPS réalisés à partir de poudre fine sans (b) et avec l'utilisation d'une barrière de diffusion du carbone (c), de même avec de la poudre grossière (d) et (e) et enfin un verre (f) et des vitrocéramiques SPS (g) et (h) réalisés à partir de poudre grossière avec une étape de préfrittage (à 350°C) et l'utilisation complémentaire d'une barrière contre la diffusion du carbone. L'encadré montre l'aspect de l'échantillon avant et après frittage SPS.

BY-NC-ND

présence de groupements −OH adsorbés en surface du verre. Enfin, la forte diffusion entre 2500 et 500 nm provient des différentes hétérogénéités, telles que la porosité résiduelle, des clusters carbonés ainsi que de « joints de grains » de verre résiduels comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

Par ailleurs, des tests de frittage de verres par SPS à partir de poudres grossières spécifiquement tamisées entre 250<Ø<500 µm et 500<Ø<800µm ont montré une amélioration constante de la transparence avec la taille initiale de particules. En effet, une réduction de la densité de « joints de grains » conduit à une réduction de la diffusion de la lumière aux interfaces ainsi qu'à une réduction de la pollution carbone. Toutefois, lors de la cristallisation, ces granulométries favorisent la stabilisation de la phase TeO_2-α et ne permettent pas d'accéder à de forts taux de cristallisation. Enfin, la grande différence de taille entre les grains de verre initiaux et les cristaux formés provoquent une forte agrégation de ces derniers lors de l'élaboration de vitrocéramiques limitant la transparence. Nous n'avons donc pas étendu nos recherches avec ces populations de poudre de verre.

b) Étape de préfrittage

Avant de procéder plus avant vers les expériences de cristallisation de nos échantillons, il est primordial de tenter de réduire voire d'endiguer ce phénomène de pollution carbonée. Pour réduire la porosité ouverte et donc limiter les chemins de diffusion du carbone, une prédensification de la poudre par frittage naturel a été réalisée (suite à une mise en forme par pressage uniaxiale à froid) en essayant de se rapprocher le plus possible de la densité théorique du verre massif et tout en évitant la cristallisation. Nous avons donc déterminé les températures et temps de frittage adéquats pour ces deux granulométries grâce à des mesures de densité et en contrôlant la « cristallinité » du matériau par diffraction des rayons X. Des observations microscopiques des différents échantillons préfrittés entre T_g et T_c venaient compléter les informations.

Tableau II-3 : valeurs des densités du verre massif, du verre SPS et des différents préfrittés réalisés à partir de poudre grossière

	verre	350°C-20h	370°C-1h	verre SPS
ρ (g/cm^3)	5,82	5,61	5,79	5,81

BY-NC-ND

À partir de poudre grossière

Nous avons pu constater qu'à 350°C, malgré de nombreuses heures de frittage, le matériau reste bien amorphe mais nous atteignons difficilement les 96,5% de densité théorique du verre massif d'où une opacité totale du matériau (encadré Figure II-16). En augmentant la température de frittage, la densification devient plus importante, ce qui se traduit, à partir de 370°C, par une légère translucidité. Cependant, des cristaux sont observables en microscopie optique à partir de 2h de traitement à cette température et détectables par DRX à partir de 4 h. Enfin, nous observons un assombrissement des pastilles avec l'augmentation de la température de frittage : on passe d'un jaune clair à 350°C à un jaune orangé plus sombre à 370°C.

À partir de poudre fine

Comme le montre la DSC, la cristallisation apparait bien plus tôt par rapport à la poudre grossière. Ainsi, nous avons pu détecter la présence de cristaux même pour des traitements courts (moins d'une heure) pour des températures comprises entre 360 et 370°C. À 340°C, la densification est difficile et il y a toujours une porosité résiduelle ≥ 2%. À 350°C, nous obtenons une pastille toujours opaque mais avec une densité supérieure à 99% par rapport au verre de base.

Résultat sur l'élaboration de verres SPS

Pour évaluer l'efficacité de la prédensification sur la réduction de la pollution carbone, des essais par frittage flash furent donc conduits sur des précompactés, et des préfrittés 350°C-20h et 370°C-1h pour la poudre grossière. Il en ressort alors que l'utilisation conjointe d'un « sandwich » de poudre d'alumine et d'une étape de préfrittage réduit considérablement la pollution carbone (Figure II-17) et ce d'autant plus que la densification initiale du corps est

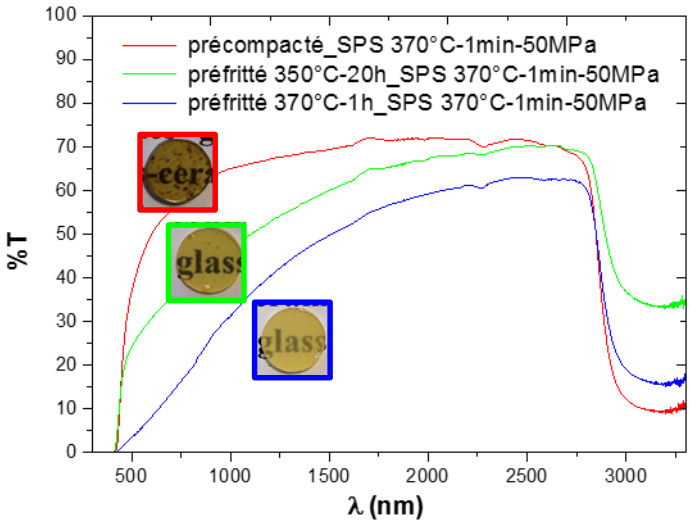


Figure II-17 : Spectres de transmission optique des différents verres mis en forme par SPS à partir d'un précompacté et de différents préfrittés de poudre grossière

BY-NC-ND

importante. À l'opposé, nous avons également constaté que plus le matériau de départ est dense plus il était difficile de retrouver la transparence du verre de base. En effet, il semblerait, d'après les mesures de transmission optique (Figure II-17), pour des essais de mise en forme par SPS sous conditions équivalentes, qu'il existe un phénomène de diffusion de la lumière croissant indépendant de la pollution carbone et probablement corrélé aux phénomènes de nucléation/croissance se produisant en surface des grains de verre (décrits plus loin).

Des analyses DSC (Figure II-18) ont ainsi montré que le taux de nucléation est nul pour une poudre de verre précompactée alors qu'il semble assez important pour une poudre de verre traitée à 350-2h ou 370°C-1h. Ceci se traduit sur la courbe DSC par un abaissement de la T_c par rapport au verre de base d'environ 15°C pour une poudre préfrittée à 350°C-2h et 20°C pour une poudre de verre traitée à 370°C-1h. La croissance intervient plus tôt étant donnée l'existence préalable de nucléi au sein du verre, engendrée lors de l'étape de préfrittage.

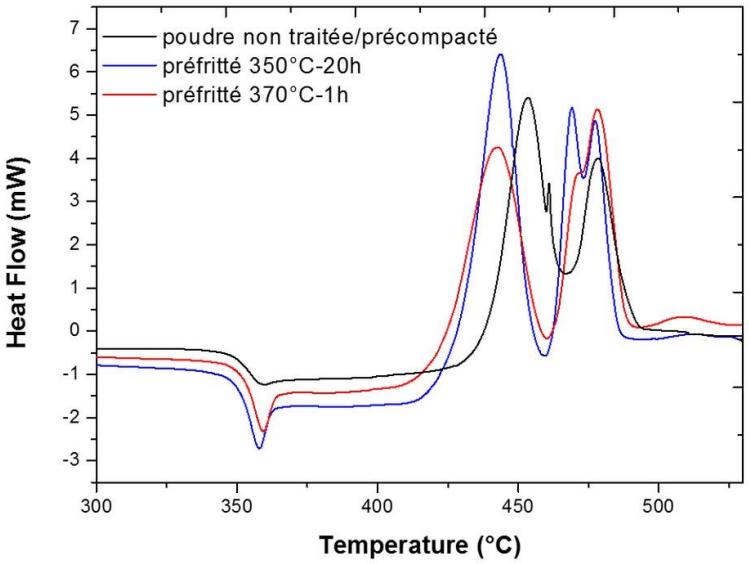


Figure II-18 : Mesures DSC de poudre grossière ayant subie différents traitements

Ainsi, même en adaptant les conditions SPS, une faible croissance cristalline semble quasi inévitable en partant d'un préfritté 370°C-1h au contraire d'un précompacté. En outre, le matériau diffuse la lumière de manière plus importante du fait de la présence de cristaux de taille submicronique (non détectés par DRX : besoin de temps de comptage très importants) et difficilement observables en microscopie électronique du fait de la faible fraction cristalline. De plus, une compétition entre frittage et cristallisation liée à la différence de viscosité entre le verre et le cristal conduit à l'observation de « joints de grains » de verre (Figure II-26-b), autrement dit de porosité intergranulaire, vecteur de diffusion de la lumière, inexistante lorsqu'on part de poudre de verre ou d'un précompacté de poudre.

BY-NC-ND

Par ailleurs, la cinétique de nucléation est exacerbée pour la poudre fine. De ce fait, nous n'avons jamais réussi à obtenir des échantillons transparents en partant de préfrittés de poudre fine. La transparence est atteignable en partant de précompactés mais, dans ce cas, la pollution carbone est encore trop importante. Pour le reste de cette étude, nous nous sommes donc limités à l'utilisation de poudre grossière.

c) Influence de l'état de surface des particules de verre

La poudre grossière de départ a été observée par microscopie électronique à balayage pour contrôler la granulométrie et voir la morphologie ainsi que l'état de surface des particules de verre. À faibles grossissements (Figure II-19-a-b), nous constatons une taille de particules majoritairement comprise entre 100 et 200 µm mais on remarque surtout que les grains présentent des formes très anguleuses. En focalisant sur un grain unique, il apparait alors de très nombreuses particules submicroniques (Figure II-19-c). Aucune différence de contraste n'est observée en électrons rétro-diffusés

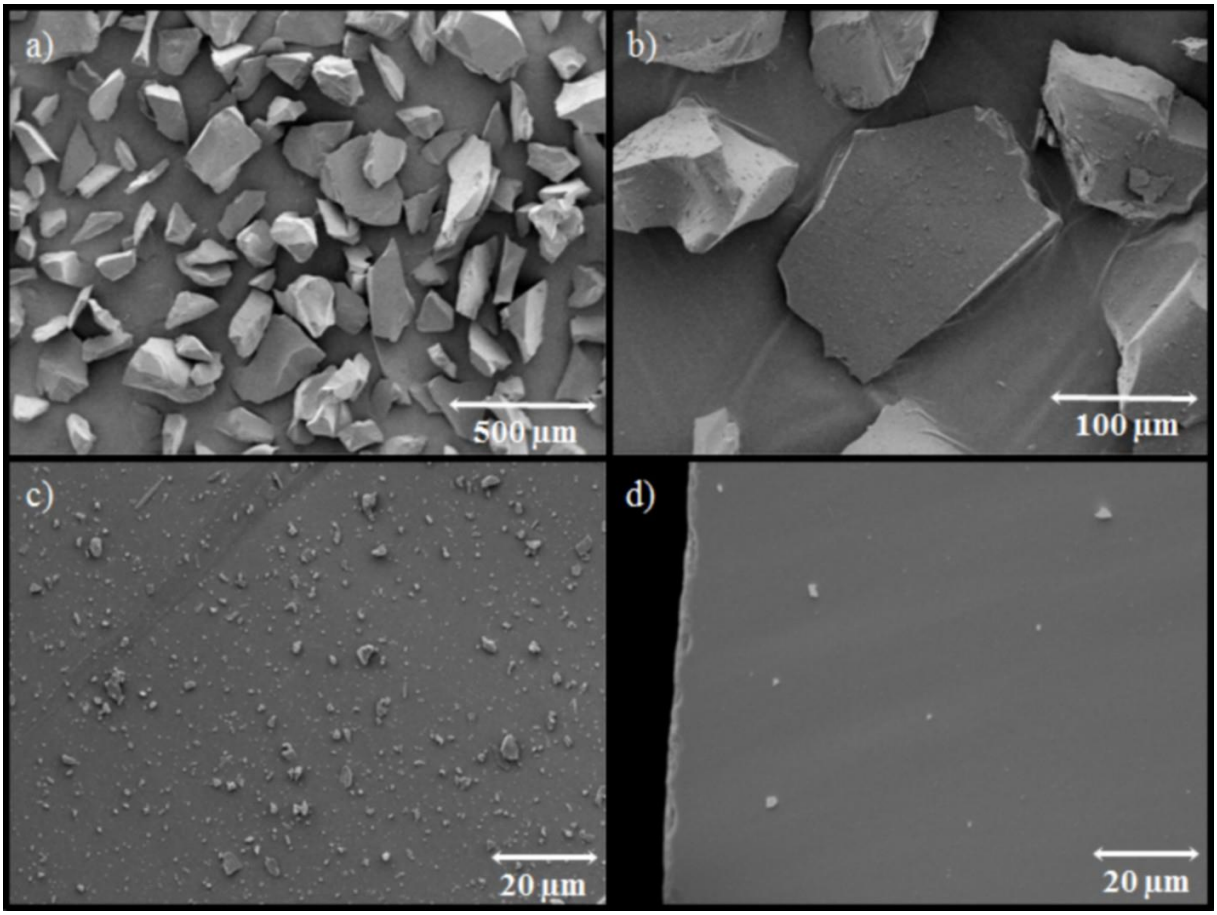


Figure II-19 : Images MEB de la poudre grossière de départ non nettoyée, x50 (a) x250 (b) et x1000 (c) et de la poudre nettoyée aux ultrasons, x1000 (d)

BY-NC-ND

(BSE), il s'agit donc de débris de verre créés lors du broyage du verre. En outre, ces formes très irrégulières, ces hétérogénéités en surface et ces disparités de tailles doivent grandement favoriser la nucléation aux interfaces inter-grains mais sont également un frein au frittage d'où nos difficultés à obtenir un verre fritté par SPS aussi transparent qu'un verre massif.

Solution apportée

Des nettoyages aux ultrasons dans un bain d'éthanol (poudre de verre non soluble dans l'éthanol) ont donc été envisagés. Des rinçages successifs sont effectués jusqu'à l'obtention d'une solution non turbide. La poudre est alors séchée à l'étuve pendant plusieurs heures. Au final, lorsque nous revérifions l'état de surface des grains par microscopie électronique à balayage (Figure II-19-d), celui-ci s'en retrouve grandement amélioré : il ne reste alors plus qu'une quantité minime de débris.

Résultat sur le frittage par SPS

Les essais de frittage d'un verre SPS, à conditions équivalentes, ont donné une nette amélioration de la transmission optique (Figure II-20-a), qui se traduit par une réduction significative de la diffusion de la lumière par le matériau. Deux effets probables peuvent expliquer ce phénomène. Tout d'abord, une diminution de la densité de cristaux à la surface des grains de verre de départ qui conduit à un frittage plus important et donc réduit la porosité inter-granulaire. Toutefois, la transparence du verre massif n'est toujours pas atteinte du fait de la faible portion d'hétérogénéités résiduelles (essentiellement des traces de carbone, porosité inter-granulaire).

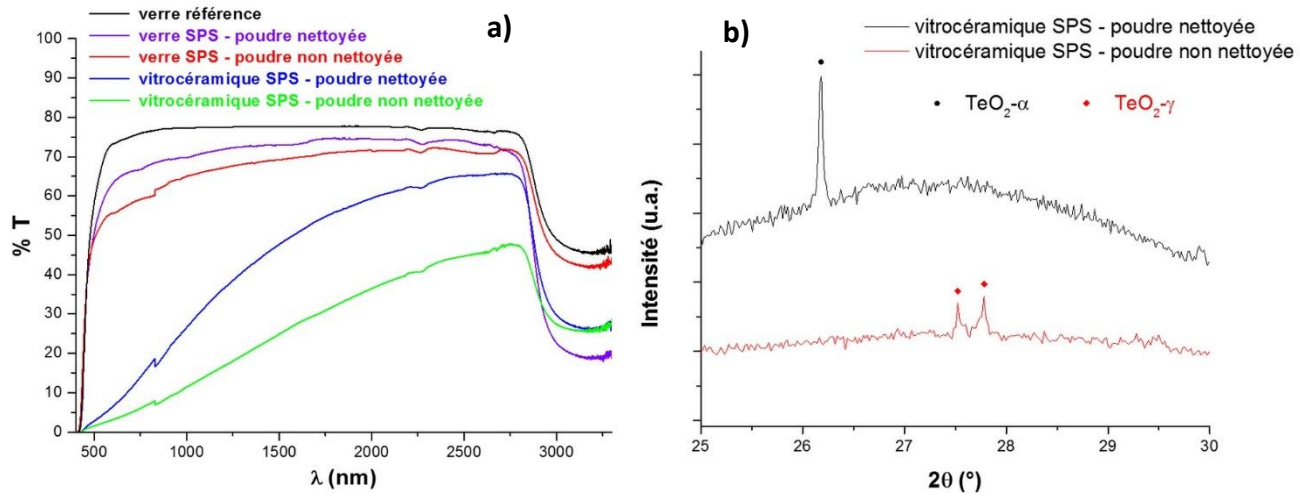


Figure II-20 : Influence du nettoyage de la poudre grossière sur : la transmission optique de verres et vitrocéramiques SPS (a) ; la cristallisation du verre 85 TeO_2 – 15 WO_3 (b)

BY-NC-ND

Par ailleurs, le processus de cristallisation se trouve affecté de façon notable par le nettoyage de la poudre. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X de vitrocéramiques SPS (Figure II-20-b) et le suivi par thermo-diffraction des rayons X in-situ (Figure II-21) de la cristallisation de poudres nettoyées et juste tamisées (à 370°C) montrent que l'élimination des débris de verre favorise la cristallisation de TeO_2-α au détriment de TeO_2-γ, caractérisé par un inversement des rapports d'intensité des pics de Bragg des deux phases.

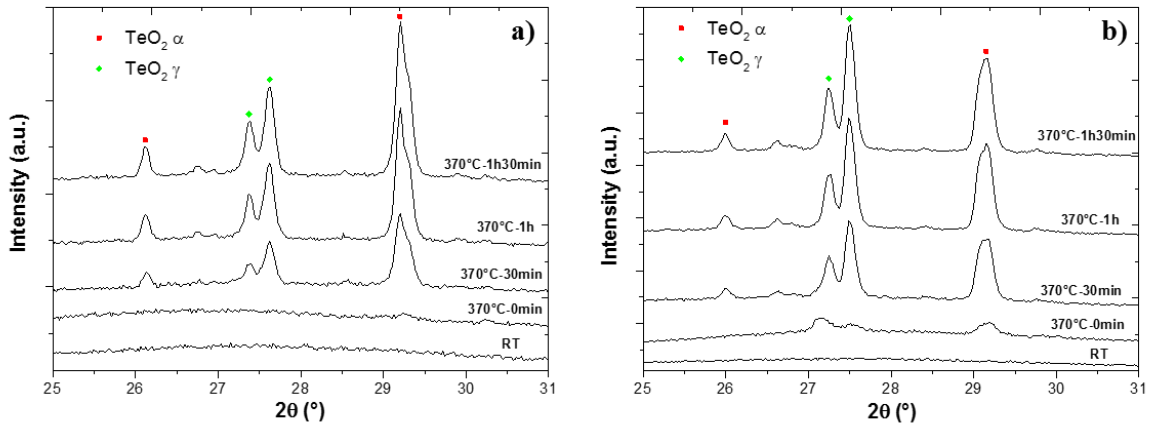


Figure II-21 : Thermodiffraction des rayons X réalisée sur la poudre grossière nettoyée aux ultrasons (a) et la poudre grossière juste tamisée (b)

Ce phénomène s'explique par la tendance à stabiliser la phase TeO_2-γ avec la diminution de la taille des grains (cf Figures II-13 et II-14), en réduisant l'énergie d'activation de nucléation de la phase TeO_2-γ. Enfin, des observations microscopiques montrent que la cristallisation de TeO_2-α conduit à des cristaux avec des faces cristallines planes (cristaux automorphes) et des tailles régulières de l'ordre du micromètre (Figure II-22), contrairement à la croissance de TeO_2-γ qui est plutôt dendritique, accroissant ainsi la proportion de surface diffusante (Figures II-23 et II-26). Cette différence de morphologie des cristaux explique ainsi l'importante amélioration de la

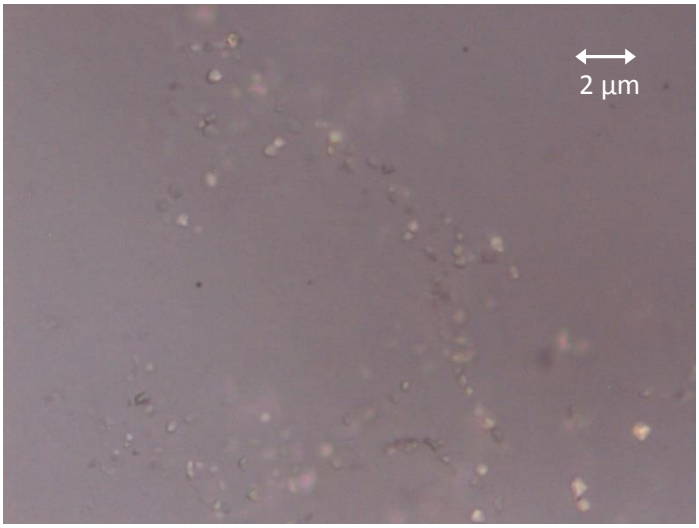


Figure II-22 : Image de microscopie optique d'une vitrocéramique SPS avec cristallisation de TeO_2- α

BY-NC-ND

transparence dans le cas des vitrocéramiques SPS élaborées à partir de poudre grossière nettoyée (Figure II-20-a).

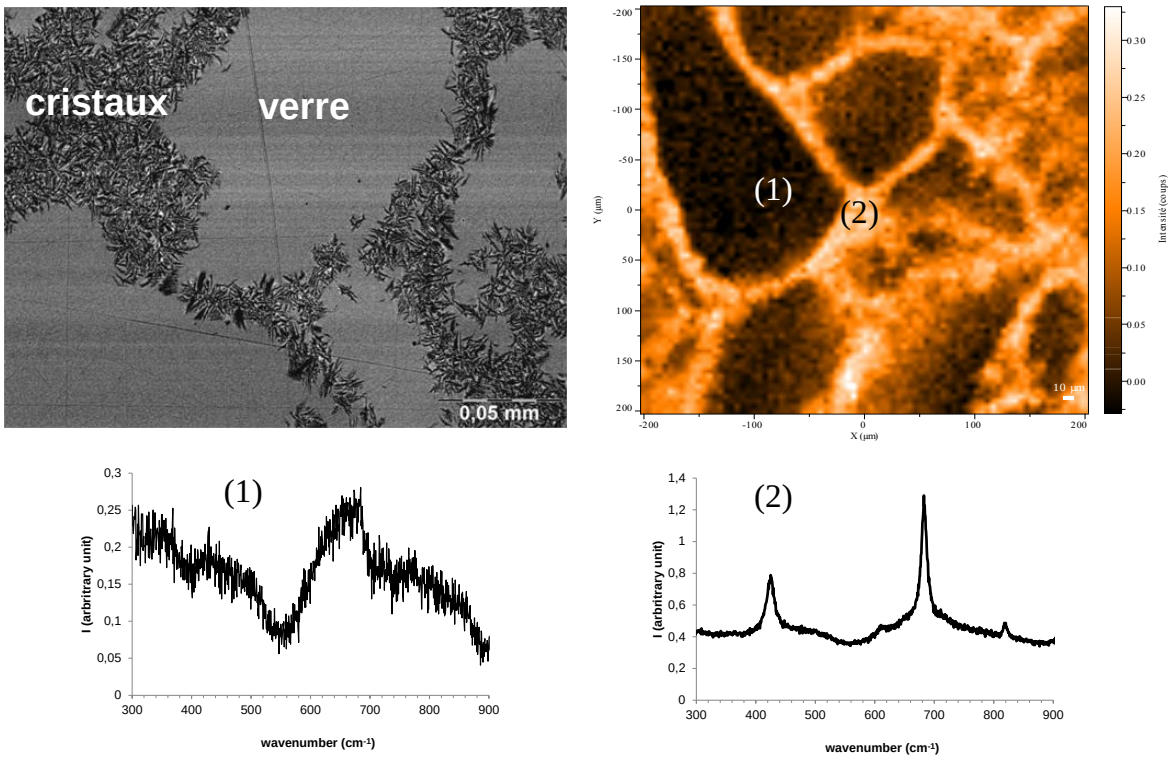


Figure II-23 : Cartographie Raman 2D d'une vitrocéramique SPS et cliché MEB du même échantillon avec cristallisation de la phase TeO_2-γ. (1) cœur et (2) surface des particules de verre

Les clichés de microscopie électronique à balayage et la cartographie Raman 2D (Figure II-23) d'une vitrocéramique SPS élaborée à partir de poudre grossière non nettoyée (puis polie sur plusieurs millimètres afin d'obtenir un plan du cœur de la vitrocéramique) montrent que les grains initiaux de la poudre, caractérisés par les zones sombres sur la cartographie Raman, sont clairement discernables et restent bien amorphes (spectre vibrationnelle caractéristique d'un matériau vitreux). Les cristaux se forment aux interfaces inter-granulaires (zones claires, spectre vibrationnelle correspondant à la phase cristallisée TeO_2-γ). Il s'agit là de la confirmation expérimentale que l'on a bien affaire à une cristallisation de nature surfacique mais bien répartie dans tout le volume du matériau.

BY-NC-ND

II-2.4.2 Influence des paramètres intrinsèques au SPS (matrice, atmosphère, température, temps, séquence de pulses)

Pour mieux appréhender l'influence des paramètres expérimentaux intrinsèques au SPS sur le frittage et la cristallisation de nos verres, un protocole d'essais ne faisant intervenir qu'un seul paramètre à la fois a été adopté. Ainsi, quelques tendances ont pu être mises en évidence.

a) Pression

Pour commencer, une diminution croissante de la température de début de frittage avec l'augmentation de la pression appliquée (dans la gamme 20-100 MPa) est observée, ce qui est cohérent avec le fait que la vitesse de l'écoulement visqueux est proportionnelle à la contrainte appliquée.

De plus, l'élévation de la pression semblerait avoir pour conséquence, dans le cas de ces verres, une diminution de la viscosité, facteur clé favorisant l'écoulement visqueux. Ceci se traduit, lors des essais de frittage par SPS, par un fort retrait à partir de 330°C (Figure II-24) voire 320°C suivant les conditions de pression.

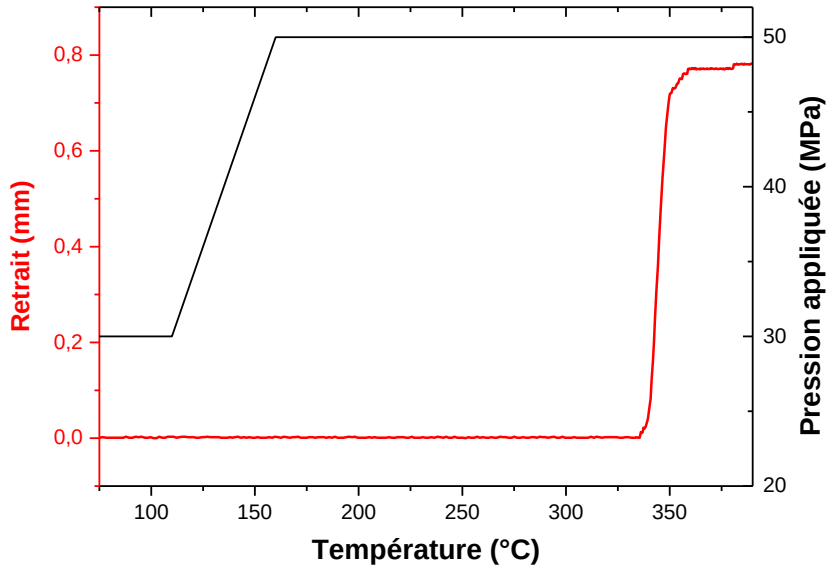


Figure II-24 : Exemple de courbe de retrait obtenue lors d'un essai SPS

Des études récentes montrent qu'en dehors du fait que la viscosité soit fortement dépendante de la température, la pression joue aussi sur celle-ci. En outre, cet effet de la pression sur la viscosité est très contrasté selon la nature et la composition du matériau. Ainsi, des chercheurs ont pu observer une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la pression, dans des verres silicatés par exemple [124]. Toutefois, ces expériences vont à l'encontre des théories de la viscosité dites du « volume libre » [125] qui prédisent toujours une augmentation de la viscosité avec

BY-NC-ND

la pression. Pour expliquer ce phénomène, Gupta [126] indique qu'il s'agissait d'une exception à la règle rendue possible lorsque la différence entre le coefficient de dilatation thermique du liquide à l'état d'équilibre et du verre est négative (sous contrainte mécanique). Cependant, cette approche nécessite la connaissance au préalable de cette différence ainsi que de la différence d'entropie entre le verre et le liquide, ce qui s'avère très complexe en pratique.

Des modèles théoriques issus de ces observations ont alors vu le jour, liant la décroissance de la viscosité avec des changements structuraux sous la pression tels que des changements de coordination, de degré de polymérisation, ou encore un affaiblissement des liaisons Si-O dans le cas des verres silicatés. Néanmoins, ces modèles ne permettent pas une unification concrète avec les concepts du volume libre. Ainsi, Schmelzer, Zanotto et Fokin [127] se sont inspirés de ces travaux pour uniformiser ces modèles tout en étant en accord avec les concepts de volume libre en proposant de distinguer la dépendance de la température et de la pression sur le volume libre. Au final, ils ont pu montrer que les concepts de volume libre permettent ce phénomène de décroissance de la viscosité sous contrainte mécanique, qui serait lié à un coefficient de dilatation thermique négatif. En outre, l'origine de cette diminution anormale du volume libre et donc de la viscosité du matériau reste à ce jour hypothétique et reposerait sur des changements structuraux.

Par ailleurs, lors de nos essais SPS (données non montrées ici) nous avons pu constater, avec l'élévation de la pression appliquée, une augmentation drastique de la croissance cristalline (augmentation de l'intensité et affinement des pics de Bragg) et que la phase TeO_2-α était favorisée. Comme le montrent des études menées sur l'influence de la pression sur la cristallisation [128], l'augmentation de la pression permet de réduire l'énergie de formation d'un nucléus et donc de promouvoir la cristallisation à plus basse température, ce qui permet d'expliquer une croissance de la phase TeO_2-α accrue. Ces études ont également pu mettre en évidence la réduction de la croissance cristalline à partir d'une pression critique (pour de très fortes pressions > GPa) s'expliquant par une forte décroissance de la vitesse de diffusion des atomes liée cette fois-ci à une augmentation de la viscosité.

Ainsi, dans le but d'obtenir une vitrocéramique transparente, l'idéal étant de favoriser la nucléation tout en limitant la croissance, l'analyse des diagrammes de diffraction

BY-NC-ND

des rayons X de vitrocéramiques SPS réalisées à 370°C pour des pressions comprises entre 20 et 80 MPa (matrice graphite) a permis d'établir qu'une pression de 50 MPa répondait au mieux à ces conditions et nous avons donc fixé ce paramètre pour les tests suivants.

b) Cycle thermique

Vitesse de montée en température

En ce qui concerne l'impact de la vitesse de chauffe, il est insignifiant vis à vis du taux de nucléation. Ce dernier est en effet clairement dominé par les conditions de pression et de température de frittage, car les vitesses utilisées en SPS sont conséquentes (entre 50 et 100°C/min). Néanmoins, nous avons pu observer pour des rampes supérieures à 80°C/min une pollution carbone de plus en plus importante. Ce phénomène a déjà été observé lors du frittage de poudre de $MgAl_2O_4$ [129]. Ainsi, Morita et al. émettent l'hypothèse qu'un accroissement de la vitesse de chauffe (autrement dit du courant électrique appliqué) conduit à une évaporation plus importante du carbone présent dans le papyex et/ou la matrice et donc à une pénétration plus importante de CO/CO_2 dans le matériau encore poreux. Nous nous sommes donc limités à des rampes de 50°C/min.

Temps de palier

Avec les conditions énumérées précédemment, nous avons constaté que la température de début de frittage était très similaire que ce soit pour de la poudre non compactée, un précompacté ou un préfritté, et se situait autour de 330°C. Toujours est-il que les meilleurs résultats de transparence, pour un verre fritté par SPS,

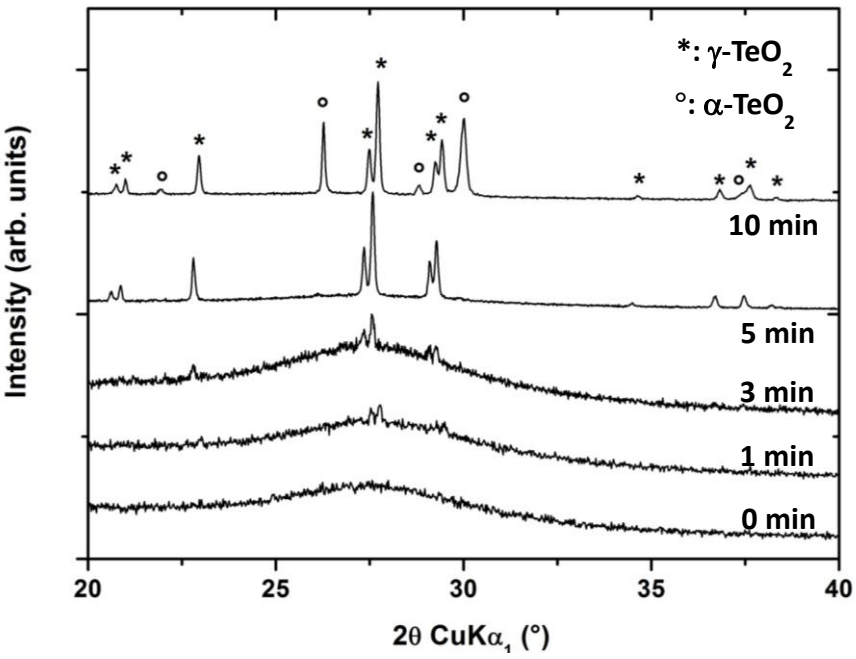


Figure II-25 : DRX d'échantillons élaborés par SPS (370°C, 50 MPa) à partir de préfrittés de poudre grossière avec différents temps de palier

BY-NC-ND

se trouvent autour de 360°C pour de la poudre et 370°C pour un préfritté (la cristallisation freinant le frittage).

De plus, à ces températures, le temps de palier ne doit pas excéder la minute pour un préfritté car la croissance cristalline est très rapide comme l'illustrent les clichés MEB (Figure II-26) et les données de DRX (Figure II-25) d'échantillons SPS réalisés à 370°C avec des temps de palier allant de 0 à 10 minutes.

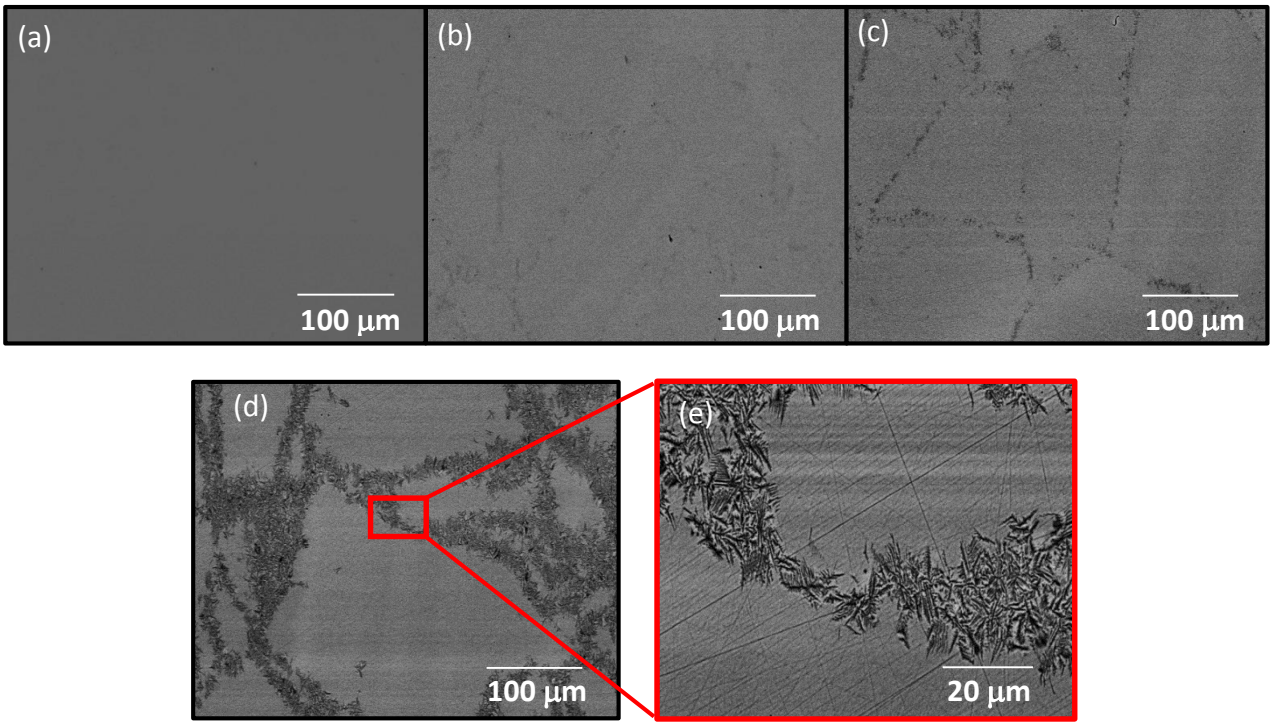


Figure II-26 : Images MEB d'un verre (a) et de vitrocéramiques (b, c, d) élaborées par SPS (370°C - 50 MPa) avec respectivement des temps de palier de 0, 1, 3 et 5 minutes (échantillons préalablement préfrittés). Zoom de l'image d montrant une croissance dendritique des cristaux de TeO_2-γ (e)

En revanche, en partant de poudre de verre, la cristallisation n'apparaît pas avant une dizaine de minutes mais plus le temps de palier est long plus la pollution carbone est importante, d'où la nécessité de faire des traitements les plus brefs possibles. Ainsi, ces résultats démontrent que la température de début de cristallisation dépend bien, en plus de la granulométrie de la poudre de départ, du taux de nucléation, lié à l'étape de pré-densification (cf II-2.4.1-b). Ainsi, dans les cas respectifs d'un préfritté de poudre grossière et d'une poudre grossière juste tamisée, les premiers cristallites apparaissent, par frittage SPS, respectivement à partir de 370°C et 380°C. À ce stade, la densification du matériau est déjà aboutie, ce qui permet d'obtenir des verres (0 min) et des vitrocéramiques (1-3 min) relativement transparentes (Figure II-16-f,g) avec

BY-NC-ND

toutefois une diffusion non négligeable de la lumière liée à la présence de clusters carbonés. Néanmoins, cette diffusion est fortement accrue pour les vitrocéramiques, étant donné la forme aciculaire des cristaux de TeO_2 γ ; le matériau devient complètement opaque à partir de 5 minutes de traitement SPS (Figure II-16-h).

c) Matrice

Nous avons également utilisé différents types de matrices. Les matrices classiques en graphite se sont révélées être les plus efficaces, de par leur faible résistivité électrique ($1{,}6 \times 10^{-5}$ Ω.m) et leur bonne conductivité thermique, elles permettent un frittage rapide et efficace. De plus, bien que comme tous les types de matrice, elles ont une durée de vie limitée (20-40 cycles dans nos conditions expérimentales). Elles sont néanmoins facilement remplaçables car peu onéreuses comparativement aux matrices en carbure de tungstène (WC) par exemple.

Cependant, elles sont « relativement » fragiles (résistance à la compression ~ 160 MPa) : nous avons alors utilisé des matrices en carbure de tungstène (93,5% WC - 6,5% Co) pour les tests à hautes pressions (≥ 100 MPa), leur résistance à la compression étant bien supérieure (~ 6,3 GPa). Aussi, étant beaucoup moins poreuse et chimiquement inerte aux températures étudiées, une réduction de la pollution carbone a été constatée car l'évaporation de carbone est alors limitée au papyex. Toutefois, nous n'avons jamais réussi à obtenir des échantillons aussi transparents qu'en matrice graphite. Ceci s'explique par le fait que la matrice utilisée était déjà relativement usée notamment à cause de phénomènes d'oxydation. Il s'ensuit que la conductivité électrique a dû drastiquement chuter sachant qu'une matrice neuve a un comportement métallique (résistivité de l'ordre de 10^{-7} Ω.m).

En outre, en comparaison avec les matrices graphites utilisées jusqu'alors, nous avons pu constater que cette matrice WC nécessitait un courant électrique plus important pour chauffer l'échantillon (du fait d'une résistance électrique accrue), favorisant ainsi la cristallisation. En effet, dans ce cas, la croissance cristalline s'avère beaucoup trop rapide, et se déroule simultanément à l'étape de frittage, et finalement empêche ce dernier d'être optimal. Au regard de ces résultats, nous avons ensuite décidé d'utiliser uniquement des matrices en graphite. L'utilisation d'autres types de matrice (acier par

BY-NC-ND

exemple) par rapport au graphite n'a que peu d'intérêt car le graphite possède de très bonnes propriétés électriques et mécaniques et a un faible coût.

d) Atmosphère

Nous n'avons pas réalisé de tests sous vide du fait d'une possible réduction du Te^{4+} en Te métallique (ce dernier étant très toxique) dans ces conditions de pression et de température. En tenant compte de cet élément ainsi que des faibles températures de travail (< 400°C), deux atmosphères moins réductrices ont été expérimentées. Dans un premier temps, les essais ont simplement été réalisés sous air. Puis, des essais similaires sous flux d'argon ont été menés pour observer un éventuel impact sur la pollution carbone : la proportion d'oxygène dans la chambre étant fortement réduite, dans ce cas, les réactions décrites dans le paragraphe II-2.4.1-a entre le carbone et l'oxygène devraient être limitées.

Cependant, les résultats se sont révélés identiques dans les conditions de pression et de température étudiées. On peut penser que ces résultats s'expliquent par le fait que, malgré la réalisation d'un vide moyen (6 Pa) avant l'ajout du flux d'argon, il existe toujours une faible pression partielle de CO et CO_2 dans la chambre due à l'environnement graphitique du SPS (matrice, wafers, papyex). Le rôle joué par l'étape de préfrittage est beaucoup plus important que celui de la nature de l'atmosphère sur la pollution carbone.

e) Séquence de pulses

Lors des essais SPS, la régulation en température est gérée par l'application de pulses de courant électrique à travers la matrice. Cette séquence illustrée par la Figure II-27 peut être modifiée (temps par pulse fixé à 3 ms) en accroissant la proportion de pulses ou de temps morts. Ainsi, des essais similaires avec des séquences 12;2, 2;6, 24;2 et 99;1 ont été réalisés.

Dans la littérature, on trouve des études sur l'influence de la séquence de pulses SPS sur le frittage de poudres céramiques [130, 131]. Ainsi, lorsque la proportion de pulses par rapport au nombre de temps morts est plus importante (autrement dit lorsqu'on se rapproche d'un courant continu), l'intensité du courant électrique a tendance à augmenter, ce qui se traduit par une diminution de la température de frittage. En effet,

BY-NC-ND

on peut penser que plus d'arcs électriques sont produits, plus la surface des grains devient réactive, et donc plus les grains fluent rapidement. A l'inverse, plus il y a de temps morts dans la séquence, plus la densité d'arcs électriques est faible et les pulses sont alors beaucoup plus irréguliers et brutaux, ce qui pourrait alors impacter la cristallisation.

Ainsi, cette étude a été initiée dans le but d'évaluer l'influence de la séquence de pulses sur la cristallisation de nos échantillons par SPS en se basant sur l'existence de variations de l'intensité du courant électrique en fonction de la séquence de pulses. Par ailleurs, la découverte accidentelle d'un brusque changement de réactivité de nos échantillons lors de l'utilisation de matrices de différentes hauteurs (3 et 4 cm) fait que nous avons été particulièrement « sensibilisés » à l'influence du courant électrique.

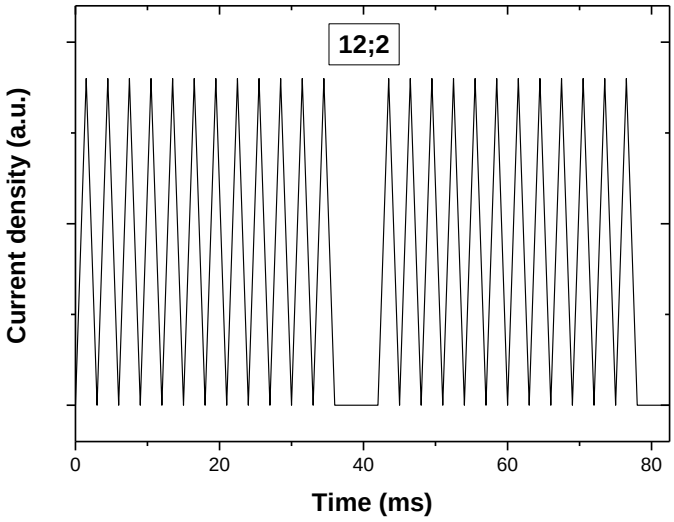


Figure II-27 : Représentation schématique d'une séquence de pulses 12;2 (12 pulses ; 2 temps morts)

En effet, l'utilisation d'une matrice de hauteur plus importante nécessite un courant plus important pour pouvoir être portée à la même température. On comprend aisément que la résistance électrique de la matrice soit plus élevée si la hauteur est plus importante. Ceci a ainsi conduit à observer la cristallisation de la phase TeO_2-α alors que dans les mêmes conditions nous cristallisions jusqu'alors uniquement TeO_2-γ. Ce phénomène s'expliquerait par le franchissement brutal d'énergies d'activation [132], lié à un important supplément de puissance électrique apportée par l'accroissement de la densité de courant traversant le matériau ($P = R \times I^2$).

En outre, nous avons bien mesuré des intensités de courant qui augmentent et une température de frittage qui diminue lorsqu'on se rapproche d'un courant continu. Toutefois, aucune influence sur la cristallisation n'a été observée. Notre hypothèse expliquant ce phénomène repose sur le fait que, pour la séquence 99;1, on atteint une densité de courant seulement 10% supérieure à celle mesurée avec la séquence de

BY-NC-ND

pulses classique (12;2) contre près de 50% supérieure lors de l'utilisation d'une matrice ayant une hauteur environ 33 % supérieure à celle utilisée classiquement.

II-2.4.3 Effet du nettoyage par recuit sous plasma RF d'O_2 ou recuit sous flux d'O_2 sur la post-décarbonation de verres SPS

Afin d'éliminer la pollution carbone résiduelle, des solutions ont été envisagées, en plus de toutes les optimisations déjà apportées. Le principe consiste à faire dégazer sous forme de CO_2 les particules de carbone piégées au sein des pastilles, soit à l'aide d'un recuit sous plasma RF (radiofréquences) d'O_2, soit à l'aide d'un recuit en four traditionnel sous flux d'O_2.

a) Nettoyage par recuit sous plasma RF d'O_2

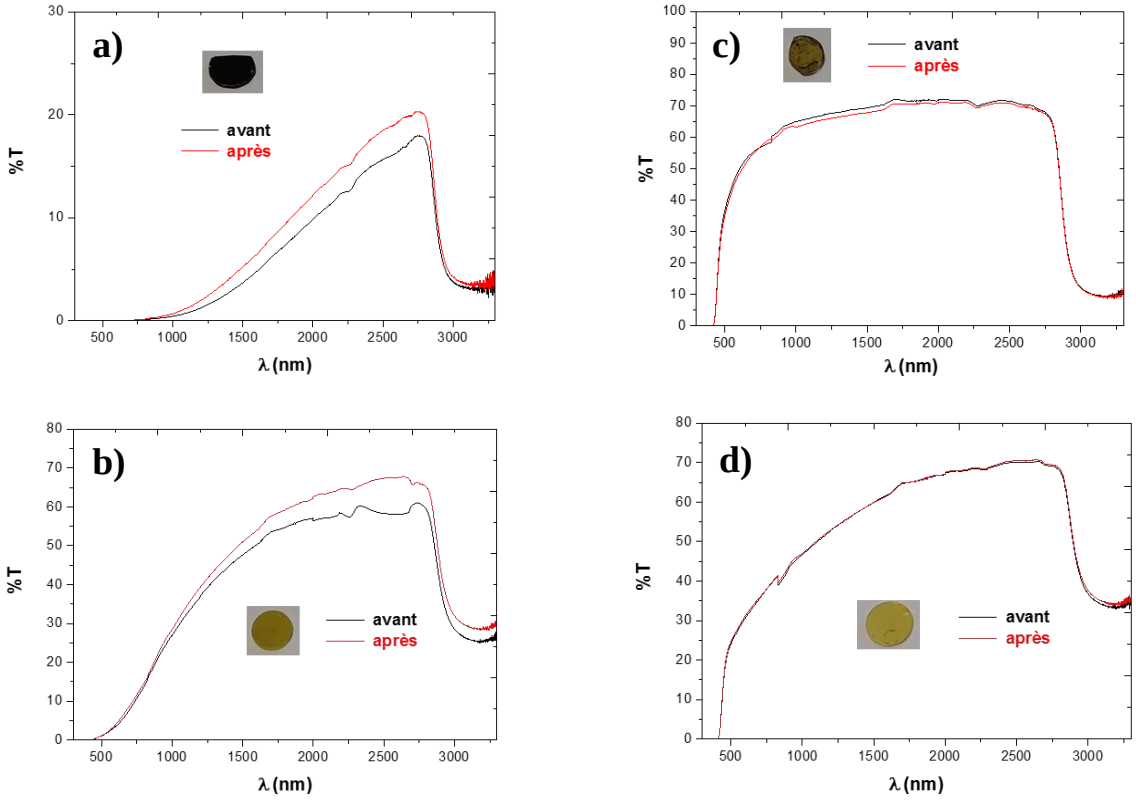


Figure II-28 : Photographies de verres SPS traités au plasma d'O_2 et spectres de transmissions optiques associés avant et après traitement. (a) poudre fine (b) poudre fine avec préfrittage (c) poudre grossière (d) poudre grossière avec préfrittage

Un tel recuit sous plasma RF d'O_2 est généralement utilisé afin de nettoyer les résidus organiques demeurant en surface suite à un processus de photolithographie. Ainsi, la

BY-NC-ND

puissance du récepteur plasma, utilisé en salle blanche au sein de l'institut XLIM (à Limoges), est fixée à 150 W.

Afin de mettre en évidence l'éventuelle efficacité d'un tel nettoyage par plasma d'O_2 sur la décarbonation, des verres SPS élaborés avec étape de préfrittage ou non et réalisés en partant de différentes populations de poudres, ont été sélectionnés. Des mesures de transmission optique avant et après nettoyage ont été effectuées sur une même zone, repérée au préalable. L'intérêt d'un tel éventail d'échantillons vient du fait que la diffusion du carbone, comme évoquée précédemment, est répartie de façon beaucoup plus homogène dans le cas de la poudre fine, alors que cette pollution, dans le cas des échantillons élaborés à partir de poudre grossière est piégée sous forme de gros agrégats au cœur de l'échantillon.

Ainsi, ces tests montrent que l'aspect visuel ne change pas ou peu (transmissions identiques dans le domaine du visible). De plus, aucune amélioration de la transmission optique dans la gamme 300-3300 nm n'est observée pour les échantillons mis en forme à partir de poudre grossière (Figure II-28-c et-d). En revanche, pour ceux réalisés à partir de poudre fine (Figure II-28-a et -b), une nette amélioration de la transmission optique dans l'infra-rouge est constatée. En outre, nous pouvons en déduire que le nettoyage par plasma d'O_2 s'effectue essentiellement en surface et n'est donc pas adapté à une décarbonation de cœur.

b) Décarbonation par recuit sous flux d'O_2

Nous avons également tenté des recuits à des températures proches de la température de transition vitreuse en four traditionnel sous flux d'O_2. Cependant, l'apport d'oxygène catalyse très fortement la céramisation des échantillons déjà frittés par SPS. Cette piste a donc également été abandonnée.

II-3. Caractérisation de la SHG des vitrocéramiques SPS

Suite à l'obtention de vitrocéramiques par SPS avec une cristallisation en volume de la phase non-centrosymétrique TeO_2-γ, les propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux de celles-ci ont pu être caractérisées. Ainsi, nous avons été en mesure de déterminer l'intensité relative de génération de seconde harmonique en fonction du taux de cristallisation. Les vitrocéramiques obtenues étant faiblement transparentes (à la longueur d'onde d'émission du laser), nous avons seulement pu effectuer les

BY-NC-ND

mesures en géométrie de réflexion. Pour cela, nous avons utilisé un laser Nd-YAG ($Nd:Y_3Al_5O_{12}$) émettant à 1064 nm avec le montage représenté sur la Figure II-29.

Pour récupérer tous les photons à 2ω (532 nm) générés par les cristaux non-centrosymétriques, le faisceau divergent réfléchi par l'échantillon est d'abord collecté et refocalisé sur le détecteur grâce à un système de lentilles convergentes. Le rayonnement infra-rouge fondamental est éliminé par deux séries de filtres (un filtre passe bas et un filtre interférentiel à 532 ± 5 nm). Enfin, le détecteur correspond à un tube photomultiplicateur alimenté par une haute tension et dont la sortie est envoyée sur un oscilloscope numérique.

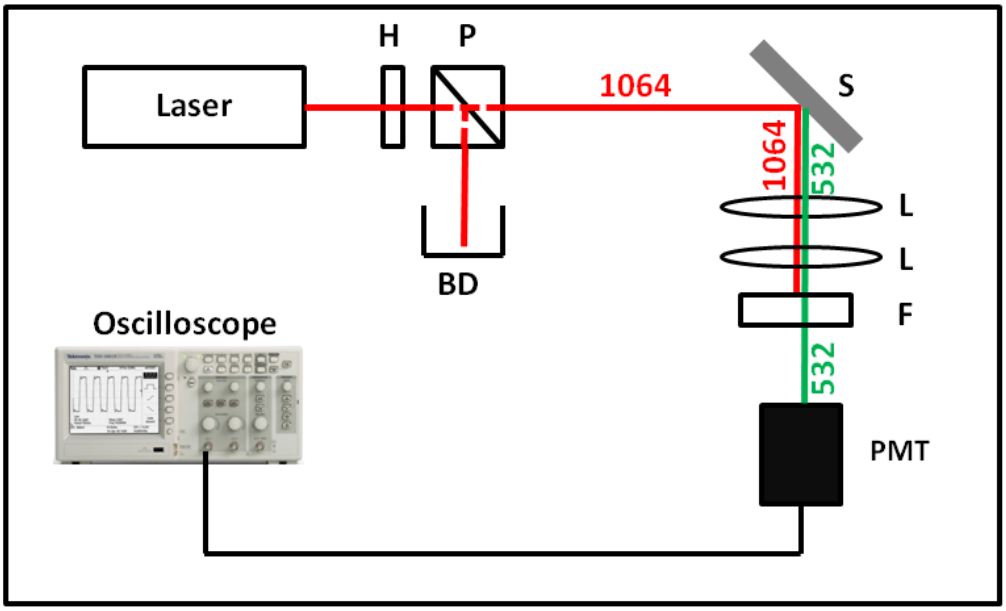


Figure II-29 : Schéma représentatif du montage de mesure de SHG utilisé, en géométrie de réflexion

La SHG étant un phénomène non-linéaire d'ordre deux, l'énergie de la seconde harmonique (SH) doit être une fonction quadratique de l'énergie fondamentale. La puissance de la SH est ainsi décrite par l'expression [133] :

$$P(2\omega) = \frac{K.l_c^2.P^2(\omega)}{A} \qquad \textbf{(II.3.1)}$$

où l_c est la longueur de cohérence, A l'aire du faisceau, K une constante dépendante du matériau proportionnelle à $d^2(2\omega)$ (d étant la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux) et $P(\omega)$ la puissance fondamentale. En appliquant la fonction logarithmique à l'équation précédente on a alors :

BY-NC-ND

$$\log P(2\omega) = \log(K') + 2.\log P(\omega) \qquad \textbf{(II.3.2)}$$

Ainsi, si le phénomène observé est bien de la SHG, la courbe log-log de l'énergie résultante en fonction de l'énergie incidente, doit correspondre à une droite de pente strictement égale à 2. Expérimentalement, nous obtenons une droite de pente égale à 2,03 (Figure II-30-b), ce qui confirme que le phénomène observé est bien de la SHG et non de la fluorescence.

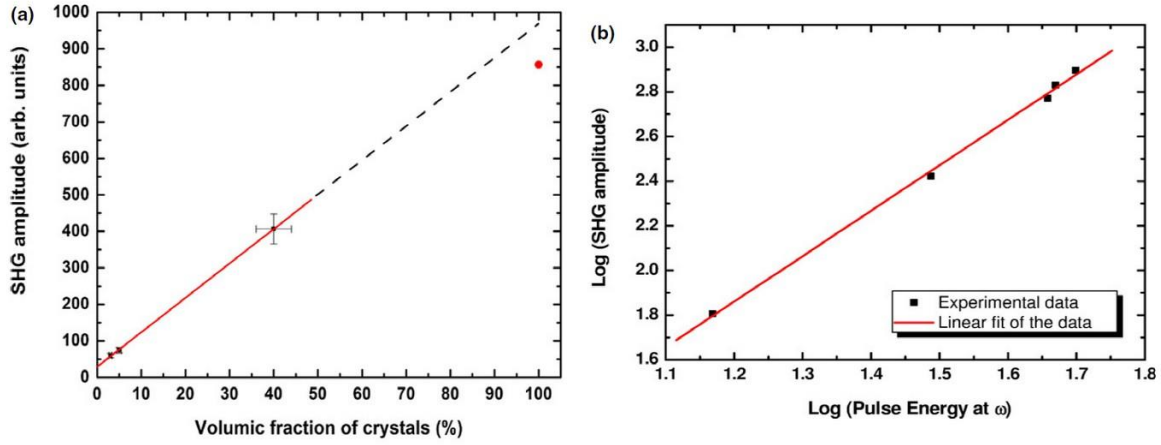


Figure II-30 : Intensité du signal de SHG en fonction du taux de cristallinité (a). Courbe log-log caractéristique de l'observation d'un phénomène de SHG

Enfin, en comparant les intensités de SHG de nos vitrocéramiques élaborées par SPS, sachant que pour celles-ci la forme et la taille des cristaux (évaluée par la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction) sont identiques, on observe bien une dépendance linéaire du signal par rapport à la fraction volumique de cristaux non-centrosymétriques de TeO_2-γ (Figure II-30-a) (la fraction volumique de cristaux a été estimée par analyse d'images MEB pour chaque échantillon).

Enfin, nous avons pu confirmer l'obtention d'une valeur nulle dans le cas du verre alors que, pour l'échantillon totalement cristallisé, l'intensité du signal s'écarte légèrement de la pente du fait de l'apparition de la phase TeO_2-α qui, pour rappel, génère 20 fois moins de SHG que la phase TeO_2-γ. Ceci n'est en aucun cas lié à une diminution de la transparence de la vitrocéramique, seule la surface de l'échantillon est sondée à l'aide de ce protocole.

BY-NC-ND

II-4. Bilan

En conclusion, pour obtenir un verre ou une vitrocéramique transparente par SPS, il faut que :

- la porosité ouverte avant le traitement SPS soit réduite afin que la pollution carbone liée à l'environnement graphitique du SPS soit limitée ;
- la cinétique de nucléation-croissance soit réduite ou tout au moins contrôlée ; une croissance cristalline concourante au frittage limitant la densification du matériau.

Pour limiter la pollution carbone, une étape de préfrittage de la poudre est donc essentielle. De même, l'utilisation de barrières physiques limitant la diffusion du carbone (telles qu'un enrobage de poudre d'alumine) est préférable.

La cinétique de nucléation-croissance peut être contrôlée par la granulométrie et l'état de surface de la poudre de verre. De même, cette cinétique est dépendante de la pression et de la température appliquées lors du traitement SPS.

Ainsi, les meilleurs résultats en terme de transmission optique pour un verre élaboré par SPS sont obtenus pour un préfritté de poudre grossière ayant préalablement subi un traitement d'élimination des débris de verre présents sur la surface des grains après broyage/tamisage et qui agissent tels des centres de nucléation préférentiels limitant le frittage. De plus, les conditions SPS idéales se résument à une pression de 50 MPa et une température de frittage de 360°C.

Pour obtenir une vitrocéramique transparente présentant des cristaux de TeO_2-γ, partir d'un préfritté de poudre grossière est toujours préférable mais la surface des grains ne doit pas être « nettoyée » car les débris de verre favorisent la nucléation de la phase TeO_2-γ aux interfaces inter-granulaires. Toutefois, nous ne pouvons pas partir de poudre fine de verre car, dans ce cas, la cinétique de nucléation-croissance est alors beaucoup trop importante et conduit à l'obtention d'un matériau opaque. Enfin, les conditions SPS idéales se résument à une pression de 50 MPa et une température de frittage de 370°C. Les premiers cristaux sont observées à partir d'une minute de traitement thermique et une certaine transparence est maintenue pour des temps de palier allant jusqu'à 3 minutes. A partir de 5 min, le matériau devient complètement

BY-NC-ND

opaque, la diffusion de la lumière liée aux cristaux de TeO_2-γ étant très importante du fait de la croissance dendritique de cette phase.

Ainsi, grâce à l'emploi de la technique SPS, des vitrocéramiques partiellement transparentes avec des cristaux non-centrosymétriques répartis dans tout le volume du matériau ont pu être obtenues. Enfin, nous avons pu mettre en évidence que ces vitrocéramiques élaborées par SPS génèrent bien de la SHG et que l'intensité de cette dernière est proportionnelle à la fraction volumique de cristaux non-centrosymétriques.

Toutefois, la transparence de ces vitrocéramiques reste très limitée et donc leur utilisation pour des applications en optique non-linéaire semble irréalisable. En tenant compte de toutes ces informations, nous pouvons donc imaginer que, pour élaborer une vitrocéramique très transparente par frittage SPS, une première approche serait de changer de composition vitreuse en cherchant un verre plus stable thermiquement afin de limiter les cinétiques de nucléation-croissance. Une autre voie, qui semble plus prometteuse, serait d'adopter une approche matériau « composite », en co-frittant à basse température une poudre de verre stable avec une poudre nanocristalline générant de la SHG. La dispersion homogène des cristaux, dont la taille et la forme peut être contrôlée afin de limiter les phénomènes de diffusion de la lumière, au sein de tout le volume du matériau constituera alors le point essentiel dans le but d'obtenir une vitrocéramique très transparente, et qui permette de doubler la fréquence.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre III. Élaboration d'une vitrocéramique transparente à base de cristaux ferroélectriques

Le but premier de ce travail est de trouver des voies alternatives au frittage par SPS qui conduit à des vitrocéramiques ayant une transparence limitée. Aussi, l'amélioration des performances de génération de seconde harmonique par rapport aux vitrocéramiques élaborées par SPS et contenant des cristaux de la phase non-centrosymétrique TeO_2-γ sera recherchée. Ainsi, ce chapitre sera consacré aux travaux visant à l'obtention d'une vitrocéramique transparente et mettant en avant les propriétés optiques non-linéaires de 2nd ordre exceptionnelles de phases ferroélectriques exemptes de plomb telles que $LiNbO_3$ (LNO) ou $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT).

Enfin, ce chapitre sera divisé en deux voies de synthèse :

- une voie qualifiée de « classique » où l'on étudiera la cristallisation d'un verre du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 contenant ou non des particules d'or servant d'agent nucléant ;
- une voie composite basée sur la dispersion de cristaux ferroélectriques (LNO, NBT) au sein d'une matrice vitreuse sélectionnée dans le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5.

III-1. État de l'art

III-1.1 Intérêt en optique non-linéaire d'une vitrocéramique transparente basée sur des cristaux ferroélectriques

La fabrication de monocristaux étant longue et très coûteuse, la société Corning a développé le concept de vitrocéramiques ferroélectriques transparentes (matrice vitreuse + cristaux ferroélectriques) dès les années 1960. Ainsi, la faisabilité a été initialement démontrée dans des systèmes à base de SiO_2 par cristallisation contrôlée de phases ferroélectriques telles que $BaTiO_3$ ou $LiNbO_3$. Dans ces cas, la transparence est seulement accessible pour des tailles de cristallites inférieures à 100 nm du fait d'une différence d'indices de réfraction très importante entre les cristaux ferroélectriques et le verre. Par ailleurs, pour des tailles de particules de cet ordre de grandeur, le comportement ferroélectrique est toujours présent.

BY-NC-ND

Toutefois, l'intérêt de ce type de matériaux pour des applications dans le domaine de la photonique est plus récent. En effet, ce dernier est lié à la demande croissante actuelle pour des outils de télécommunication toujours plus rapides, poussant ainsi la recherche dans le domaine de l'optique non-linéaire. Il existe donc un besoin « urgent » en matériaux transparents et optiquement actifs pour l'amplification, la commutation ultra-rapide (temps de communication de l'ordre de la picoseconde), les senseurs, les transducteurs optiques …

Ainsi, outre leur anisotropie structurale donnant lieu à une polarisation spontanée, les cristaux ferroélectriques se caractérisent par des propriétés optiques non-linéaires telles que l'effet électro-optique (variation d'indice de réfraction avec l'application d'un champ électrique) ; la génération de seconde harmonique ; la photoréfraction (variation d'indice de réfraction en réponse à une irradiation) et bien d'autres. Pour donner un exemple, l'effet électro-optique est déjà utilisé dans des dispositifs optiques ultra-rapides tels que les interféromètres Mach-Zehnder [134, 135] (modulateurs fabriqués à partir de monocristaux de $LiNbO_3$).

Les vitrocéramiques ferroélectriques transparentes constituent donc une alternative potentiellement intéressante par rapport aux monocristaux bien que les propriétés des cristaux présents dans une matrice vitreuse soient généralement moins bonnes que celles d'un monocristal. Il peut même se produire que la propriété soit inexistante du fait de l'existence d'une taille critique, dépendante du matériau, en dessous de laquelle on observe, par exemple, la stabilisation d'un polymorphe paraélectrique à température ambiante. Nous pouvons citer à titre d'exemple les travaux d'Uchino et al. [136] montrant la précipitation de la phase cubique de $BaTiO_3$ pour des tailles de particules inférieures ou égales à 0,12 µm (la phase quadratique étant normalement la plus stable à température ambiante). De plus, pour que la réponse optique puisse être efficace, ces vitrocéramiques doivent présenter :

- une fraction volumique importante en phase ferroélectrique, ce qui pose donc des contraintes supplémentaires au niveau de la transparence optique et nécessite une cristallisation en volume;
- un alignement des cristallites optiquement actifs difficilement réalisable et ce d'autant plus que la taille des cristallites est faible.

BY-NC-ND

Afin d'outrepasser les contraintes liées aux tailles de particules, de nombreuses recherches ont donc été menées dans les systèmes tellurites ; les phases ferroélectriques ayant généralement des indices de réfraction relativement proches des verres à base de TeO_2, constituant ainsi des matrices idéales pour la cristallisation in-situ ou la dispersion de phases ferroélectriques.

Dans la littérature, nous trouvons déjà quelques résultats encourageants pour les verres tellurites avec, par exemple, l'observation du phénomène de génération de seconde harmonique suite à la cristallisation (sur une couche de quelques micromètres) de phases ferroélectriques telles que $LiNbO_3$ [22, 69], $BaTiO_3$ [72, 137], $KNbO_3$ [70, 89] ou encore $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ [138]. Cependant, dans tous ces cas, la cristallisation demeure majoritairement de nature surfacique d'où notre volonté d'utiliser des techniques non-conventionnelles permettant la cristallisation en volume telles que l'ajout d'un agent nucléant ayant déjà fait ses preuves dans le système BaO-TiO_2-TeO_2 [12] ; ou encore différentes techniques de dispersion de cristaux ferroélectriques dans une matrice vitreuse (par fusion [9, 139] ou frittage).

Par ailleurs, les tailles reportées des cristaux sont souvent multi-microniques. Notre intérêt se portera donc également sur l'obtention de cristaux ferroélectriques de tailles submicroniques en faisant appel à des techniques physiques telles que la mécanosynthèse (réduction de taille par effet mécanique) ou encore en utilisant une voie chimique d'élaboration telle que la synthèse par voie hydrothermale.

III-1.2 Description des phases cristallines $LiNbO_3$ et $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

$LiNbO_3$ (LNO)

Le niobate de lithium est une phase ferroélectrique à température ambiante. Il est très utilisé sous forme de monocristal et aussi en couches minces en tant que doubleur de fréquence, capteur piézoélectrique, guide d'ondes et dans de nombreuses autres applications en optique linéaire et non linéaire. Ses propriétés optiques non-linéaires d'ordre 2 exceptionnelles lui permettent notamment d'engendrer une SHG plus de 20 fois supérieure à celle de TeO_2-γ [73]. Sa structure a été déterminée en 1966 par Abrahams et al [140]. Le groupe d'espace est *R3c*. En considérant la maille comme hexagonale avec les paramètres suivants : a = 5,148 Å, c = 13,863 Å, la structure peut être décrite par des plans d'atomes d'oxygène dans une maille distordue avec 1/3 des

BY-NC-ND

sites octaédriques remplis par des atomes de lithium 1/3 par des atomes de niobium et 1/3 vacants (Figure III-1, octaèdres non repréentés). De plus, dans la direction de l'axe c, pour la forme ferroélectrique, les atomes sont rangés dans cet ordre : Nb, lacune, Li, Nb, lacune, Li, ... créant ainsi un axe polaire à l'origine des propriétés diélectriques de $LiNbO_3$. Sa température de Curie est d'environ 1210°C et sa température de fusion est de 1257°C. Il est transparent pour des longueurs d'onde comprises entre 350 et 5500 nm et son indice de réfraction linéaire est estimé à 2,23 à 1064 nm [141].

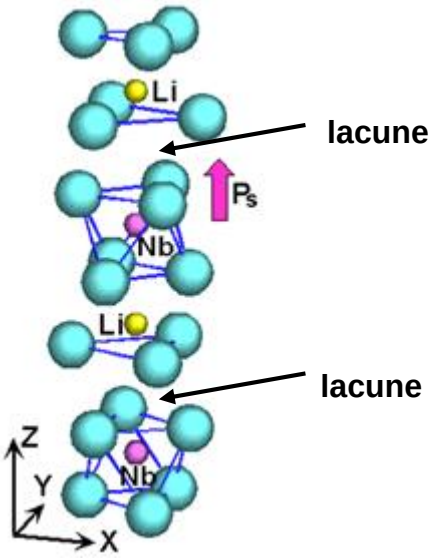


Figure III-1 : Représentation schématique de la structure anisotrope de la phase $LiNbO_3$

$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT)

Le composé $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ a été découvert en 1961 par Smolensky et al. [142]. Cette phase est alors décrite comme ayant une structure type pérovskite ABO_3 dans laquelle, le site cuboctaédrique A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site octaédrique B. La maille a longtemps été décrite comme étant rhombohédrique (groupe d'espace *R3c*, tout comme $LiNbO_3$), avec les paramètres de la maille multiple hexagonale suivants : a = 5,4887 Å et c = 13,5048 Å [143]. À l'échelle de la maille, la polarisation de NBT est assurée par le tilt des octaèdres (illustrée par la flèche) par rapport à une structure pérovskite idéale (provoqué par un déplacement des cations par rapport au centre du site cristallographique), selon la direction de l'axe d'ordre 3, comme nous pouvons le voir sur la Figure III-2 qui représente cette structure vue selon l'axe c. Depuis quelques années, cette structure

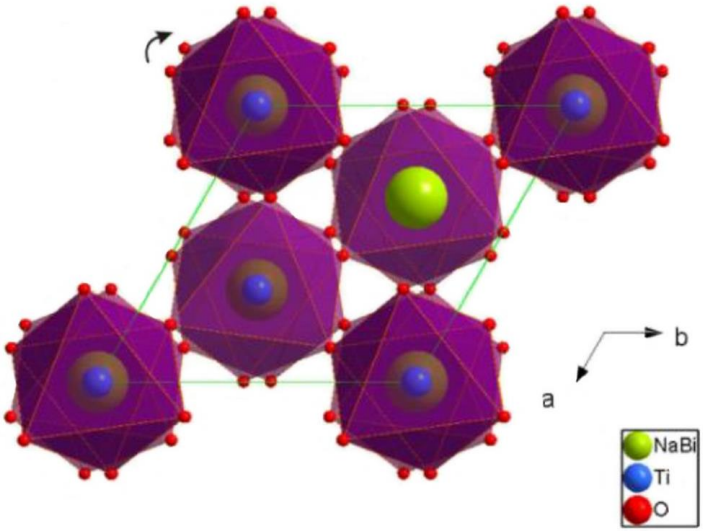


Figure III-2 : Projection de la structure de $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ dans le plan (a,b)

BY-NC-ND

est toutefois rediscutée et redéfinie. En effet, Gorfman et al. [144] ont observé que NBT possédait une symétrie plus faible que la symétrie rhomboédrique. Des expériences de DRX haute résolution sur des monocristaux de NBT révèlent que la maille NBT serait plus vraisemblablement monoclinique et appartiendrait au groupe d'espace *Cc* [145].

En outre, à température ambiante, NBT est ferroélectrique et possède les caractéristiques suivantes : une polarisation rémanente P_r = 38 µC/cm^2 associée à un champ coercitif E_c = 73 kV/cm. Sa température de Curie est égale à 320°C (dans ce cas, elle ne correspond pas à une transition structurale mais à la température où l'on observe un maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation, correspondant à l'apparition d'une variété anti-ferroélectrique, est d'environ 230°C. Pour ce qui est des propriétés optiques, l'indice de réfraction linéaire de NBT est approximativement égal à 2,4 à 1064 nm [146], correspondant à une différence d'indices assez significative par rapport aux indices communément mesurés dans le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 (2-2,1). Ceci motivera ultérieurement la recherche de poudres nanostructurées pour limiter la diffusion de la lumière aux interfaces verre/cristal.

III-1.3 Cristallisation « classique » de verres du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5

Ce système a été étudié pour la première fois par Komatsu et al. [22, 69]. Ainsi, les limites du domaine vitreux ont été déterminées (Figure III-3) en utilisant des températures de fusion comprises entre 900 et 1200°C en creuset platine et en effectuant une trempe entre deux plaques d'acier. Bien que la cristallisation soit de nature surfacique pour les verres de ce système, une vitrocéramique transparente (d'après une photographie de piètre qualité) avec

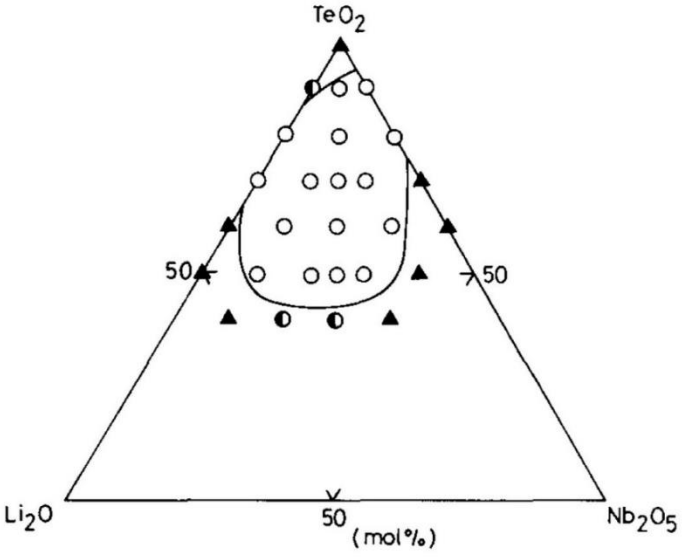


Figure III-3 : Étendue du domaine vitreux pour le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 [69]

BY-NC-ND

cristallisation de la seule phase $LiNbO_3$ (Figure III-4) a néanmoins été obtenue grâce un rapport Li^+/Nb^{5+} et un cycle thermique adaptés. En effet, il existe au moins deux autres phases secondaires susceptibles de cristalliser au sein de ces verres (Figure III-5) et la composition vitreuse joue un rôle crucial sur la stabilité de ces phases.

Pour de fortes proportions de niobium, une phase cubique pyrochlore avec une composition hypothétique de type $Li_{2-2x}Nb_2O_{6-x}$ contenant une faible proportion de Te^{4+} a tendance à se former tandis que, pour de fortes proportions de lithium, il se forme majoritairement une phase, sans doute structuralement proche de $LiNbO_3$, qui reste encore non identifiée à ce jour.

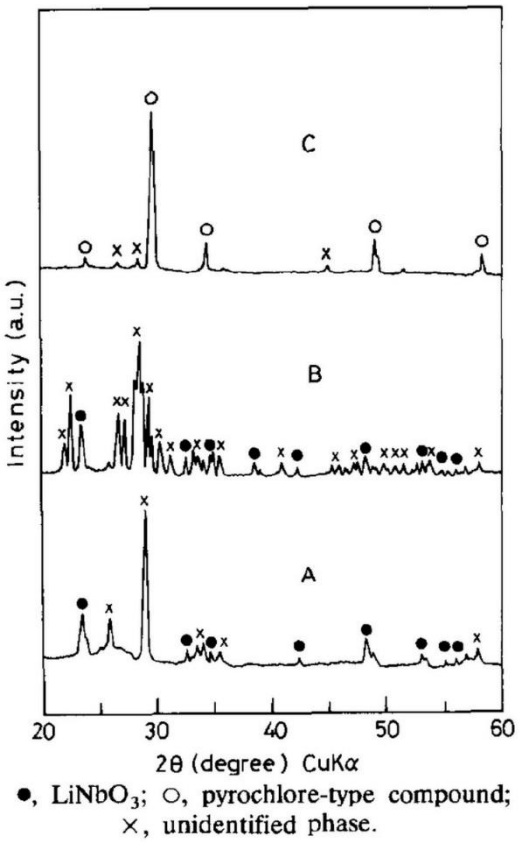


Figure III-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés pour des verres de composition $50TeO_2$-$(50-x)Li_2O$-xNb_2O_5 : (A) x=10, traité à 420°C-24h ; (B) x=20, traité à 460°C-24h ; (C) x=30, traité à 515°C-24h [69]

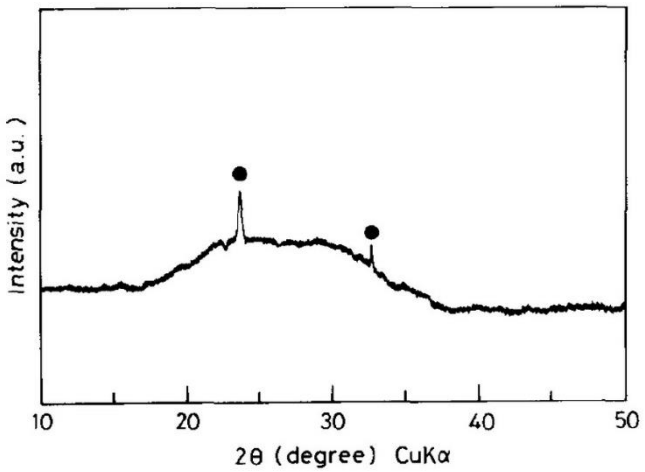


Figure III-4 : Diagramme de diffraction des rayons X mesuré dans le cas d'un échantillon initial de verre de composition 50 TeO_2-35Li_2O-15Nb_2O_5 traité à 360°C-5h puis 375°C-24h (●, $LiNbO_3$) [69]

Étant donné que le rôle des ions Li^+ et Nb^{5+} dans la structure des verres de ce système est bien différent et que tous les ions Li^+ et Nb^{5+} ne vont certainement pas diffuser dans les cristaux en cours de formation, cette différence va donc affecter le rapport Li^+/Nb^{5+} dans les cristaux formés. Ainsi, les résultats de diffraction des rayons X (Figure III-5) montrent qu'une grande proportion d'ions Li^+ est nécessaire à la stabilité du verre et donc un rapport Li/Nb = 1 est insuffisant pour former des cristaux de $LiNbO_3$. Pour isoler cette phase, le rapport Li/Nb, dans la composition du verre, est donc un facteur déterminant et doit idéalement

BY-NC-ND

avoisiner 2,5. En s'appuyant sur ces travaux, notre objectif va ainsi être de trouver une technique permettant la nucléation en volume de la phase ferroélectrique $LiNbO_3$.

III-1.4Dispersion de cristaux ferroélectriques dans une matrice vitreuse

Du fait de la nature surfacique de la cristallisation « classique » des verres du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5, Kim et al. [9] ont également entrepris la réalisation d'une vitrocéramique transparente en essayant tout simplement de disperser des cristaux de $LiNbO_3$ présentant différentes tailles au sein du mélange des poudres porté à la fusion.

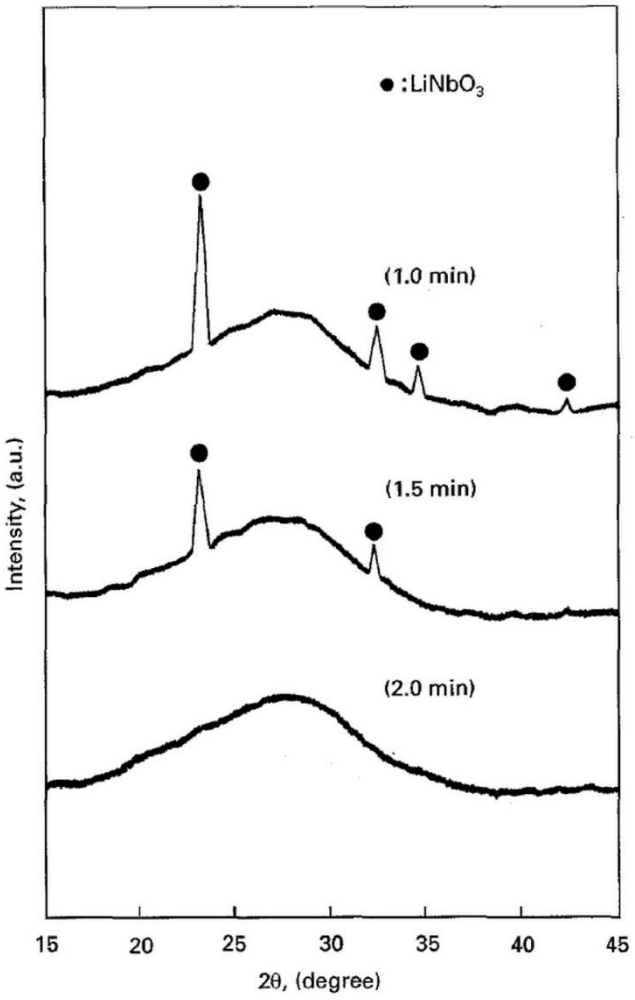


Figure III-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés pour des mélanges de poudres de verre $80TeO_2$-$15Li_2O$-$5Nb_2O_5$ et de cristaux de $LiNbO_3$ (15 wt %) refondus à 950°C [9]

Cette voie est qualifiée de voie « composite » car elle ne correspond pas à la cristallisation classique d'un verre dans le but d'obtenir une vitrocéramique. Le temps de fusion est alors très court, typiquement entre 1 et 5 minutes. Là encore, il est possible d'obtenir une vitrocéramique assez transparente ne contenant que $LiNbO_3$ (Figure III-6), avec une matrice possédant un fort rapport Li/Nb (≥ 3), à savoir 80 TeO_2 - 15 Li_2O - 5 Nb_2O_5, afin d'éviter la transformation de phase $LiNbO_3 \rightarrow LiNb_3O_8$.

Étant donné la différence d'indice entre ces verres (n ~ 2,0-2,1) et $LiNbO_3$ (n ~ 2,2), il semble théoriquement peu évident d'obtenir une vitrocéramique transparente avec des cristaux de tailles microniques. Cependant, les cristaux qu'ils ont sélectionné sont de l'ordre de la dizaine de micromètres, et ont tendance à s'agglutiner, formant des amas de plusieurs dizaines de microns (Figure III-7). En outre, ils sont spatialement

BY-NC-ND

mal répartis au sein de l'échantillon, ont à tendance à se retrouver proche de la surface et n'occupent donc pas le volume. En effet, même à ces températures, du fait des temps de fusion très courts, la viscosité du milieu reste faible et la mobilité des cristaux est donc insuffisante.

Le temps de fusion est le paramètre clé et il contribue fortement à l'homogénéité du mélange. Ainsi, pour un composite contenant au départ 15 % massique de cristaux de $LiNbO_3$, ceci se traduit par une baisse de plus de 15% de la transmission optique dans le meilleur des cas, accompagnée également d'une diffusion importante pour des longueurs d'ondes inférieures à 550 nm (Figure III-8).

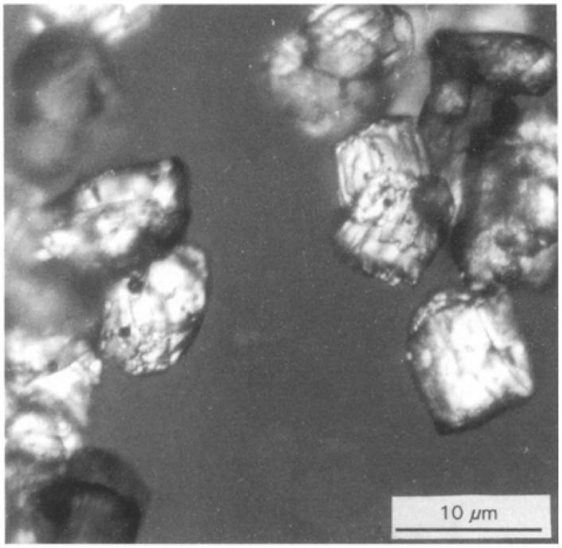


Figure III-7 : Cliché de microscopie optique d'un échantillon obtenu par fusion à 950°C pendant 1min30s [9]

En suivant la même démarche, cette équipe de recherche a également réussi à disperser des cristaux de $KNbO_3$ dans un verre du système TeO_2-Nb_2O_5-K_2O [139]. De même, il paraît intéressant de mentionner qu'une une équipe chinoise [8] a obtenu d'excellents résultats de transparence optique en dispersant des cristaux de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopés au Ce^{3+} dans un verre tellurite de composition complexe par fluage du verre dans le but d'élaborer de nouvelles LED à émission de lumière blanche.

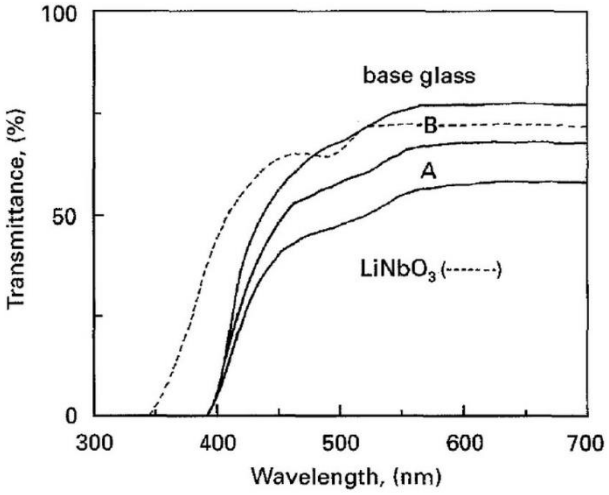


Figure III-8 : Spectres de transmission optique d'échantillons obtenus par fusion à 950°C pendant 1min (A) et 1min30sec (B) [9]

III-1.5 Dispersion de nanoparticules métalliques dans un verre

La dispersion de nanoparticules métalliques dans une matrice vitreuse est très étudiée, ces dernières agissant comme centres nucléants, elles permettent donc de

BY-NC-ND

promouvoir la cristallisation en volume [12]. De plus, les nanoparticules métalliques permettent de générer ou d'éxalter les propriétés optiques non-linéaires de ces « nano-composites », notamment le χ^3 [147, 148]. Ceci grâce à la résonance plasmon de surface (SPR) qui dépend elle-même de la taille et de la forme des nanoparticules mais aussi de leur environnement (interaction entre matrice et nanoparticules) [147, 148]. Ainsi, de tels matériaux composites offrent de très nombreuses applications, par exemple, dans les dispositifs électro-optiques. En ce qui concerne leur synthèse, il existe de nombreuses techniques réparties dans deux grandes voies : mécanique et chimique.

Concernant la voie mécanique, il y a la classique trempe de mélange en fusion pratiquée depuis l'Antiquité. Les inconvénients majeurs de cette technique demeurent la faible concentration de nanoparticules introduite due à la faible solubilité dans la plupart des matrices vitreuses et la sublimation se produisant à haute température [149, 150]. Étant donné qu'en général, on n'utilise pas directement des particules métalliques (mais un précurseur oxydé) car cela mène souvent à des phénomènes d'agrégation et de sublimation des particules, souvent le verre trempé ne présente pas directement de particules sous forme métallique : un recuit de nucléation est nécessaire. De plus, de nombreux travaux démontrent l'importance de la température du recuit sur le contrôle de la taille de ces nanoparticules métalliques [151, 152], comme l'illustrent les clichés de microscopie électronique en transmission (Figure III-9). Enfin, la taille et la forme des particules est fortement dépendante de la composition vitreuse [153].

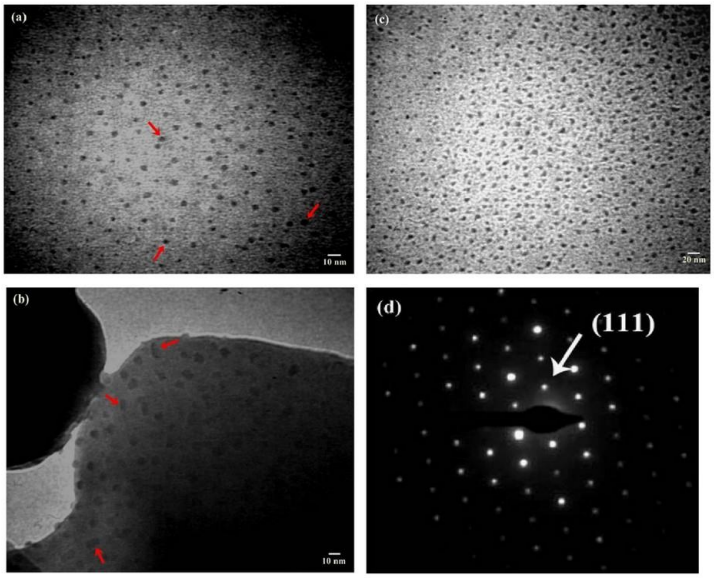


Figure III-9 : Images TEM de verres contenant des nanoparticules d'or : sans recuit (**a**), avec recuit à 350°C (**b**), avec recuit à 400°C (**c**) et cliché de diffraction des électrons acquis sur un verre non traité thermiquement (**d**) [152]

BY-NC-ND

Par ailleurs, une équipe de chercheurs a réussi à mettre en œuvre un dispositif expérimental spécifique (Figure III-10) permettant d'utiliser directement des nanoparticules métalliques [154] avec comme seul facteur limitant l'utilisation d'un verre ayant une température de fusion plus faible que les nanoparticules que l'on souhaite disperser. En outre, cette technique permet de désagglomérer les nanoparticules dans le verre en fusion notamment grâce au passage de celui-ci dans un capillaire : un barreau de verre massif avec une dispersion homogène des nanoparticules métalliques est ainsi obtenu. Cette technique qualifiée de « micro-pulling down » permet également de contrôler la taille et la forme des nanoparticules dispersées contrairement à la voie usuelle de dispersion, ce qui laisse envisager un meilleur contrôle des propriétés physiques souhaitées.

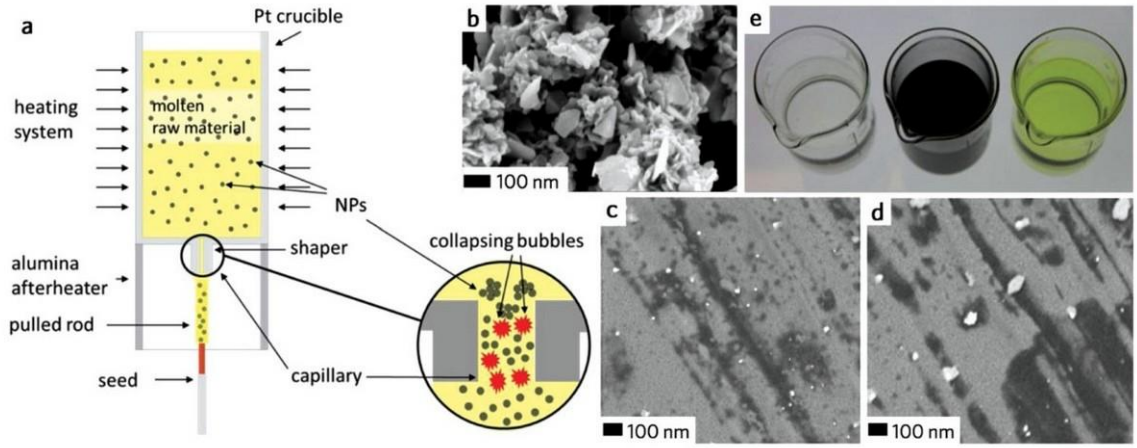


Figure III-10 : a) Schéma représentatif de la technique de "micro-pulling-down" permettant la désagglomération des nanoparticules b) Image MEB de la nanopoudre d'argent agglomérée utilisée pour le dopage du verre. c,d) Images MEB de nanoparticles métalliques dispersées dans une matrice vitreuse à l'aide de cette technique. e) Solutions correspondant respectivement, de gauche à droite, au verre pur dissout dans HCl ; la nanopoudre d'argent dispersée dans l'isopropanol par sonication (coloration noirâtre témoignant d'une forte aggrégation) ; et le verre dopé à l'aide de cette technique dissout dans HCl (coloration jaunâtre caractéristique d'une bonne dispersion des nanoparticules) [153]

Concernant la voie chimique, il y a deux grandes méthodes : l'électrodéposition et la voie sol-gel. L'électrodéposition est utilisée dans le cas de dispersion de nanoparticules dans des membranes nanoporeuses. La voie sol-gel est quant à elle la plus simple pour préparer un nano-composite verre/nanoparticules métalliques notamment du fait du très grand nombre de variantes ne nécessitant que de très faibles températures de synthèse et un choix de matrices très vastes [155]. En outre, cette

BY-NC-ND

technique est idéale pour la préparation de films minces mais ne convient pas à la synthèse d'échantillons massifs.

III-2. Différentes voies de cristallisation de $LiNbO_3$ au sein d'un verre du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5

Dans cette partie, nous chercherons à déterminer, dans un premier temps, la composition chimique et le cycle thermique idéal pour obtenir des cristaux de LNO sans phase secondaire dans un verre du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5. Puis, dans le but d'obtenir une cristallisation homogène en volume, nous étudierons l'influence sur les processus de nucléation-croissance de l'ajout d'un agent nucléant dans ce verre : dans notre cas, des particules métalliques à base d'or. Les résultats obtenus seront comparés aux données initiales (c'est-à-dire en absence d'or). Enfin, les verres et vitrocéramiques obtenus seront caractérisés afin de mettre en exergue leurs propriétés structurales et optiques.

III-2.1 Domaine vitreux (fusion à 850°C, trempe à 150°C)

Lors de cette étude, en se rapprochant le plus possible de la limite du domaine vitreux le plus « pauvre » en TeO_2, nous avons tenté de trouver la composition idéale permettant de favoriser la nucléation de LNO. Puis, la cristallisation naturelle de cette composition vitreuse a été étudiée dans le but d'isoler au mieux les paramètres permettant d'obtenir la phase LNO.

Bien que l'étendue du domaine vitreux de ce système ait déjà été sondée [69], n'utilisant pas les mêmes conditions de synthèse, nous avons été contraints de le réévaluer (dans la zone « pauvre » en TeO_2). En effet, pour éviter la sublimation des éléments au cours de la synthèse des verres, la température de fusion a été limitée à 850°C. De plus, sachant que l'on souhaite pouvoir mettre en forme un objet massif pour l'élaboration de vitrocéramiques, la trempe doit être la « moins » violente possible.

Ainsi, les synthèses ont été effectuées à partir de mélanges de 2g de poudres de TeO_2 (99,99%), Nb_2O_5 (99,99%) et Li_2CO_3 (99,9%) portés à 850°C pendant 15 minutes dans un creuset en platine, puis trempés sur une plaque en laiton pré-chauffée à 150°C. Pour vérifier le caractère amorphe/semi-cristallin/cristallin des échantillons, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été collectés à partir des échantillons mis

BY-NC-ND

sous forme pulvérulente. Le domaine vitreux se retrouve être bien moins étendu vers la zone « pauvre » en TeO_2 (Figure III-11) que celui publié par Kim et al. [69] en raison d'une température de fusion plus basse et d'une trempe moins rapide.

Systèmes étudiés	Composition chimique
1	62,07 TeO_2 – 27,1 Li_2O – 10,83 Nb_2O_5
2	60 TeO_2 - 28,57 Li_2O - 11,43 Nb_2O_5
3	57,14 TeO_2 - 30,61 Li_2O - 12,24 Nb_2O_5

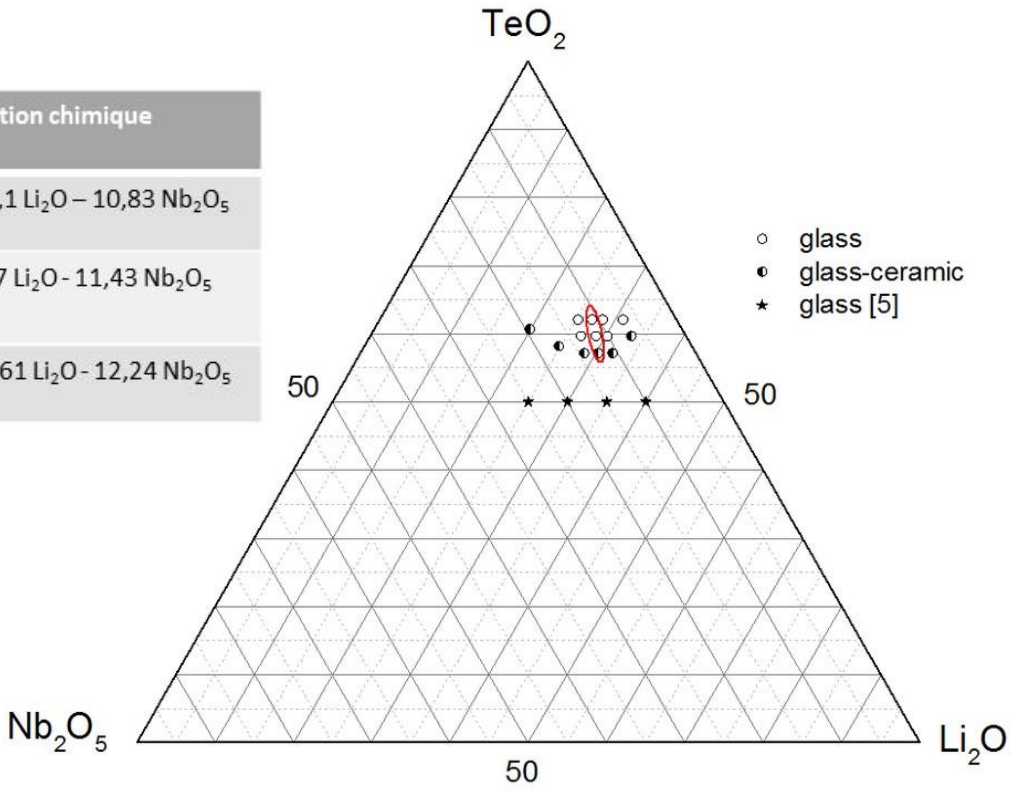


Figure III-11 : Compositions testées dans le système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 (T_{synt} = 850°C ; T_{trempe} = 150°C). Les points entourés correspondent aux compositions à partir desquelles les études ont été réalisées.

III-2.2 Etude de la cristallisation du verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5

L'étude de la cristallisation du verre TLN retenu, ne contenant pas d'or, a tout d'abord été réalisée.

III-2.2.1 Propriétés thermiques du verre

En s'appuyant sur les précédents travaux réalisés sur ce système et nos conditions de synthèse, nous nous sommes orientés vers une composition vitreuse « pauvre » en TeO_2 et avec un rapport Li/Nb = 2,5 ; soit la composition suivante : 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5. Ainsi, l'étude de la cristallisation a été suivie par mesures DSC, par spectroscopie Raman en température et diffraction des rayons X à température ambiante. L'analyse calorimétrique différentielle de ce verre (Figure III-12) montre une

BY-NC-ND

T_g d'environ 324°C et une T_c aux alentours de 486°C. Nous avons donc un domaine de stabilité thermique du verre très important (> 160°C) et un seul pic exothermique est observé. Toutefois, le diffractogramme des rayons X d'un échantillon traité à 500°C pendant 30 minutes démontre la cristallisation concourante de ce qui semble être majoritairement la phase métastable inconnue observée par Komatsu et al. [22, 69] et la phase recherchée LNO (Figure III-13).

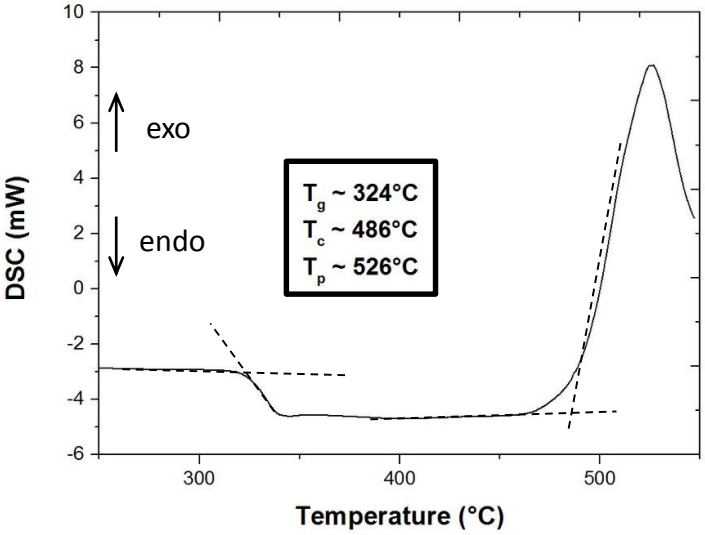


Figure III-12 : Mesure DSC réalisée sur le verre 60 TeO_2 - 28,57 Li_2O - 11,43 Nb_2O_5

Des tentatives de cristallisation visant à isoler cette phase inconnue afin de pouvoir résoudre sa structure et sa composition chimique ont été réalisées, malheureusement sans succès due à la présence résiduelle de phase amorphe et d'autres phases cristallines. Toutefois, en faisant varier la composition vitreuse, nous avons pu constater (par diffraction des rayons X) que la proportion de phase inconnue augmentait lorsque l'on augmentait la proportion de tellure et/ou réduisait la proportion de lithium. Sa cristallisation étant généralement suivie par l'apparition de LNO, on peut suggérer que cette phase possède une composition chimique proche de LNO, déficitaire en Li^+, et contenant une faible proportion de Te^{4+}. Enfin, nous avons pu constater qu'elle ne générait pas de SHG. Elle ne présente donc pas d'intérêt pour les applications optiques que nous visons.

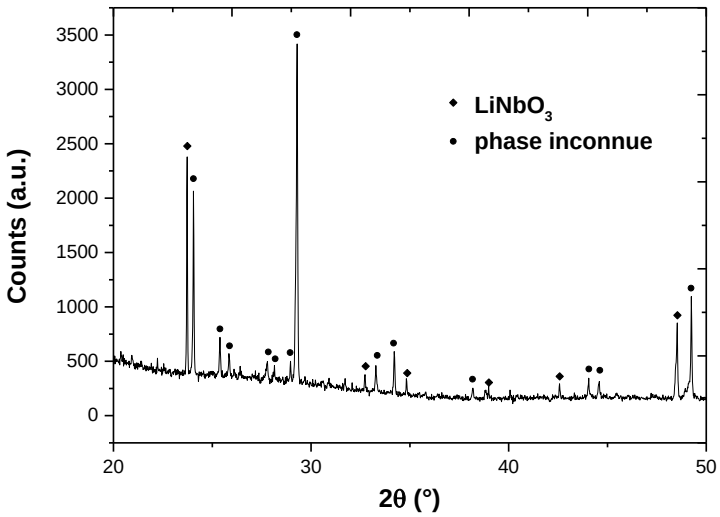


Figure III-13 : Diffractogramme des rayons X collecté pour un échantillon traité à 500°C pendant 30 minutes

BY-NC-ND

Concernant le suivi de la cristallisation du verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5 par spectroscopie Raman en température (Figure III-14-a), des acquisitions (10s de comptage) tous les 10°C à partir de 400°C jusqu'à 600°C (vitesse de chauffage : 10°C/min, afin de comparer aux données de DSC) ont été effectuées. Ainsi, on observe une modification nette de l'allure du spectre dès 500°C, ce qui est relativement proche de la T_c mesurée par DSC (~ 486°C). À partir de 520°C, on remarque alors la croissance des bandes principales de LNO qui se trouvent être très larges. Ceci s'explique par l'effet Doppler causé par l'agitation thermique qui tend à déformer, élargir et décaler les raies. Les raies caractéristiques de la phase inconnue semblent « noyées » dans le bruit de fond continu. Enfin, après retour à température ambiante, le spectre caractéristique de LNO seul est clairement mis en évidence. Cet échantillon a ensuite été récupéré et caractérisé par diffraction des rayons X. Ainsi, le diffractogramme révèle la présence fortement majoritaire de LNO tandis que la phase inconnue est toujours présente, bien que très minoritaire (Figure III-14-b).

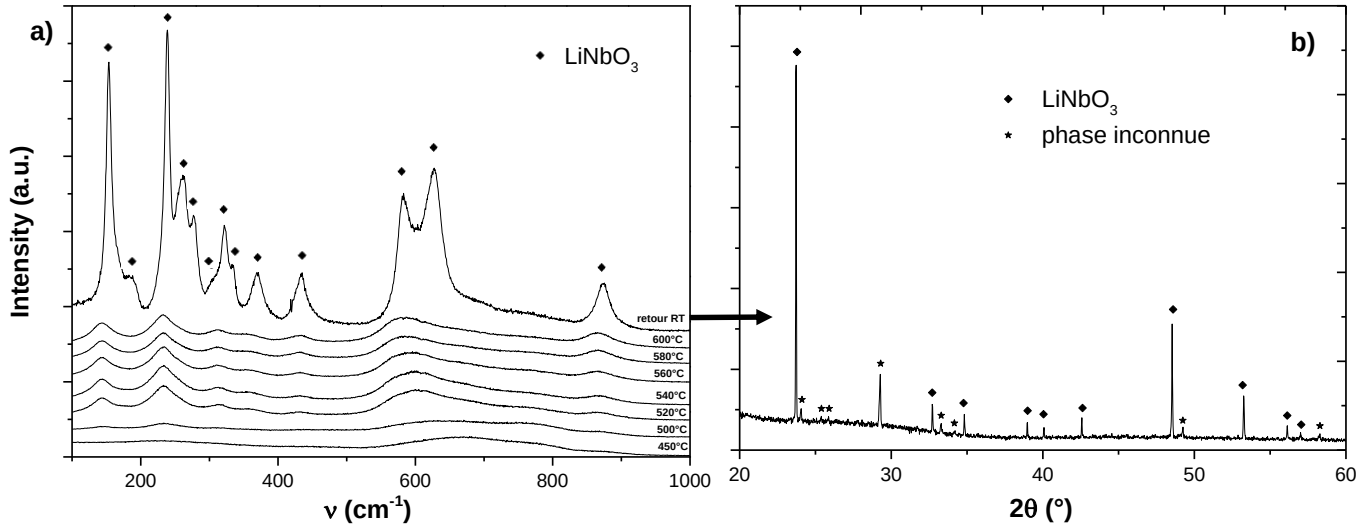


Figure III-14 : Spectres Raman collectés sur le verre 60 TeO_2 - 28,57 Li_2O - 11,43 Nb_2O_5 porté successivement à différentes températures (**a**) et diagramme de diffraction des rayons X collecté à température ambiante à partir du verre préalablement traité à 600°C-5min lors de la mesure Raman en température (symbolisé par la flèche) (**b**)

III-2.2.2 Synthèse et propriétés des vitrocéramiques

a) Conditions de nucléation-croissance

L'objectif étant d'obtenir une forte densité de cristaux submicroniques de LNO au sein du verre, nous avons essayé de déterminer les conditions de temps et températures

BY-NC-ND

idéales afin d'obtenir une nucléation maximale et une faible croissance. Une détermination expérimentale des conditions de nucléation est possible par analyse calorimétrique en utilisant la méthode de Kissinger [156].

Ainsi, pour déterminer la température de nucléation optimale, suite à des mesures DSC faites avec des isothermes pour des températures généralement comprises entre T_g et T_c (temps fixé ici à 30min), on trace l'inverse de la température au maximum du pic de cristallisation (T_p) en fonction de la température de nucléation (Figure III-15-a). On cherchera alors le maximum de la courbe. Pour identifier ensuite le temps de nucléation optimal, on effectue des isothermes à la température préalablement identifiée en faisant varier le temps de palier. Enfin, on trace à nouveau les valeurs de $1/T_p$ mesurées mais cette fois en fonction du temps de palier de nucléation (Figure III-15-b), ce qui donne une courbe asymptotique ; le début du plateau définissant le temps de nucléation idéal.

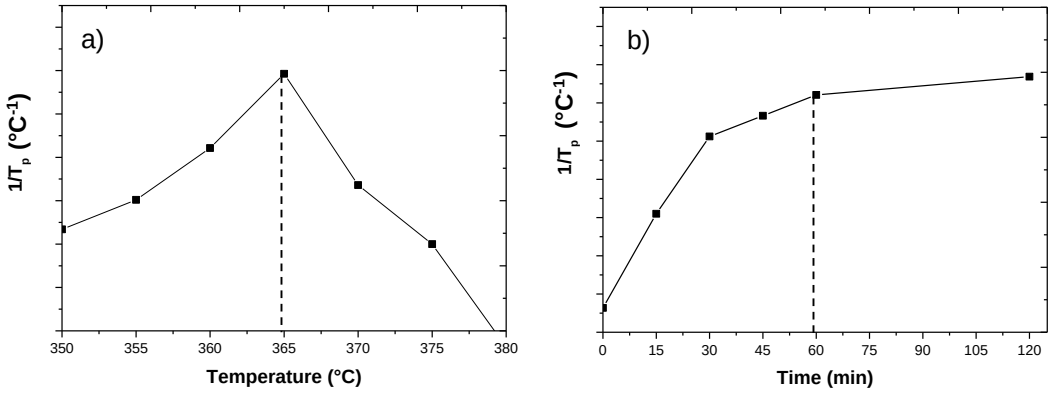


Figure III-15 : Détermination des températures et temps de nucléation optimaux: représentation des valeurs de 1/Tp en fonction de la température pour un temps de nucléation de 30 minutes **(a)** et des valeurs de 1/Tp en fonction du temps de nucléation à T = 365°C **(b)**

Lors de ces mesures DSC, la vitesse de chauffe doit être suffisamment importante afin d'éviter de former trop de nucléi lors de la montée en température. Généralement, on utilise une rampe telle que la vitesse soit ≥ 20°C/min. De plus, il est préférable d'utiliser des morceaux massifs de verre afin de limiter les phénomènes de nucléation hétérogène (liés à la proportion de surface libre). En outre, les mesures DSC ont été réalisées sous air (pour être le plus proche possible des conditions de cristallisation), pour des températures comprises entre 350 et 380°C. Ainsi, comme l'illustre la Figure III-15, cette méthode de détermination expérimentale met en évidence une nucléation maximale pour un traitement thermique de 365°C-1h. En tenant compte de ces

BY-NC-ND

informations et celles obtenues lors du suivi de cristallisation par thermo-diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en température, nous avons alors élaboré des vitrocéramiques à partir des traitements thermiques suivants :

- en 2 étapes : 365°C – 1h (nucléation) + 380 à 600°C (croissance)
- en 1 seule étape **:** 500 à 600°C – 15 min à 1h

b) Propriétés optiques et structurales des vitrocéramiques

Traitements en 2 étapes : D'après les mesures DSC, il semble que la nucléation soit maximale pour un traitement thermique de 365°C pendant 1h. Or, en microscopie optique, on observe majoritairement des zones « pauvres » en phase cristallisée (cristallisation de surface uniquement) (Figure III-16) pour les vitrocéramiques réalisées avec cette étape de nucléation suivie d'une étape de croissance à température modérée (entre 380 et 400°C).

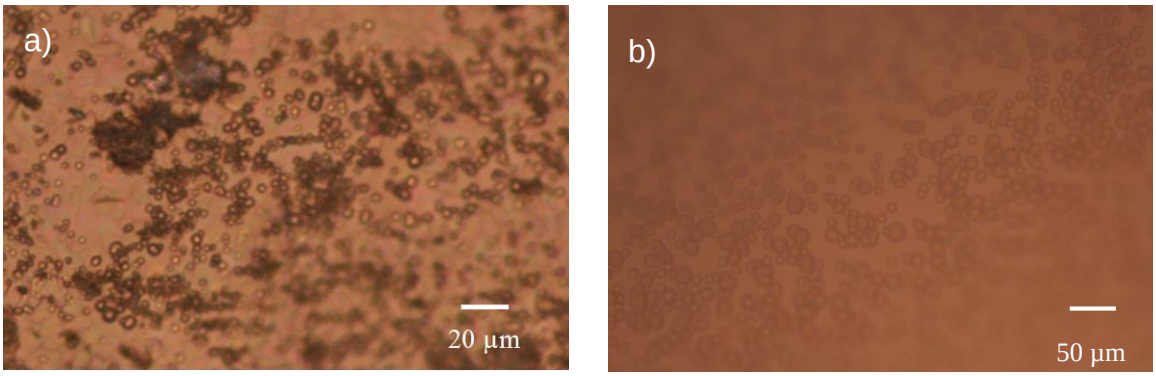


Figure III-16 : Clichés de microscopie optique de la surface d'échantillons traités à 365°C-1h (zone sélectionnée où la densité de cristaux est importante) 380°C-1h (**a**) et 365°C-1h + 380°C-24h (**b**)

D'après nos observations, le temps de palier de croissance joue essentiellement sur la taille des cristaux, qui est elle-même limitée : à partir de 4h de traitement thermique la taille des cristaux n'évolue plus ou très peu. En effet, même pour des traitements longs de plus de 24h, c'est toujours la phase inconnue qui est détectée (uniquement le pic principal : 2θ ~ 29,3°) par DRX (Figure III-17). La phase LNO n'a jamais été détectée avec ce type de cycle thermique. En revanche, comme constaté précédemment (cf Figure III-14), si on augmente la température de traitement de croissance au-delà de 500°C, on peut obtenir majoritairement LNO bien que la cristallisation reste de nature surfacique.

BY-NC-ND

Concernant leurs propriétés optiques, les vitrocéramiques ayant été réalisées avec une étape de croissance comprise entre 15min et 1h semblent conserver, visuellement, la transparence du verre de base du fait des tailles (1 à 5 µm) et densités « limitées » de cristaux en surface. Dans le cas de traitements plus longs, les cristaux atteignant des tailles allant de 5 à 10 µm, ces derniers provoquent une diffusion de la lumière de plus en plus importante caractérisée par l'apparition d'un léger voile blanchâtre en surface.

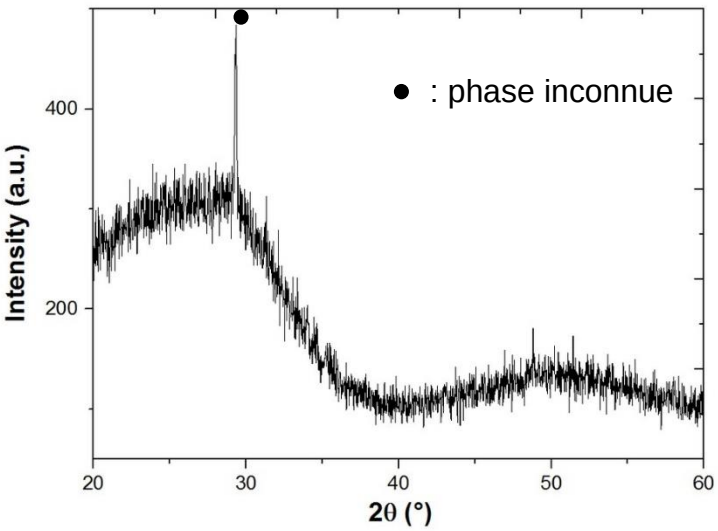


Figure III-17 : Diagramme de diffraction des rayons X de la surface d'un échantillon traité à 365°C-1h + 380°C-24h

Traitements en 1 étape :

Dans un deuxième temps, afin d'obtenir majoritairement la phase LNO, des traitements thermiques en une seule étape à hautes températures (> 500°C) ont été réalisés. Le choix d'un traitement en une seule étape se justifie par le fait qu'à ces températures la croissance cristalline est si rapide qu'un traitement de nucléation supplémentaire donnerait lieu à une croissance incontrôlée qui se résumerait à l'obtention de vitrocéramiques totalement opaques.

Ainsi, pour des recuits d'une heure compris entre 500°C et 550°C la nucléation-croissance est déjà trop importante (opacification du matériau). Toutefois, la phase LNO est difficilement détectable, et la phase cristallisée majoritaire demeure la phase inconnue. Pour des températures comprises entre 550°C et 600°C, une intense cristallisation de surface s'opère toujours mais la phase LNO devient peu à peu majoritaire (Figure III-18), même si cette dernière n'est jamais obtenue seule.

En outre, contrairement aux vitrocéramiques réalisées en deux étapes (à température modérée), les vitrocéramiques obtenues pour des traitements thermiques > 500°C sont totalement opaques du fait d'une céramisation quasi-totale de la surface (cf photo, Figure III-18). De plus, la viscosité du matériau chute drastiquement, un fort ramollissement du verre se produit et on observe un assombrissement de plus en plus marqué jusqu'au cœur de l'échantillon, à mesure qu'on augmente le temps et la

BY-NC-ND

température de traitement. Des pointés Raman ont montré qu'il s'agissait, comme pour les vitrocéramiques réalisées par SPS, de traces de carbone. Lorsque la viscosité du verre est fortement réduite, le carbone présent sous forme de CO_2 dans l'air a en effet tendance à passer davantage dans le milieu visqueux et se retrouver alors piégé. Des mécanismes de réduction du CO_2 se produisent probablement ensuite pour expliquer la formation de carbone solide.

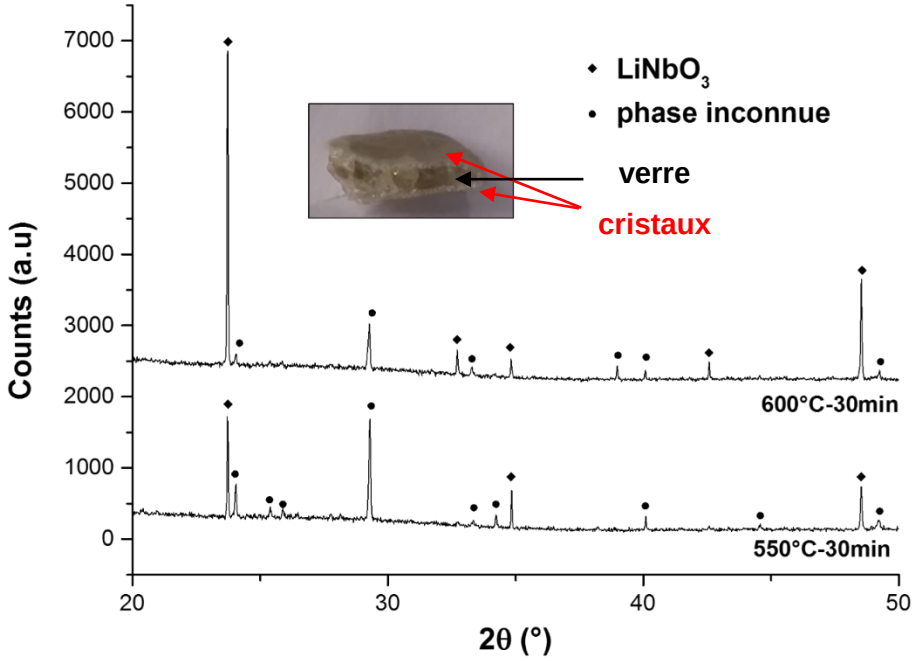


Figure III-18 : Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la surface de vitrocéramiques réalisées à haute température + photographie de l'échantillon traité à 550°C pendant 30 minutes montrant le caractère surfacique de la cristallisation

En conclusion, la cristallisation classique d'un tel verre permet d'obtenir majoritairement la phase LNO sous certaines conditions de traitement thermique. Cependant, quel que soit le traitement thermique utilisé, ce verre cristallise uniquement en surface et nous nous retrouvons finalement avec les mêmes problèmes rencontrés par Kim et al. [69] : d'où l'intérêt d'envisager d'autres voies de cristallisation et/ou l'utilisation un agent nucléant.

III-2.3 Élaboration d'une vitrocéramique à l'aide un agent nucléant

Dans cette partie, nous étudierons l'influence d'un agent nucléant (ici des particules à base d'or) sur la cristallisation du verre à la suite de simples traitements thermiques (voie similaire à la cristallisation « classique » d'un verre). Il est escompté

BY-NC-ND

que l'ajout de ces particules à base d'or favorise la nucléation de la phase LNO en volume.

III-2.3.1 Synthèse et propriétés du verre : détermination des conditions de dispersion et de la concentration idéale en agent nucléant

L'objectif de l'agent nucléant étant de favoriser la nucléation au sein du volume de l'échantillon, on cherche la quantité maximale d'or que l'on puisse introduire dans le verre sans altérer sa transparence optique, sachant également que la taille des particules joue un rôle crucial sur la transparence du verre. En outre, on recherche une dispersion homogène d'un maximum de nanoparticules métalliques dans le verre tout en évitant les phénomènes de diffusion de la lumière liée à la présence de ces particules (les phénomènes d'absorption modérée de la lumière peuvent s'avérer en revanche très intéressants dans l'optique future d'irradiation des échantillons à ces longueurs d'onde spécifiques).

Figure III-19 : Photographies de verres dopés à hauteur de 0,075 wt% d'Au ayant été réalisés avec différents temps de fusion (en minutes), à 900°C

Dans le but d'obtenir des échantillons massifs, nous avons adopté la voie de dopage traditionnelle où l'on effectue une fusion-trempe d'un mélange de poudres de TeO_2, Nb_2O_5, Li_2CO_3 et du précurseur métallique. En utilisant cette voie, les nanoparticules métalliques finales sont généralement obtenues grâce à un recuit du verre permettant la nucléation de clusters métalliques. Toutefois, cette approche ne permet pas un contrôle total de la taille et de la forme des particules qui sont, indépendamment du recuit, fortement dépendantes de la matrice vitreuse.

Ainsi, le protocole mis en place correspond en réalité à une synthèse en deux étapes lors desquelles le verre est tout d'abord synthétisé. Puis, l'ajout du précurseur d'or ($Au(OH)_3$, insoluble dans l'eau et l'alcool, et aussi non corrosif, contrairement aux chlorures utilisés en chimie « douce » pour l'élaboration de nanoparticules métalliques qui pourraient endommagent les creusets) est réalisé ensuite :

BY-NC-ND

- soit par broyage manuel dans une solution alcoolique ;
- soit par broyage manuel dans une solution alcoolique, suivi d'une étape d'homogénéisation/broyage de 30 minutes en turbula (utilisation de billes d'alumine).

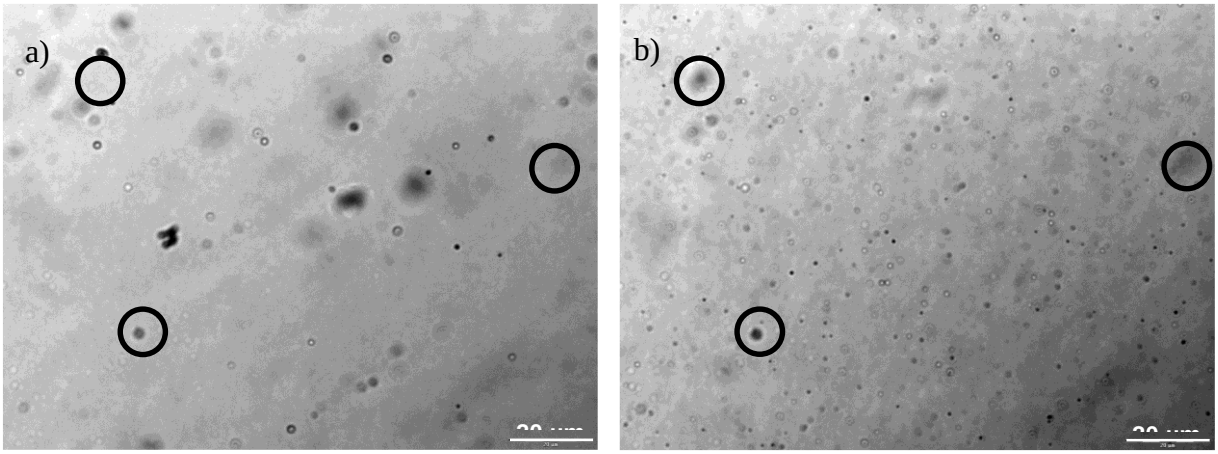


Figure III-20 : Clichés de microscopie optique du verre dopé à hauteur de 0,1 wt % et obtenu par broyage manuel seul en milieu alcoolique **(a)** et à l'aide d'une étape d'homogénéisation supplémentaire de 30 min réalisée en turbula **(b).** Les zones entourées correspondent à des « tâches » dûes à l'objectif utilisé.

Enfin, une fois le solvant éliminé (séchage étuve), le mélange est rapidement refondu à 900°C pendant 5 minutes afin de limiter la sublimation du précurseur puis trempé sur une plaque en laiton pré-chauffée à 200°C. Les verres présentent souvent un aspect légèrement teinté lié à la présence de particules à base d'or (Figure III-19). Cette teinte évolue en fonction du temps de fusion mais sans logique apparente.

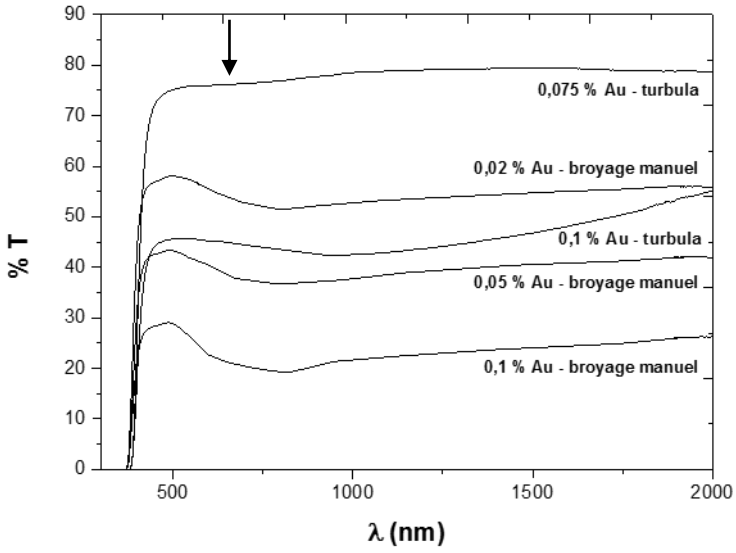


Figure III-21 : Spectres de transmission optique de verres dopés avec différentes teneurs en précurseur d'Au et différentes conditions de synthèse (T_{fusion} = 900°C)

Ainsi, obtenir un verre homogène est très délicat, et ce malgré le fait de remuer trois fois le mélange en l'espace de 5 minutes (et plus si le temps de fusion est plus long). Enfin, lors de la coulée, nous pensons qu'il est fort probable d'entrainer plus ou moins

BY-NC-ND

de particules d'or, expliquant alors le caractère « aléatoire » de la teinte observée : cette dernière devrait en effet logiquement diminuer avec un temps de fusion plus important, reflétant la solubilisation/sublimation des particules d'or.

Dans un premier temps, nous avons expérimenté un broyage manuel seul (dans une solution alcoolique) avec une gamme de dopage allant de 0,02 à 0,1% massique. Les verres obtenus présentaient alors des particules métalliques dès la trempe du verre avec des tailles très disparates, et globalement plus grosses (diamètre dépassant les 2 µm en moyenne) et mal dispersées comme l'illustre le cliché de microscopie optique (Figure III-20-a). Ceci se traduit par une forte absorption/diffusion sur toute la fenêtre spectrale (Figure III-21).

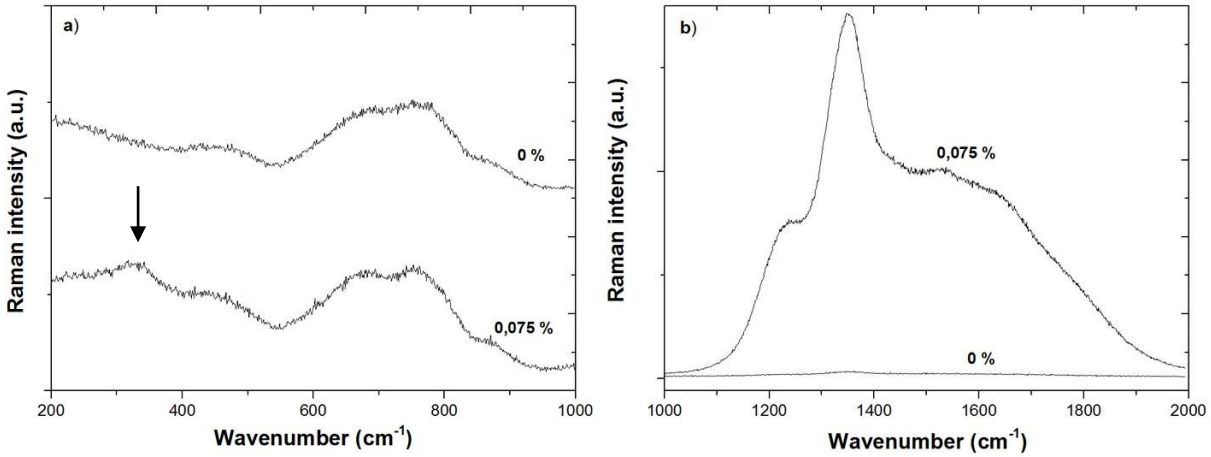


Figure III-22 : Données Raman (λ = 785 nm) collectées pour le verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5 dopé et non dopé : (**a**) partie structurale, (**b**) luminescence de l'or. La flèche indique l'exaltation constatée dans la bande des ponts Te-O-Te

Des spectres Raman effectués sous une longueur d'onde d'excitation laser (785 nm) se trouvant dans la bande d'absorption large des particules d'or montrent une forte luminescence centrée sur 1375 cm^{-1} (1100-1900 cm^{-1}) lorsque le verre est dopé (Figure III-22-b). D'après la littérature, ceci démontrerait que les particules observées en microscopie optique sont bien des particules d'or métallique [157]. Enfin, la zone entre 200 et 1000 cm^{-1}, correspondant à la partie structurale du verre semble légèrement affectée par la présence du dopant. Seule une bande aux alentours de 310 cm^{-1} est observée : cela pourrait correspondre à une exaltation de la vibration des ponts Te-O-Te dans les entités TeO_3.

BY-NC-ND

Afin d'obtenir un mélange plus homogène, une étape supplémentaire correspondant à un broyage en turbula a été rajoutée, ce qui a eu pour effet d'obtenir une dispersion beaucoup plus homogène des particules (Figure III-20-b). Bien qu'on observe une nette amélioration de la transmission optique du verre par rapport au verre synthétisé avec un broyage manuel seul, du fait de la taille toujours assez importante des particules (taille moyenne < 2 microns) et l'accroissement du nombre d'interfaces diffusantes, la transmission optique de ce verre reste faible pour des concentrations supérieures ou égales à 0,1 % massique.

Nous avons donc réduit la quantité d'or introduite à 0,075 % massique. On retrouve alors quasiment le spectre de transmission optique du verre de base (Figure III-21), à l'unique différence qu'une faible absorption/diffusion aux basses longueurs d'onde est observée (voir flèche en Figure III-21). On comprend alors l'importance de l'étape d'homogénéisation au turbula sur la dispersion des particules et par conséquent sur la transmission optique du verre.

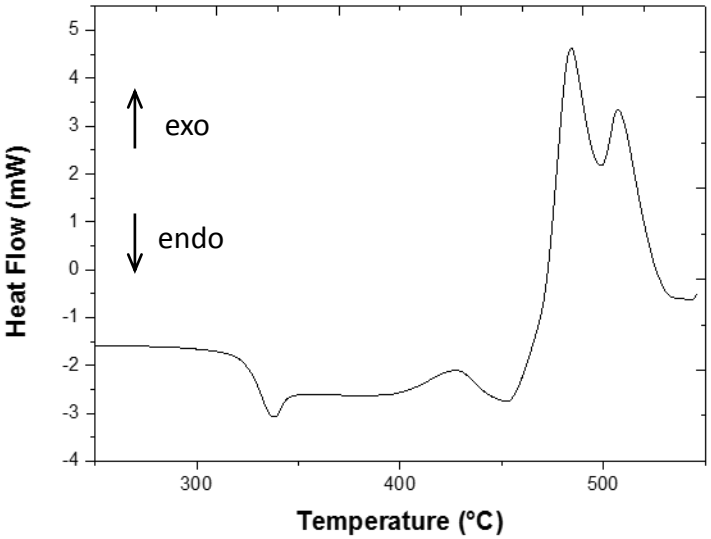


Figure III-23 : DSC (sur poudre) du verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5 : 0,075 %wt Au

La quantité d'or a donc été fixée à 0,075 % massique et nous avons suivi la cristallisation du verre par DSC afin d'identifier l'impact du dopant. Ainsi, l'analyse calorimétrique du verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5 : 0,075 Au (Figure III-23) montre un décalage de la T_c du verre vers les basses températures et un dédoublement du pic de cristallisation (qui était précédemment unique, cf Figure III-12), ce qui indique que la présence de particules métalliques semble avoir un impact sur la nucléation du verre. De plus, on observe l'apparition d'un phénomène exothermique autour de 420°C, qui pourrait être lié à la nucléation de particules d'or métalliques à partir d'ions Au^{3+} résiduels.

BY-NC-ND

Ainsi, des traitements de nucléation à 420°C pour des temps allant de 1 à 4h ont été effectués. Nous avons ensuite mesuré la transmission optique du matériau afin de détecter une éventuelle bande plasmon de l'or, caractéristique de l'apparition de nanoparticules d'or métallique. Toutefois, aucune bande d'absorption évidente n'a été observée. De plus, la microscopie optique ne révèle aucun changement sur la taille ou la dispersion des particules métalliques déjà présentes auparavant.

III-2.3.2 Synthèse et propriétés des vitrocéramiques

En s'appuyant sur les travaux de vitrocéramisation effectués sur le verre non dopé et les différences observées par DSC, des vitrocéramiques ont été élaborées suite aux traitements thermiques suivants :

- 365°C - 1h (nucléation) + 380°C - 24h (croissance) : traitement similaire à ce qui avait été fait pour le verre non dopé, réalisé à titre de comparaison pour évaluer l'influence des particules sur la nucléation du verre. Malheureusement, malgré la bonne dispersion des particules d'or obtenue par homogénéisation au turbula, aucun changement n'a été observé : la cristallisation a lieu uniquement en surface et la phase LNO n'est toujours pas détectée (Figure III-24).

- 600°C - 30min : dans ce cas, la cristallisation s'opère toujours en surface (séparation très distincte entre une partie totalement amorphe et une autre totalement cristallisée) mais la phase LNO n'est plus majoritaire : la phase détectée par diffraction des rayons X (Figure III-24) demeure non identifiée à ce jour.

- 420°C - 1h + 600°C - 30min : malgré l'incapacité à déterminer si le pic exothermique à 420°C était liée ou non à une nucléation de l'or présents sous forme d'ions Au^{3+} dans le verre, un test de cristallisation avec une étape de nucléation à 420°C et une étape de croissance à 600°C (afin d'obtenir majoritairement LNO) a également été réalisé. A nouveau, la cristallisation se produit en surface et comme, pour le traitement en une étape à 600°C-30 min, la phase LNO n'est plus majoritaire en présence de particules d'or et l'on favorise dans ce cas la cristallisation de la phase $Li_2Te_2O_5$.

BY-NC-ND

En outre, dans ce système vitreux, des particules microniques d'or ne semblent pas contribuer à une nucléation hétérogène en volume comme dans le cas du système Ba_2O-TiO_2-TeO_2 [12]. Cependant, l'obtention de « nanoparticules » d'or pourrait toujours s'avérer une voie d'avenir. En effet, il est probable qu'une réduction importante de la taille des centres nucléants favoriserait une nucléation hétérogène en volume (forte énergie de surface, démultiplication du nombre de centres nucléants…). Toutefois, on remarque tout de même une influence non négligeable sur la nature des phases qui cristallisent : l'ajout de particules d'or semble favoriser la cristallisation de phases telles que $Li_2Te_2O_5$.

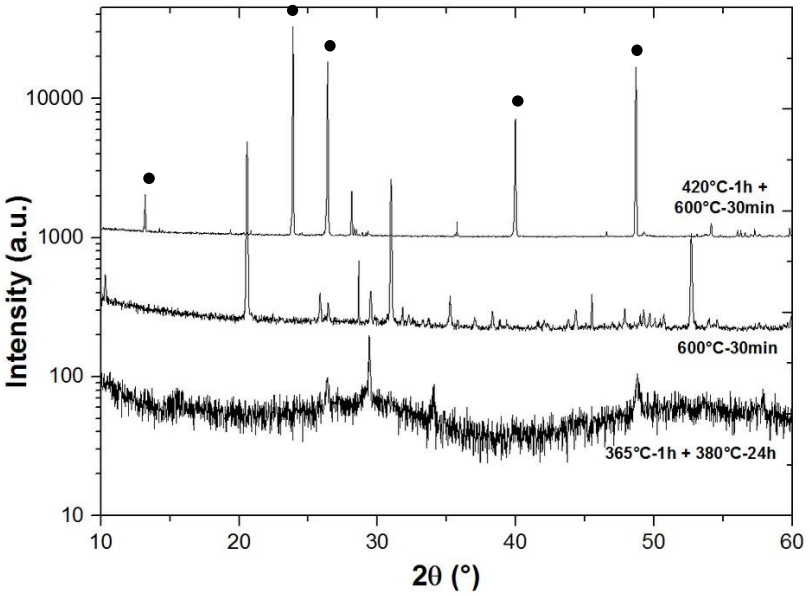


Figure III-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons dopés 0,075 wt% Au ayant subi différents traitements thermiques (● : $Li_2Te_2O_5$)

III-2.3.3 Précipitation de cristaux de $LiNbO_3$ par refroidissement contrôlé

La présence de nombreux cristaux de LNO en surface a été observée pour des compositions proches de la limite du domaine vitreux « pauvre » en TeO_2 (cf Figure 11), parfois accompagnée de cristaux de Li_2TeO_3 pour des rapports Li/Nb ≥ 3. Ainsi, comme l'illustre la Figure III-25-a, après fusion à 850°C suivi d'une trempe à 200°C (dans le but d'obtenir des objets massifs), pour la composition chimique 57,14 TeO_2 - 30,61 Li_2O - 12,24 Nb_2O_5, nous obtenons directement une vitrocéramique transparente avec un nombre considérable de cristaux de LNO présents seulement en surface, sur une épaisseur d'environ 50 µm (estimation faite par observation microscopique). D'après les clichés de microscopie optique (Figure 25-b), la taille de ces cristaux est estimée à une vingtaine de microns : il est même possible de les distinguer clairement à l'œil nu (Figure III-25-a). Ces cristaux disparaissent finalement suite à un polissage de qualité optique, confirmant que ces derniers sont localisés uniquement proche de

BY-NC-ND

la surface. Il est malheureusement impossible de quantifier la transmittance optique d'un échantillon de type vitrocéramique (les cristaux étant quasi-totalement arrachés lors de l'enlèvement de matière).

Il est possible de jouer sur la vitesse de trempe afin de voir si un refroidissement plus rapide pouvait conduire à des cristaux de plus petite tailles. Ainsi, des trempes du mélange en fusion de même composition ont été réalisées en utilisant des moules pré-chauffés à 150°C, 100°C ou bien laissés à température ambiante. Comme le montrent les données de diffraction des rayons X (Figure III-26), l'intensité des pics caractéristiques de LNO chute progressivement avec la baisse de la température de préchauffage du moule. Ainsi, une vitesse de trempe importante conduit évidemment à une chute drastique de la densité de cristaux ; mais les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg sont quasi-identiques, ce qui traduit donc toujours la présence de cristaux de tailles supérieures à 10 µm. En outre, les cristaux sont toujours localisés en surface. De plus, pour une trempe à 150°C, la vitrocéramique commence à se fissurer puis se brise totalement pour des températures de trempe inférieures ou égales à 100°C. Cette technique n'est donc finalement pas adaptée à la

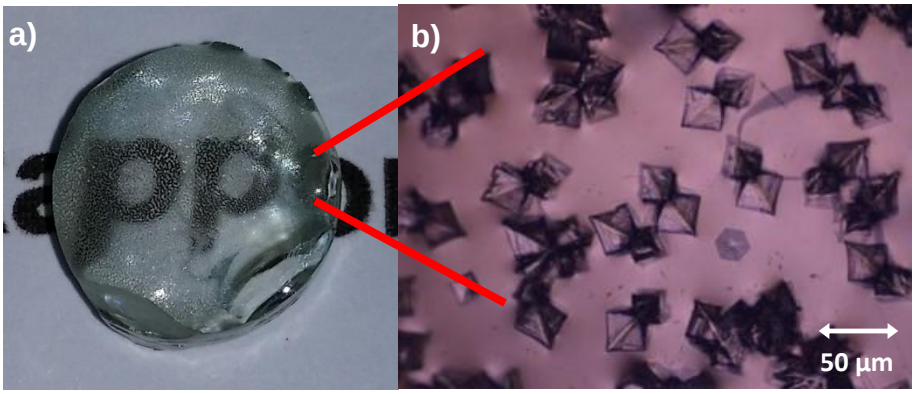


Figure III-25 : Photo de l'échantillon de composition 57,14 TeO_2 - 30,61 Li_2O - 12,24 Nb_2O_5 trempé à 200°C (**a**) et cliché de microscopie optique de sa surface (**b**)

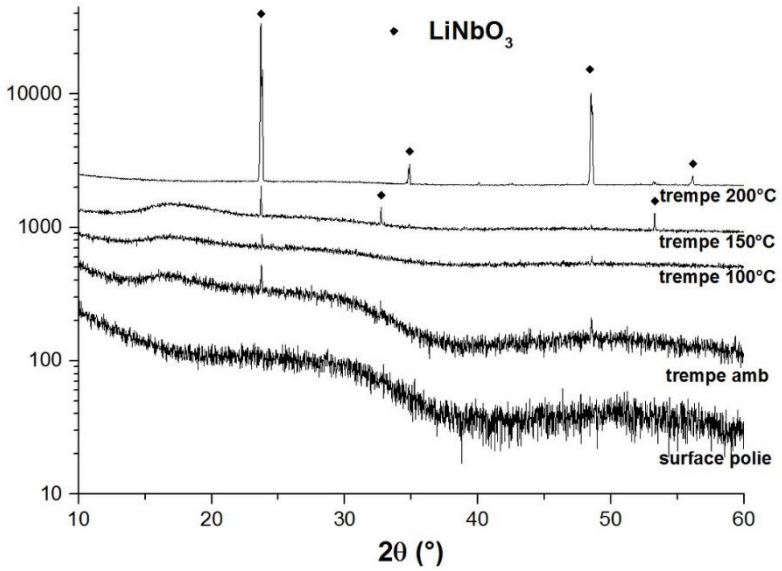


Figure III-26 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la surface de vitrocéramiques obtenues par trempe à différentes températures et sur un échantillon trempé à 200°C puis poli sur une centaine de micromètres

BY-NC-ND

fabrication d'une vitrocéramique qui contiendrait des cristaux submicroniques de LNO, répartis dans tout le volume du matériau.

Toutefois, la vitrocéramique obtenue par trempe à 200°C, une fois débarrassée des cristaux ayant précipité en surface, retrouve un état vitreux (signature d'un matériau amorphe en diffraction des rayons X et spectroscopie Raman). Aussi, compte tenu de l'histoire thermique du matériau, il est possible d'envisager que ce type d'échantillon puisse présenter de nombreux nucléi qui soient formés dans le cœur du matériau qui pourront aisément favoriser la croissance contrôlée de LNO. Afin de confirmer cette hypothèse, la cristallisation d'un tel échantillon a été suivie par mesures Raman en température (Figure III-27) et DSC (Figure III-28).

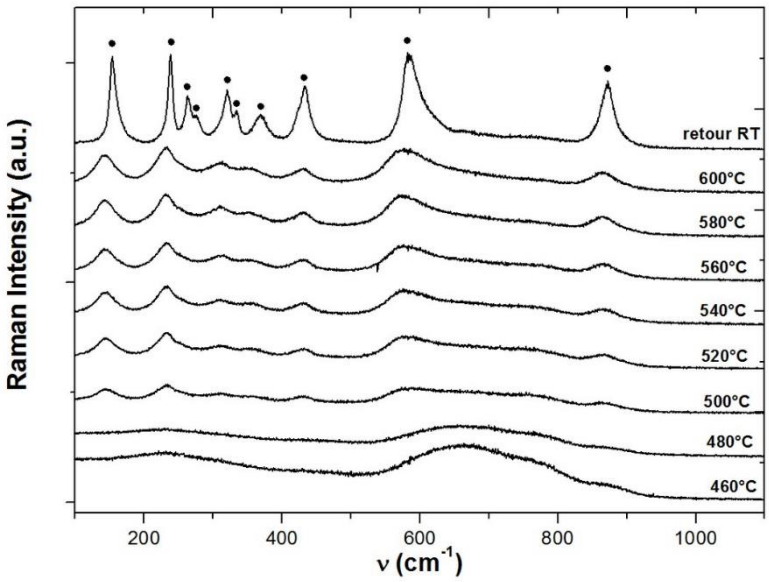


Figure III-27 : Spectres Raman collectés en température à partir du verre 57,14 TeO_2 - 30,61 Li_2O - 12,24 Nb_2O_5 (● : $LiNbO_3$)

Ainsi, un dédoublement du pic de cristallisation est observé en DSC. Aussi, quelle que soit la technique de caractérisation utilisée, on remarque un début de cristallisation autour de 500°C, correspondant probablement à l'apparition de la phase inconnue rapidement suivie par la phase LNO. En effet, les mesures Raman montrent une évolution des spectres en fonction de la température quasi-identique par rapport au verre 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5.

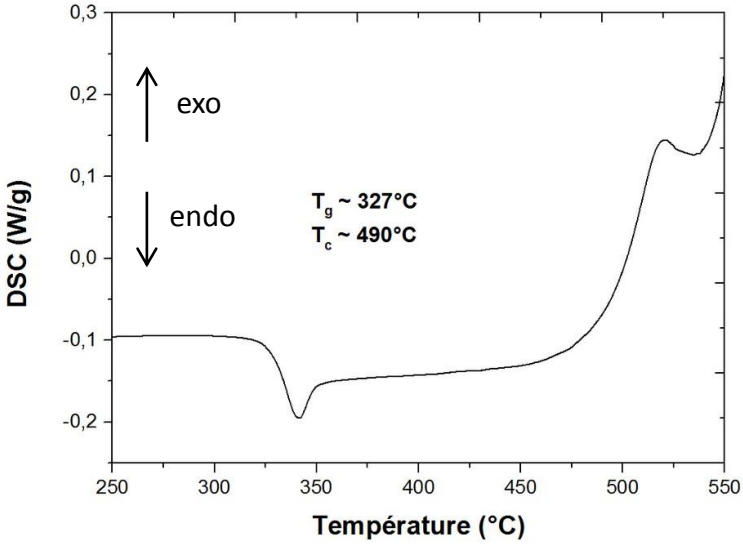


Figure III-28 : Mesure DSC réalisée sur le cœur d'un échantillon de composition 57,14 TeO_2 - 30,61 Li_2O - 12,24 Nb_2O_5

BY-NC-ND

Il y n'y a donc probablement que très peu de nucléi dans le cœur. Les essais de cristallisation réalisés sur ce matériau se traduisent ainsi par une cristallisation s'effectuant prioritairement en surface de la phase LNO pour des températures de traitement supérieures à 550°C.

Finalement, quelle que soit la méthode retenue pour faire cristalliser la phase LNO dans un verre du système TLN, nous sommes confrontés à une nucléation hétérogène conduisant à une cristallisation de surface. Certaines conditions de température appropriées peuvent permettre d'obtenir la phase LNO majoritairement, mais les échantillons correspondants sont systématiquement opaques. N'ayant pas trouvé le moyen de contrôler les processus de nucléation/croissance dans ces verres, nous nous sommes alors orientés vers une voie ne nécessitant pas la cristallisation du verre, à savoir la dispersion de cristaux ferroélectriques dans une matrice vitreuse. Cette voie sera qualifiée de voie « composite ».

III-3. Voie composite : dispersion de cristaux ferroélectriques dans un verre tellurite

Une approche dite « composite », consistant à disperser des cristaux ferroélectriques de taille et forme contrôlées dans une matrice vitreuse tellurite via différentes techniques, a été adoptée. Les cristaux dispersés correspondent aux phases ferroélectriques exempts de plomb LNO et NBT. Les intérêts sont multiples avec bien entendu la possibilité d'avoir des cristaux localisés dans tout le volume du matériau, mais également la possibilité d'essayer de limiter la diffusion de la lumière.

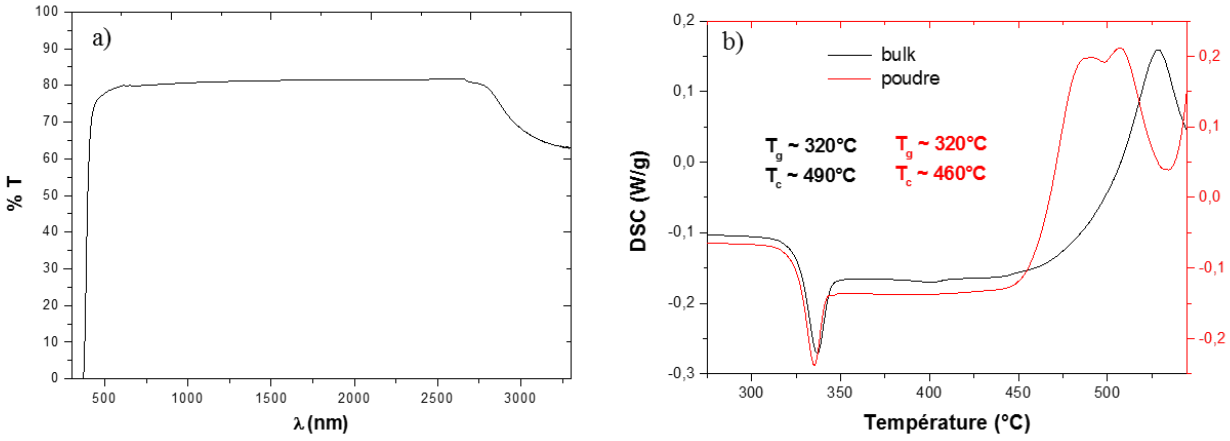


Figure III-29 : Spectre de transmission optique du verre 62,07 TeO_2 – 27,1 Li_2O – 10,83 Nb_2O_5 **(a)** et mesures DSC réalisées sur le verre massif et la poudre de verre **(b)**

BY-NC-ND

Dans un premier temps, en s'inspirant des travaux de Komatsu et al. [9, 139] et dans le but d'améliorer la transparence des vitrocéramiques, nous avons procédé par fusion d'un mélange constitué d'une poudre de verre et de cristaux ferroélectriques.

Dans un second temps, du fait de la faible viscosité des verres TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 à des températures supérieures à 400°C et leurs larges domaines de stabilité thermique, nous avons également entrepris de réaliser un matériau composite par fluage/frittage de poudres de verre et de cristaux de NBT.

La composition vitreuse 62,07 TeO_2 – 27,1 Li_2O – 10,83 Nb_2O_5 a été retenue car ce verre possède une bonne transmission optique dans le visible et le proche IR (avec toutefois une absorption entre 2,8 et 4µm liée aux groupements –OH adsorbés, Figure III-29-a) et un indice de réfraction (~ 2,1 à 1064 nm) relativement proche des phases ferroélectriques LNO ou NBT, permettant de limiter les phénomènes de diffusion de la lumière aux interfaces verre/cristal. Aussi, il possède, même sous forme de poudre, une grande stabilité thermique (>100°C) (Figure III-29-b), ce qui sera un paramètre important pour les essais de fluage/frittage. Enfin, il possède un rapport Li/Nb adéquat pour conserver la phase LNO (transformation $LiNbO_3$ → $LiNb_3O_8$ pour de faibles rapports Li/Nb [9]).

III-3.1 Par fusion de poudres : verre tellurite + cristaux ferroélectriques

III-3.1.1 Composite : verre TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 + cristaux LNO

a) Caractéristiques de la poudre LNO utilisée

N'ayant pu synthétiser par voie chimique des nanocristaux de LNO, nous avons utilisé, pour les tests de dispersion de LNO par fusion, une poudre commerciale microcristalline (Alfa Aesar, 99,99%). Dans un premier temps, des essais ont été effectués avec cette poudre afin de bénéficier d'échantillons références. Puis, cette poudre commerciale a été broyée énergiquement (450 rpm -1h) à l'aide d'une jarre et de billes en carbure de tungstène. Elle prend alors une couleur grisâtre dûe à une contamination par le carbone lors du broyage. Un recuit sous air à 600°C pendant 30 minutes est suffisant pour éliminer toutes traces de carbone : on retrouve alors une poudre blanche, qui semble pure d'après les données de DRX (Figure III-30). En zoomant sur la réflexion à 2θ ~ 23,7°, on constate que largeur à mi-hauteur est

BY-NC-ND

quasiment 4 fois plus importante dans le cas de la poudre broyée (~0,05° contre ~0,19°). Ceci se traduit par des tailles de cristallites (estimées par la méthode de Scherrer, voir Annexe 2) de l'ordre de 200 nm pour la poudre commerciale et de 50 nm pour la poudre broyée. On remarque également un léger décalage vers les grands angles des pics de Bragg dans le cas de la poudre nanocristalline. Enfin, d'après les observations MEB de cette poudre (non présentées), les cristaux submicroniques, ayant une forme cubique, forment des amas sphériques de l'ordre de 5µm.

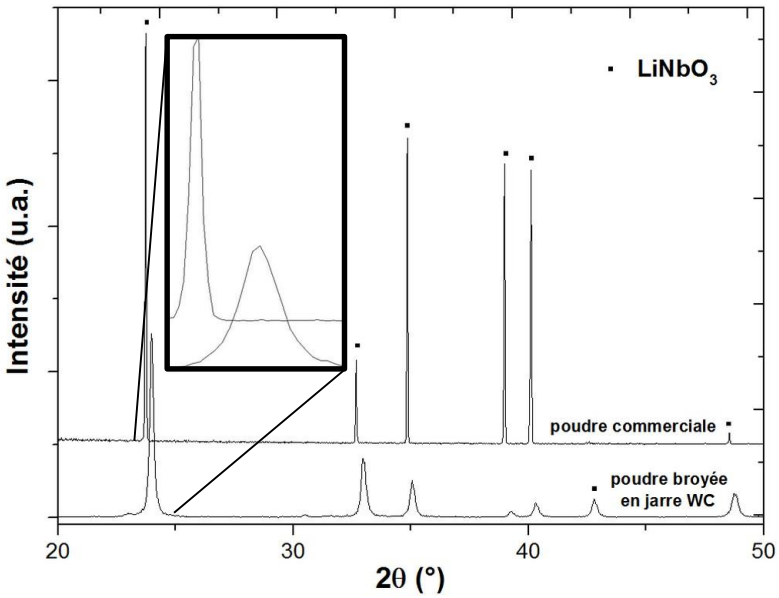


Figure III-30 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de $LiNbO_3$ commerciale et de la poudre broyée 1h en jarre WC puis traitée à 600°C pendant 30 minutes (zoom sur la réflexion à 2θ ~ 23,7° en insert)

a) Synthèse et propriétés des composites

Les vitrocéramiques composites ont été réalisées par l'incorporation de 5 wt% de poudre de LNO dans le verre 62,07 TeO_2 – 27,1 Li_2O – 10,83 Nb_2O_5 grâce à un traitement de fusion du mélange à 900°C. Dans le but d'obtenir une dispersion la plus homogène possible (que ce soit avec la poudre commerciale ou la poudre nanocristalline de LNO), le mélange de poudres est préalablement homogénéisé par broyage manuel dans une solution alcoolique puis séché avant l'étape de fusion. Enfin, le mélange est trempé sur une plaque pré-chauffée à 150°C.

BY-NC-ND

À partir de poudre de LNO commerciale

Premièrement, si on compare les diffractogrammes des essais réalisés pour des temps compris entre 5 et 15 minutes (Figure III-31), on constate la conservation de la phase LNO. La largeur à mi-hauteur des pics ne varie pas et reste identique à celle de la poudre de départ. Pour un temps de fusion de 5 minutes, on constate que la surface de l'échantillon correspond « presque » au signal de diffraction enregistré à partir d'une céramique. Au bout de 10 minutes, les cristaux de LNO commencent à se « dissoudre » dans la matrice vitreuse, mais la fraction cristalline reste importante. En revanche, au bout de 15 minutes, la quantité de cristaux est fortement réduite.

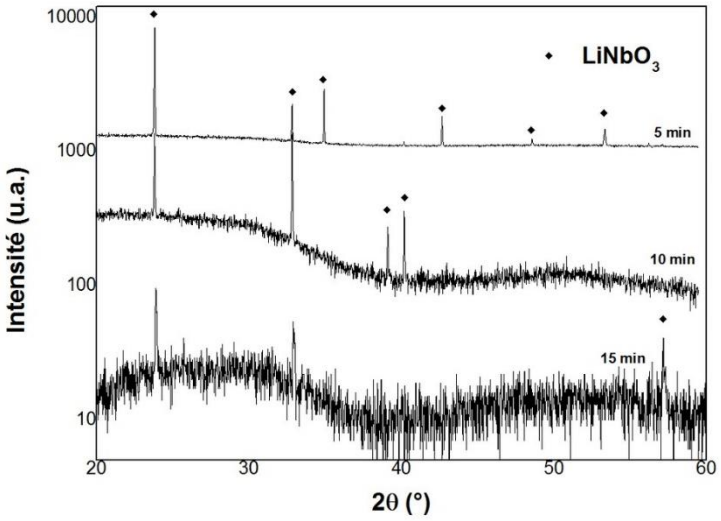


Figure III-31 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la surface des composites réalisés par fusion à 900°C d'un mélange de poudres de verre et LNO commerciale : effet du temps de fusion

Malheureusement, la répartition des cristaux de LNO est inhomogène. Par microscopie optique, on constate effectivement une forte aggrégation des cristaux (Figure III-32). De plus, les cristaux cubiques observés ont des tailles allant de 10 µm à 50 µm, entrainant une forte diffusion de la lumière. Par ailleurs, l'inhomogénéité de la répartition des cristaux s'exprime aussi à travers la différence de densité de cristaux entre le volume et la surface des échantillons.

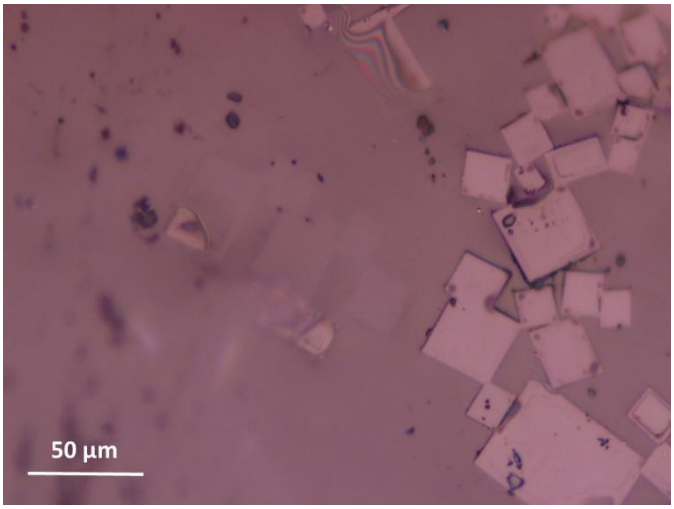


Figure III-32 : Cliché de microscopie optique de la surface du composite : verre + poudre LNO commerciale, 900°C-5 min

On peut toutefois accroitre la proportion de cristaux dans le cœur en agitant le mélange au cours de la fusion.

BY-NC-ND

Néanmoins, même si on retrouve plus de cristaux dans le cœur des échantillons, ils demeurent aggrégés. Là encore, nous pensons que le mélange en fusion n'est pas forcément homogène malgré l'agitation.

Enfin, les composites obtenus sont au mieux grisâtres et translucides pour un temps de fusion de 15 minutes (photo 1, Figure III-34). Pour des temps de fusion plus courts (5 minutes notamment), le composites sont complètement noirs et opaques. Des expériences ultérieures (voir partie III-3.1.2) nous ont permis de comprendre, malheureusement trop tardivement, que la fusion était effectuée à trop haute température et qu'une température de 850°C semblait nettement plus appropriée et permettait d'obtenir des échantillons de teinte jaunâtre.

Néanmoins, nous avons pu détecter un signal de SHG pour les composites élaborés, et ce, même dans le cas du composite obtenu après 15 minutes de fusion. La faible proportion de cristaux de LNO encore présents en surface suffit effectivement pour détecter clairement un signal de SHG.

À partir de poudre nanocristalline de LNO

Par diffraction des rayons X, la différence principale que nous constatons est la texturation des cristallites de LNO puisque, contrairement aux résultats obtenus à partir de la poudre commerciale, seuls les réflexions (012) et (024) sont détectées (Figure III-33) suite à un traitement de 5 minutes à 900°C. Par ailleurs, cela reste encore à confirmer par des données DRX supplémentaires mais il semblerait que les cristaux de LNO se « dissolvent » plus rapidement dans ce cas (effet probable de la réduction de taille des cristallites). Les cristaux de LNO semblent être en effet complètement dissouts dans la matrice vitreuse pour des temps de fusion ≥ 15 minutes. En

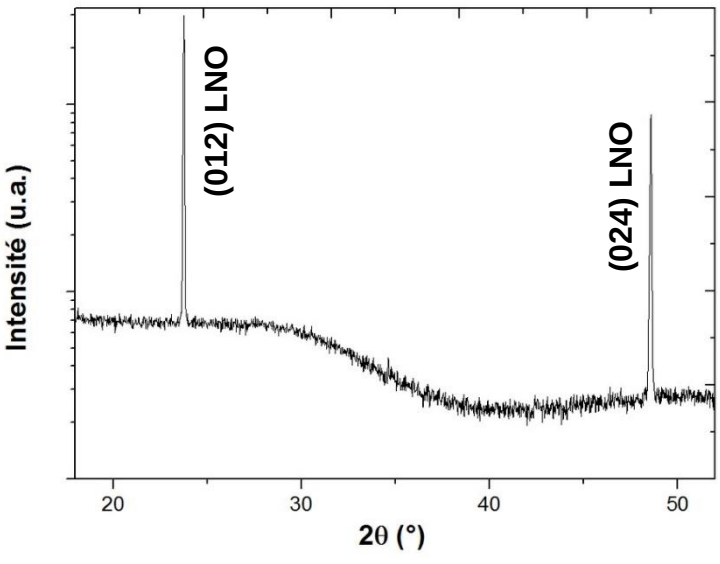


Figure III-33 : Diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur la surface du composite : verre + poudre nanocristaline de LNO (900°C-5min)

BY-NC-ND

parallèle, il semblerait que, lors du processus de fusion à cette température, les cristaux croissent de façon non négligeable : on constate en effet une réduction significative de la largeur des pics de Bragg, avec par exemple la réflexion à 2θ ~ 23,7°, qui passe de ~ 0,19° dans le cas de la poudre initiale à ~ 0,06° pour le matériau composite. On peut penser qu'il se produit, à cette température, un processus de type dissolution/reprécipitation, et que les cristaux reprécipités viendront se positionner en surface lors de la coulée du verre.

Figure III-34 : Photographies des composites réalisés à 900°C-5min, à partir de poudre commerciale (**1**) et de poudre nanocristalline de LNO (**2**)

Concernant les propriétés optiques, là encore la diffusion de la lumière reste importante. Les cristaux de LNO demeurent mal dispersés et se retrouvent majoritairement près de la surface, et ce, malgré plusieurs agitations du mélange lors de la fusion des poudres. En plus des raisons évoquées précédemment, de manière complètement qualitative, il semblerait que la poudre de LNO broyée se retrouve davantage aggrégée. Des analyses complémentaires par granulométrie laser devront être effectuées afin d'éclaircir ce point. Par ailleurs, visuellement, on constate un net changement de teinte et une amélioration de la transparence du matériau composite par rapport aux essais réalisés avec la poudre commerciale de LNO (Figure III-34). La taille initiale des cristallites de LNO, réduite dans ce cas, semble donc jouer un rôle sur la « réactivité » du mélange de poudres.

Il est finalement fort probable que l'éclaircissement constaté du matériau par rapport aux composites réalisés à partir de poudre de LNO commerciale, pour un temps de fusion identique, s'explique avant tout par une proportion de cristaux de LNO restants fortement réduite. En effet, un nombre réduit de cristaux conduit à une diminution du nombre de surfaces diffusantes et donc une amélioration de la transmission optique.

De manière générale, quelles que soient les caractéristiques de la poudre de LNO utilisée, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir une dispersion homogène des cristaux, ce qui résulte en une faible transparence des matériaux composites élaborés. Toutefois, la phase LNO pure est conservée et il est possible de détecter un signal de SHG (bien qu'inhomogène sur l'ensemble de l'échantillon) même pour une fraction

BY-NC-ND

cristalline finale extrêmement faible (longs temps de fusion) du fait de la réponse non linéaire très importante de la phase LNO. Cette voie demeure tout de même assez encourageante, et ce, principalement grâce au changement de teinte observé en utilisant une poudre nanocristalline de LNO. La réduction de la taille des cristallites semble donc être un paramètre important à considérer afin d'obtenir un matériau final plus proche des objectifs à atteindre.

Ainsi, la suite de notre démarche consistera, toujours en utilisant la technique de fusion, à réaliser des composites à partir d'une poudre microcristalline de NBT synthétisée par voie chimique (synthèse hydrothermale) et en employant différentes méthodes d'homogénéisation du mélange. Il est escompté que la taille micronique initiale des cristaux soit ultérieurement réduite lors de l'étape de fusion du mélange.

III-3.1.2 Composite : verre TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 + cristaux NBT

a) Caractéristiques de la poudre de NBT utilisée

La poudre de NBT utilisée pour les essais de dispersion par fusion du mélange, ainsi que par frittage/fluage (plus loin dans ce chapitre) a été synthétisée au sein du laboratoire par voie hydrothermale : le principe de la synthèse est décrit en Annexe 3.

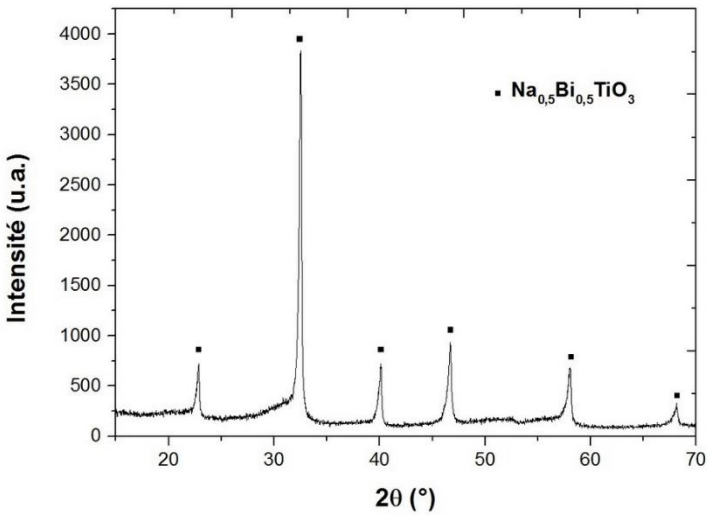


Figure III-35 : Diagramme de diffraction des rayons X collecté sur la poudre de NBT synthétisée par voie hydrothermale

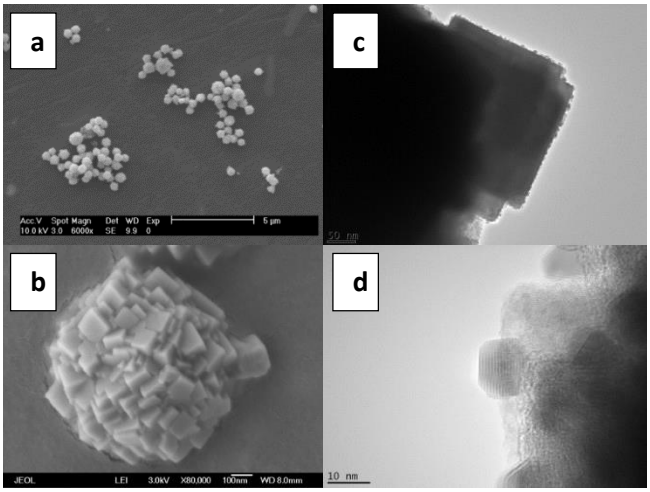


Figure III-36 : Micrographies obtenues par : (**a**) et (**b**) microscopie électronique à balayage et (**c**) et (**d**) microscopie électronique en transmission de la poudre de NBT obtenue par voie hydrothermale

D'après les données de diffraction des rayons X (Figure III-35), la poudre de NBT est parfaitement pure. Les images MET (Figure III-36-c,d) révèlent des cristallites de forme cubique avec des tailles de l'ordre

BY-NC-ND

de la dizaine de nanomètres, qui se retrouvent agglomérées sous forme de pelotes de tailles submicroniques. Sur les images MEB (Figure III-36-a,b), on constate par ailleurs que les pelotes se regroupent sous la forme d'amas microniques (tailles < 5 μm). Ceci est en outre confirmé par l'analyse granulométrique, représentée en Figure III-37, révélant une taille médiane proche de 3 μm. Il est alors escompté partir d'une telle poudre de NBT présentant de tels agglomérats microniques, pour finalement obtenir des cristaux submicroniques, voire nanométriques, qui se retrouveront dispersés au sein de la matrice vitreuse. Le processus de fusion du mélange de poudres peut en effet être considéré comme étant « agressif » et devrait donc permettre de réduire fortement les tailles de ces agglomérats. Enfin, nous avons pu confirmer que cette poudre de NBT synthétisée par voie hydrothermale générait bien de la seconde harmonique. À priori, elle présente donc les caractéristiques idéales pour espérer obtenir une vitrocéramique transparente.

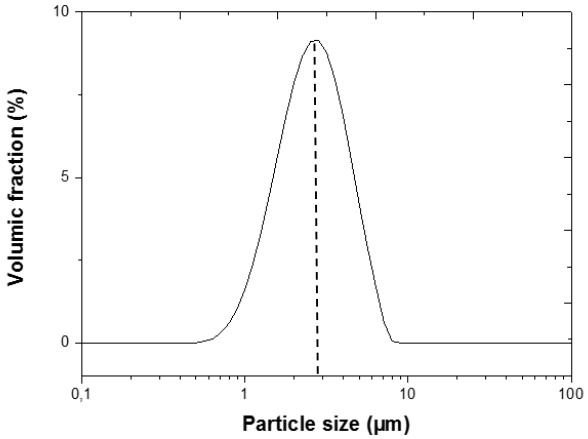


Figure III-37 : Analyse granulométrique réalisée sur la poudre de NBT synthétisée par voie hydrothermale

b) Synthèse et propriétés des vitrocéramiques composites

Dans un premier temps, plusieurs « crus » correspondant aux mélanges initiaux de poudre de verre et de diverses quantités de NBT ont été préparés, puis analysés par diffraction des rayons X, afin de mettre en évidence le seuil de détection de la phase NBT. Ainsi, nous avons effectué trois tests (dont un seul est représenté en Figure III-38), pour des teneurs massiques en NBT de 2,5, 5 et 10%. Très clairement, il est possible de détecter la phase NBT pour des teneurs aussi basses que 2,5% massique. Il n'existe néanmoins aucun intérêt de chercher à atteindre des teneurs encore plus basses car l'objectif final demeure de parvenir à détecter sans ambiguïté la SHG au sein des matériaux composites élaborés : une quantité minimale de NBT est donc fondamentalement nécessaire.

BY-NC-ND

Ainsi, la teneur massique en NBT a été dans un premier temps fixée à 5% et des essais de fusion/coulée de mélanges (2g de poudre de verre + poudre de NBT) ont été effectués. Une homogénéisation préalable du mélange est réalisée soit par simple broyage manuel en mortier (en présence d'un ajout modéré d'alcool), soit à l'aide d'une étape supplémentaire de broyage en turbula (en solution alcoolique). Dans un second temps, la teneur en NBT a été augmentée à hauteur de 7,5% massique.

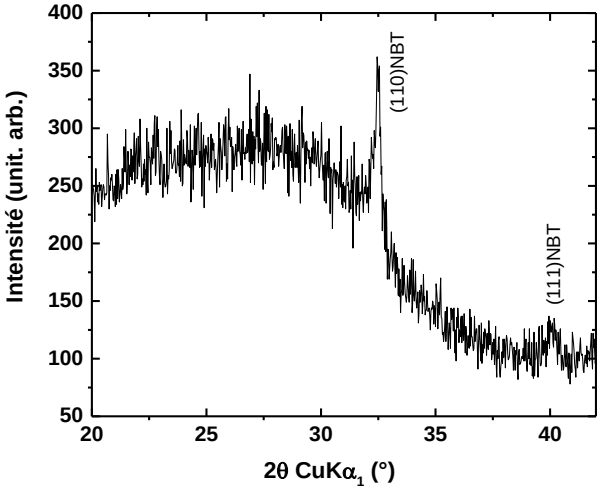


Figure III-38 : Diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour un mélange de poudre de verre avec une quantité de NBT à hauteur de 2,5 wt%

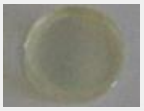
Comme indiqué précédemment, une température de fusion de 900°C semble trop élevée. Les échantillons fabriqués peuvent en effet s'avérer souvent noirâtres, et nous pensons que cette noirceur pourrait être liée à des réactions d'oxydo-réduction se produisant (comme par exemple la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+}). C'est pourquoi, les températures testées dans cette partie seront limitées à 850°C : typiquement, 800, 825 et 850°C.

Ainsi, les essais de fusion effectués à 800°C, pour des temps de 2, 5, 10, 15 et 20 min, se sont finalement montrés peu attractifs. A 2 min, le mélange n'est pas encore fondu. A 5 min, le verre est opaque et de couleur grisâtre/noire, tandis que pour des temps supérieurs, la coloration du verre commence à être satisfaisante (c'est-à-dire jaunâtre). Néanmoins, tous les échantillons demeurent au mieux translucides. L'augmentation à une température de fusion de 825°C permet tout d'abord d'obtenir des échantillons présentant les mêmes teintes jaunâtres, et ce, pour un temps plus court de 5 min. Ces essais indiquent également une amélioration de la transparence du matériau, mais la diffusion de la lumière reste importante. Une augmentation supplémentaire de la température de fusion semble donc encore nécessaire et c'est pourquoi, nous avons finalement opté pour une température de 850°C, avec des temps de 3 et 5 min (les synthèses réalisées pour des temps de fusion de 3 et 5 min font l'objet, respectivement, de deux et trois agitations, durant environ 5s chacune, avec le creuset maintenu dans le four à moufles). La coulée est finalement réalisée sur un moule pré-chauffé à 150°C. Les divers essais de fusion/trempe réalisés à 850°C en creuset de

BY-NC-ND

Pt sont répertoriés dans le Tableau III-1, et les observations et commentaires correspondants sont également listés.

Tableau III-1 : Tableau récapitulant les essais de fusion faits à 850°C et observations associées (diamètre des pastilles ~ 10 mm)

% NBT et traitement thermique	méthode d'homogénéisation	aspect visuel	commentaires
5% - 850°C - 3min	broyage dans EtOH		échantillon inhomogène (cristaux agglomérés)
5% - 850°C - 5min	broyage dans EtOH		échantillon homogène
5% - 850°C - 5min	broyage ds EtOH + turbula ds EtOH		échantillon légèrement inhomogène
7,5% - 850°C - 3min	broyage ds EtOH + turbula ds EtOH		échantillon homogène
7,5% - 850°C - 5min	broyage ds EtOH + turbula ds EtOH		échantillon inhomogène

Outre le paramètre « temps de fusion », comme indiqué plus haut, l'impact de la manière de préparer le mélange des poudres de départ (par simple broyage manuel en présence d'alcool ou bien en rajoutant une étape supplémentaire au turbula) est évalué.

Remarque : Un broyage du mélange de poudres réalisé en mortier agate, à sec ou en présence d'un peu d'alcool, ne semble pas conduire à de notables différences, que ce soit en termes de niveau de transmission optique ou d'aspect qualitatif d'échantillon.

Plusieurs commentaires peuvent être faits à la simple vue des échantillons. Il apparaît tout d'abord évident qu'un temps de fusion plus long conduit à une pastille beaucoup plus claire (colorations grisâtre/verdâtre ou jaunâtre pour des temps respectifs de 3 ou 5 min). Ceci irait avec l'idée déjà développée qu'un temps de fusion trop long conduirait à la dissolution totale des cristaux. Les pastilles synthétisées à 850°C sont également fortement transparentes, comparativement aux échantillons que nous avions pu

BY-NC-ND

obtenir suite à une fusion à 825°C, pour des temps identiques. La transmission optique de tous ces échantillons a d'ailleurs été mesurée (Figure III-39). L'observation visuelle des échantillons est confortée par l'allure des spectres, où la différence de niveau de transmission entre les échantillons fondus 3 ou 5 min est très nette.

Plusieurs remarques supplémentaires peuvent être faites, en se basant sur les données de transmission optique et sur l'observation de l'aspect des échantillons. Tout d'abord, quelles que soient la teneur en NBT et la méthode de préparation des poudres, les échantillons fondus 5 min semblent similaires, suggérant que le paramètre « temps de fusion » prend alors le pas sur les autres paramètres. Néanmoins, l'observation des échantillons fondus seulement 3 min et de leurs courbes de transmission optique correspondantes apporte des informations cruciales. En effet, le niveau de transmission associé à la courbe de couleur rouge est nettement supérieur à celui associé à la courbe de couleur noire (Figure III-39), et la teinte est effectivement plus sombre pour l'échantillon n'ayant pas été broyée en turbula (cf. Tableau III-1). Cette comparaison concerne deux échantillons présentant deux teneurs massiques différentes (7,5 et 5%), et la logique voudrait que celui contentant davantage de NBT soit plus sombre que l'autre : or, c'est l'inverse qui est constaté. Ainsi, ces observations démontrent assez clairement tout l'apport de l'étape supplémentaire de broyage/homogénéisation en turbula.

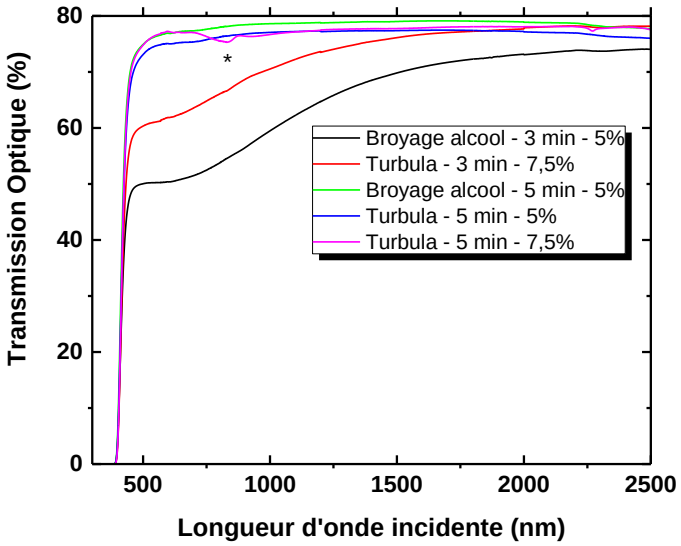


Figure III-39 : Données de transmission optique collectées pour les échantillons (épaisseur ~ 1,5 mm) représentés dans le Tableau III-1 (acquisitions faites dans des zones homogènes visuellement). (*) Artéfact lié aux changements simultanés de détecteur et de réseau de diffraction

Par ailleurs, la présence de nombreuses inhomogénéités dans le volume des échantillons peut être constatée. Ces inhomogénéités n'ont que peu à voir avec la méthode de préparation des poudres (utilisation du turbula ou non), ou avec le temps de fusion, et sont principalement liées au fait que :

BY-NC-ND

- le mélange en fusion soit intrinsèquement inhomogène, et ce, malgré les deux ou trois séquences d'agitation

- la coulée des matériaux composites ne semble finalement pas complètement reproductible. Lors de cette étape critique, et puisque le mélange en fusion est inhomogène, la même proportion de cristaux n'est probablement pas entrainée à chaque fois : on retrouve alors strictement le même problème que celui déjà évoqué lors des expériences de dopage des verres par les particules d'Au (cf. Figure III-19).

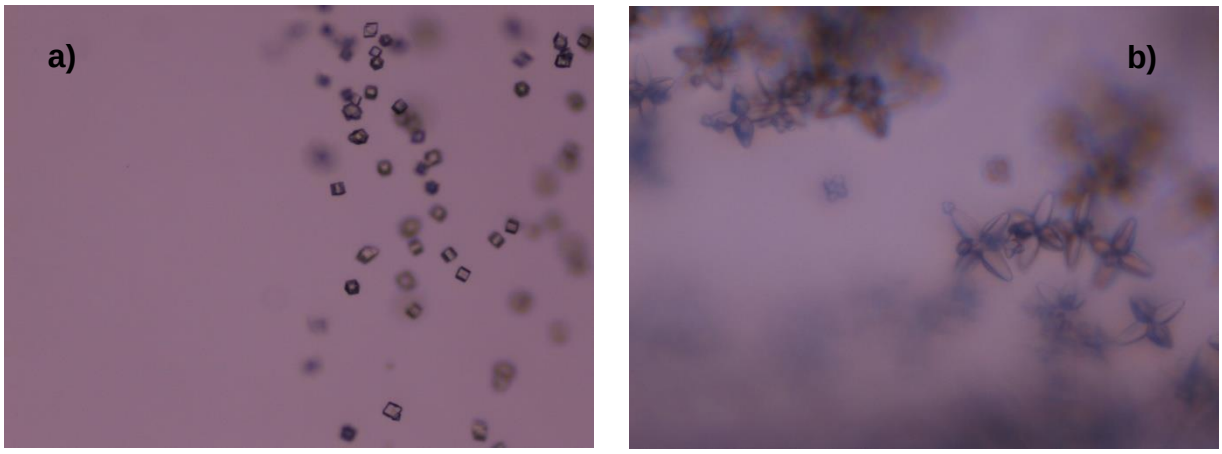


Figure III-40 : Clichés de microscopie optique (objectif x20) servant à montrer les différentes morphologies des cristaux observés : (a) cubes et (b) « ballons de rugby » imbriqués.

Comme le montrent les images de microscopie optique en Figure III-40, les inhomogénéités mises en évidence correspondent à la présence de cristaux ayant différentes formes (très majoritairement des cubes, et des « orbitales » ou « ballons de rugby » imbriqués), et qui se retrouvent plus ou moins agglomérés dans le cœur des échantillons. Leur densité moyenne demeure au final relativement faible, même si les échantillons élaborés après un temps de fusion de 3 min semblent effectivement présenter, d'un point de vue statistique, une densité plus importante de cristaux que dans le cas des échantillons synthétisés après un temps de fusion de 5 min (cf. commentaires précédents sur la dissolution progressive des cristaux de NBT). Enfin, il est difficile d'émettre une conclusion définitive mais il semblerait que la densité de cristaux en forme « d'orbitales » imbriquées soit majoritaire au sein des divers échantillons que nous avons élaborés. Aussi, il est impossible pour l'heure de corréler la teneur en NBT, le temps de fusion ou autre paramètre, à la morphologie des cristaux observés.

BY-NC-ND

En fait, les cristaux se trouvent localisés très fortement à la surface des échantillons, et comme dit plus haut, peu dans le volume. En effet, sur la Figure III-41-a, les données DRX collectées montrent clairement plusieurs pics de Bragg lorsque l'on sonde la surface des échantillons, alors que ces derniers disparaissent suite à un enlèvement de matière important (polissage pour les mesures de transmission optique). Cette localisation préférentielle à la surface des échantillons est à relier à la nature instable de ces compositions chimiques se trouvant en limite de domaine vitreux (dévitrification principalement en surface). Également, la présence de ces cristaux en surface est aussi à relier au fait que le mélange en fusion est, comme nous l'avons discuté plus haut, probablement inhomogène. Lors de la fusion, il est donc fort probable que cette (ou ces) phase(e) cristallisée(s) se retrouvent figées en surface des échantillons.

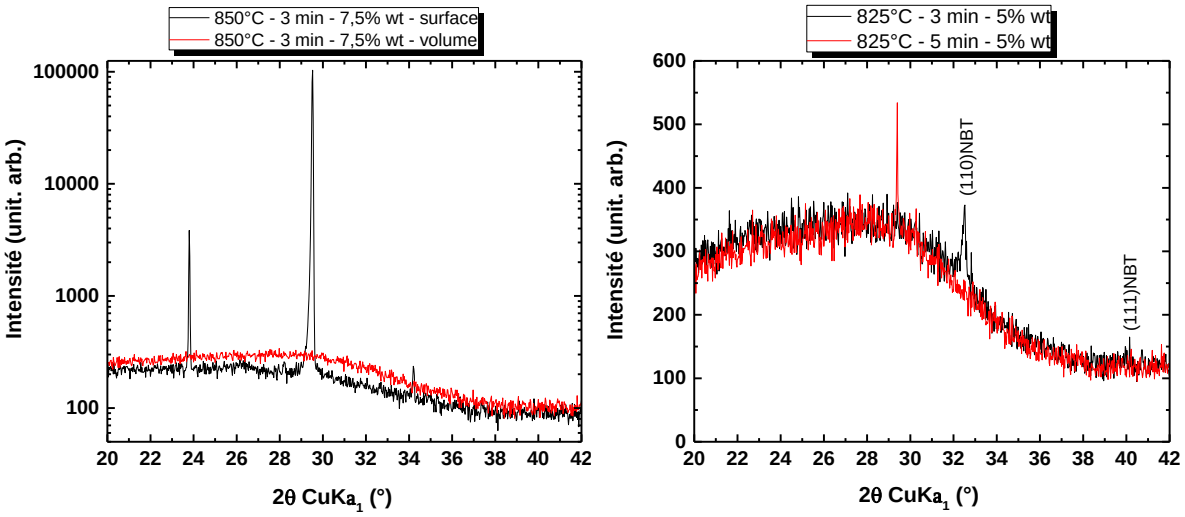


Figure III-41 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur : (a) la surface (courbe de couleur noire) et le cœur (courbe de couleur rouge) d'un composite massif élaboré suite à une fusion à 850°C pendant 3 min, avec une teneur initiale de 7,5 wt% en NBT ; (b) des échantillons pulvérulents élaborés suite à une fusion à 825°C pendant 3 et 5 min, avec une teneur initiale de 5 wt% en NBT

L'indexation des pics de Bragg semble correspondre à la phase inconnue rencontrée lors de l'étude de la cristallisation de la composition vitreuse 60 TeO_2 – 28,57 Li_2O – 11,43 Nb_2O_5. Quels que soient les échantillons testés (3 ou 5 min de fusion à 850°C), c'est toujours cette phase inconnue qui est retrouvée en surface, mais jamais NBT.

BY-NC-ND

Nous avons alors cherché à comprendre un peu mieux pourquoi nous ne retrouvions pas la phase initiale NBT (problème de réactivité ?...). La température pouvait s'avérer jouer un rôle primordial sur la dégradation/conservation de la phase NBT. Malgré le fait d'avoir obtenu des échantillons faiblement transparents suite à une fusion à 825°C, les échantillons correspondant ont été réduits sous forme de poudre et ont été analysés par DRX (Figure III-41-b). Le résultat est édifiant : après 3 min de fusion à 825°C (échantillon opaque), les pics de la phase NBT sont encore détectables sans ambiguïté. Ainsi, cette expérience montre très clairement la possibilité de conserver la phase NBT après fusion. Enfin, après 5 min de fusion à 825°C, la phase NBT a disparu au profit de la phase inconnue, soulignant alors la grande difficulté de « jongler » avec les paramètres « température » et « temps de fusion » dans le but d'obtenir au final un matériau composite transparent, qui aurait conservé la phase NBT de départ.

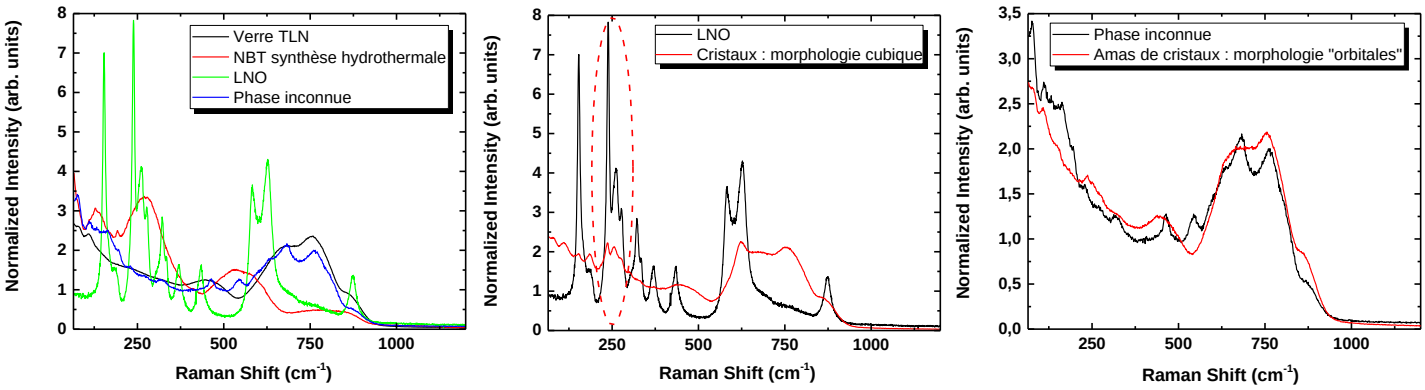


Figure III-42 : Spectres micro-Raman acquis : (a) sur quatre échantillons correspondant aux « références » pour la matrice vitreuse, pour la phase NBT et pour les phases LNO et inconnue obtenues suite aux études antérieures de cristallisation ; (b) sur les cristaux en forme de cubes (comparaison au spectre de la phase LNO) ; (c) sur les amas en forme « d'orbitales » imbriquées (comparaison au spectre de la phase inconnue).

Enfin, il apparaît intéressant de mieux comprendre les matériaux composites fabriqués en tentant d'identifier la nature des cristaux mis en évidence dans le volume des pastilles et qui présentent diverses morphologies (cubes, « orbitales » imbriquées). Étant donné la faible densité de cristaux présents dans le cœur des échantillons (cf. images de microscopie optique et absence de pics de Bragg au niveau des diagrammes de diffraction), des expériences de spectroscopie micro-Raman ont été réalisées sur divers échantillons présentées précédemment. Les données collectées en focalisant sur les cubes et les amas « d'orbitales » imbriquées sont respectivement représentées sur la Figure III-42-b et c tandis que les spectres références relatifs à la matrice vitreuse, à la phase NBT initiale, et aux phases $LiNbO_3$ et inconnue obtenues

BY-NC-ND

après dévitrification sous différentes conditions de traitements thermiques (cf. Figure III-13 et III-14), sont représentés sur la Figure III-42-a.

L'analyse des spectres Raman révèle plusieurs informations, à savoir tout d'abord le fait que les cristaux conservés ne correspondent pas du tout à la phase NBT. Ces données confirment donc parfaitement les données DRX. Par ailleurs, le spectre enregistré sur les cristaux de morphologie cubique semblent présenter de fortes similitudes avec le spectre référence de LNO. Ceci est notamment assez visible autour de 250 cm^{-1} (voir zone délimitée en Figure III-42-b), où trois bandes vibrationnelles caractéristiques de la phase LNO semblent se retrouver également dans le spectre vibrationnel relatif aux cristaux de forme cubique. La comparaison du spectre collecté sur les amas en forme de « ballons de rugby » imbriqués avec le spectre référence relatif à la phase inconnue est en revanche moins triviale (Figure III-43-c). On parvient à distinguer quelques ressemblances mais des études sont actuellement en cours afin d'éclaircir davantage ce point.

Ainsi, les données de spectroscopie Raman sont là encore en accord, au moins partiellement, avec les données DRX. Au moins une des deux familles de cristaux mises en évidence correspond assez clairement à la phase cristallisée LNO couramment rencontrée dans le système TLN. Bien évidemment, les spectres Raman mesurés ne peuvent malheureusement pas être strictement identiques aux spectres références car ils sont systématiquement mélangés avec le spectre Raman relatif à la matrice vitreuse (pour accéder aux cristaux se trouvant dans le cœur des échantillons, le laser est en effet forcé d'emprunter un trajet optique à travers la matrice vitreuse).

La détection d'une faible SHG (pulsation 2ω telle que λ = 532 nm) lorsque ces échantillons sont soumis à une irradiation laser infrarouge (pulsation fondamentale ω telle que λ = 1064 nm) est finalement complètement en accord avec une faible densité de cristaux de LNO (on rappelle que la phase inconnue ne génère pas de seconde harmonique). Ce signal de SHG est par ailleurs toujours détecté de façon très inhomogène suivant la zone sondée car la répartition des cristaux est inhomogène.

BY-NC-ND

Ainsi, plusieurs conclusions peuvent être dressées sur cette partie traitant des composites à base de NBT :

- Il est clair que fondre pendant des temps dépassant 5 min à 850°C n'a aucun sens, puisque la densité de cristaux présents dans le cœur du matériau est quasi nulle (impossibilité de détecter un signal tangible de SHG). A l'inverse, tenter de fondre pendant un temps encore plus court que ceux testés ici, à savoir 2 min, semble avoir tout son sens. On retrouve alors la même approche que celle déjà adoptée par Komatsu *et al*. [9, 139], qui avaient fondu leurs mélanges pendant des temps encore plus courts (inférieurs à 1 min 30s). Un tel essai a été réalisé et malheureusement, le mélange n'était pas encore totalement fondu après 2 min de fusion et son aspect était en plus grisâtre.

- Il apparaît aussi assez clair qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre une température de fusion plus basse (typiquement 825°C) qui permettrait de conserver la phase NBT et l'obtention d'un échantillon transparent après seulement 3 min de fusion à cette température. De nouveaux essais seront programmés dans ce sens, notamment en essayant d'agiter de façon continue pendant ces 3 min : nous espérons alors atteindre une homogénéité du mélange accrue, ce qui nous permettrait peut-être d'élaborer des échantillons composites plus transparents.

- La composition vitreuse utilisée est probablement inappropriée pour la dispersion de la phase NBT. Il est important de rappeler que le système chimique TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 avait initialement été retenu pour chercher à cristalliser la phase LNO. L'élaboration de verres issus du système Na_2O-Bi_2O_3-TeO_2-TiO_2 a aussi été envisagée. Toutefois, nous nous sommes aperçus que l'étendue du domaine vitreux était extrêmement réduite, l'obtention d'un verre massif devenant donc très compliquée. La recherche d'une composition vitreuse plus adaptée à la stabilisation de la phase NBT semble néanmoins être une solution viable pour résoudre ces problèmes de réactivité.

En outre, comme dans le cas de la dispersion de cristaux de LNO, quel que soit le temps ou la température de fusion, on retrouve une dispersion des cristaux restants fortement inhomogène, avec une répartition majoritaire de ceux-ci en surface, et aussi une agglomération dans le cœur des échantillons, qui entrainera une diffusion de la lumière importante.

BY-NC-ND

La technique de fluage/frittage de poudres devrait permettre une répartition des cristaux de NBT dans tout le volume du matériau (cf chapitre II). Nous avons donc finalement réalisé des essais d'élaboration de vitrocéramiques composites transparentes par frittage SPS. En plus d'une dispersion homogène dans tout le volume du matériau, il est escompté que l'utilisation de températures modérées (~ 400°C) limite la réactivité entre le verre et les cristaux et ainsi permettre de conserver la phase NBT, quelle que soit la composition vitreuse envisagée.

III-3.2. Par fluage/frittage de poudres : verre tellurite + cristaux ferroélectriques

En s'appuyant sur les connaissances acquises pour obtenir des verres et des vitrocéramiques transparentes par frittage SPS et afin d'éviter la dissolution des cristaux ferroélectriques se produisant à haute température, nous avons également tenté d'obtenir un matériau composite en dispersant des nanocristaux de NBT par fluage/frittage de poudres. Par ailleurs, cette méthode semble adaptée à la vue de la faible viscosité du verre 62,07 TeO_2 - 27,1 Li_2O - 10,83 Nb_2O_5 à partir de 400°C (Figure III-43).

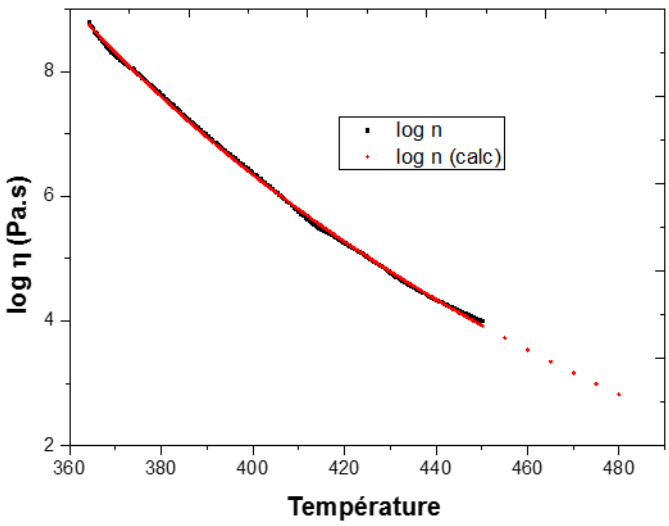


Figure III-43 : Variation du logarithme de la viscosité du verre 62,07 TeO_2 - 27,1 Li_2O - 10,83 Nb_2O_5 en fonction de la température

III-3.2.1 Élaboration d'un verre $TeO_2 – Li_2O – Nb_2O_5$ transparent par fluage/frittage

Dans un premier temps, nous nous sommes donc attelés à obtenir un verre TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 fritté par SPS avec une transparence la plus proche possible du verre de base, en adaptant la granulométrie, le traitement de « pré-frittage »...

a) Influence de la granulométrie sur le traitement de pré-frittage (fluage)

Comme l'illustre la Figure III-43 la viscosité du verre est très faible pour des températures proches de 450°C. Il devrait donc se produire un fluage très important à

BY-NC-ND

cette température (phénomène d'ailleurs déjà constaté lors de l'étude de la cristallisation du verre 60 TeO_2 - 28,57 Li_2O - 11,43 Nb_2O_5) permettant une importante densification du verre à ces températures. Cependant, malgré une stabilité thermique du verre très importante (ΔT > 150°C), les essais de pré-frittage conduits à des températures comprises entre 450°C et T_c (pour rappel, T_g = 320°C) montrent une cristallisation d'autant plus rapide et importante à mesure que la taille des particules de verre diminue. Ces observations sont similaires à celles faites dans le cas du verre 85 TeO_2 – 15 WO_3 et il est donc impossible d'obtenir un verre transparent pour des tailles de particules inférieures à plusieurs centaines de microns. Avec un temps limité à 30 minutes, une température de 430°C permet néanmoins d'obtenir un fluage important tout en évitant la cristallisation.

Figure III-44 : Photos de poudres de verre non « nettoyées » ayant subi un traitement de fluage à 430°C-30minutes. (**1**) : 80 < Ø < 250 µm ; (**2**) : 250 < Ø < 500 µm ; (**3**) Ø < 80 µm

Avec un tel traitement thermique, une proportion croissante de porosité fermée (bulles) est observée avec la diminution de la taille des particules, ce qui est à l'origine d'une autre source de diffusion de la lumière (Figure III-44), l'indice de réfraction du verre (>2) étant très supérieur à celui de l'air. Ainsi, l'utilisation de « grosses » particules permet de retrouver une plus grande transparence, du fait de l'obtention d'un matériau plus dense. Pour les essais suivants, nous avons donc fixé la température de fluage (on parle de pré-frittage par fluage) à 430°C et la poudre de verre utilisée a été tamisée entre 250 et 500 µm.

b) Influence de l'état de surface des particules initiales de verre sur le traitement de pré-frittage

En accord avec ce qui a été constaté suite aux essais de frittage SPS sur le verre 85 TeO_2 – 15 WO_3, une nette amélioration de la transparence du verre pré-fritté a pu être observée grâce à une étape d'élimination des débris de verre par agitation ultrasonore dans un bain d'éthanol (cf photos 2 en Figure III-44 et III-45). En effet, les fines particules de verre agissent comme centres de nucléation au sein du verre et on

BY-NC-ND

observe donc une compétition entre frittage et cristallisation lorsque de nombreux débris de verre, typiquement de tailles submicroniques, sont présents à la surface des grains de verre grossiers compris entre 250 et 500 µm.

Ainsi, à l'issue d'un traitement de pré-frittage effectué à 430°C pendant 30 minutes, un verre avec une transmission optique équivalente à 62,5% de celle du verre de base (Figure III-45-a) a pu être obtenu à l'aide de cette étape supplémentaire de « nettoyage » des grains de verre. De plus, on remarque clairement un éclaircissement du matériau, on passe d'un verre jaunâtre (Figure III-44, photo 2) à quasi-incolore (Figure III-45-b, photo 2). Toutefois, ce verre présente encore une proportion non négligeable de bulles dans le tout le volume. Une étape finale de densification par SPS est donc indispensable à l'élimination de cette porosité.

c) Conditions idéales de frittage par SPS pour obtenir un verre très transparent

Au final, grâce à la technique de frittage par SPS, avec une pression de 50 MPa et une simple montée en température jusqu'à 400°C (50°C/min, temps de palier = 0 min), on obtient un verre avec une transmission optique avoisinant les 90% de celle du verre de base (Figure III-45-a). On note tout de même la présence d'une diffusion aux basses longueurs d'onde, résultant d'une contamination par le carbone issue de l'environnement graphitique du SPS (cf Chapitre II) et d'une porosité résiduelle.

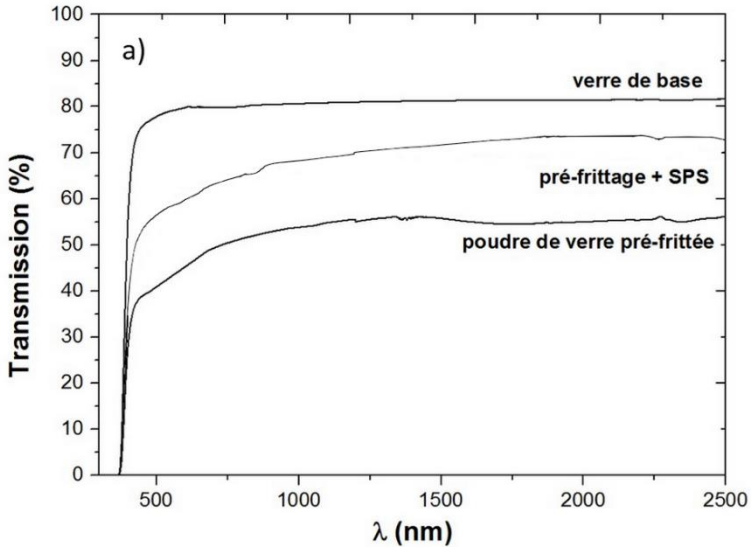


Figure III-45 : Spectres de transmission optique du verre de base, du verre pré-frittée et du verre fritté par SPS (**a**) et photographies (**b**) du verre de base (1), de la poudre de verre pré-frittée (2) et du verre fritté par SPS (3)

En effet, visuellement, on observe toujours la présence de bulles : la transparence optique du verre peut donc sans doute être encore accrue. Ici, l'amélioration de la transmission optique du verre après le traitement de frittage par SPS s'explique donc

BY-NC-ND

par la réduction de la taille des bulles. Bien qu'elle ne soit pas encore tout à fait optimale, cette transparence optique a été jugée suffisante pour les essais d'élaboration de matériaux composites par incorporation de cristaux de NBT.

III-3.2.2 Élaboration du composite : verre TLN + cristaux NBT par frittage SPS

Disposant à présent des conditions pour retrouver une transparence très proche de celle du verre de base, la poudre microcristalline de NBT synthétisée par voie hydrothermale a pu être introduite pour l'élaboration finale du matériau composite. Ainsi, la poudre de verre a été tamisée entre 250 et 500 µm, puis « nettoyée » aux ultrasons avant d'être homogénéisée avec la poudre de NBT dans une solution alcoolique pendant plusieurs heures. Une fois le mélange séché, le matériau est finalement mis en forme par fluage à 430°C pendant 30 minutes et un ultime traitement de frittage par SPS avec une simple montée en température à 400°C est réalisé pour éliminer la porosité résiduelle.

Figure III-46 : Photographies du matériau composite verre+ cristaux NBT après l'étape de pré-frittage (**1**) et de frittage par SPS (**2**)

En se basant sur les éléments recueillis au cours des essais de dispersion de NBT par fusion, nous nous sommes limités à une fraction massique encore plus basse (2,5 wt% en NBT) dans le but d'élaborer un matériau le plus transparent possible, sachant que cette quantité est suffisante pour générer un signal de seconde harmonique détectable.

Néanmoins, suite à une étape de fluage à 430°C pendant 30 minutes, on constate déjà, par diffraction des rayons X, une transformation de phase, les cristaux de NBT disparaissent au profit d'une phase encore non identifiée. La réduction du temps de fluage à 15 minutes permet toutefois de conserver la phase NBT mais le matériau composite est alors totalement opaque (Figure III-46, photo 1) contrairement au fluage de la poudre de verre seule qui permet déjà d'obtenir un matériau transparent (cf Figure III-45).

Après le traitement de frittage par SPS, la porosité semble fortement réduite, le composite est à présent translucide (Figure III-46, photo 2) mais diffuse encore

BY-NC-ND

fortement la lumière. D'après les observations faites par microscopie optique, cette diffusion semble à nouveau causée par une forte agglomération des cristaux aux joints des particules initiales de verre. Ce phénomène n'est pas étonnant dans la mesure où la différence de taille entre les particules de verre (> 250 µm) et celles de la poudre de NBT est considérable. Malgré une étape d'homogénéisation en milieu peu visqueux, on conçoit logiquement que cette différence entraine les cristaux de NBT à s'agréger de façon mécanique dans ces zones lors de la densification du composite.

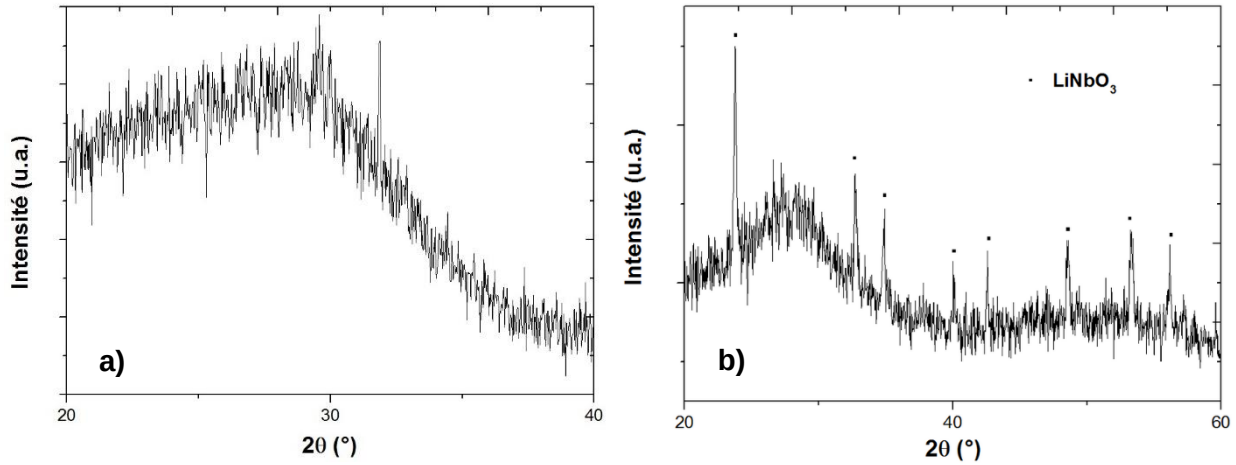


Figure III-47 : Diagrammes de diffraction des rayons X de composites obtenus par frittage SPS de poudres de verres et de cristaux ferroélectriques de NBT (a) ou de LNO (b)

De plus, d'après les données de diffraction des rayons X (Figure III-47-a), la phase NBT disparait de nouveau au profit de la phase déjà observée suite à une étape de fluage à 430°C pendant 30 minutes : une réaction chimique se produit probablement entre les cristaux dispersés et la matrice vitreuse. Le frittage à relativement basse tempéraure (~ 400°C) ne semble donc pas permettre de conserver aisément la phase NBT.

Il semblerait toutefois que ce phénomène de transformation de phase soit fortement dépendant du système chimique et des conditions de température. En effet, des essais de frittage SPS réalisés à plus basse température (typiquement pour des températures ≤ 370°C), dans le cas d'un autre système chimique (TeO_2-WO_3) permettent de préserver la phase LNO. En effet, un essai préliminaire de frittage SPS effectué à 360°C pendant 10 minutes à partir d'un mélange de poudres de verre de composition 85 TeO_2 - 15 WO_3 et de 5 wt% de LNO (poudre nanocristalline obtenue par broyage en jarre WC) témoigne de la possibilité de conserver la phase LNO : ceci est illustré par le diagramme de DRX représenté en Figure III-47-b. Le composite obtenu est

BY-NC-ND

toutefois totalement opaque (répartition inhomogène du fait d'une viscosité plus élevée du verre TW et de la température plus basse, et/ou la nature aggrégée de la poudre de LNO). Egalement, la porosité fermée (bulles) est plus difficile à éliminer que la porosité ouverte.

Pour résumer, la technique SPS permet d'obtenir un verre TLN transparent. En revanche, le matériau composite obtenu est translucide. De plus, la phase ferroélectrique (NBT) disparaît lors de ce traitement au profit d'une phase non identifiée qui ne génère pas de SHG. Si l'on souhaite conserver la phase NBT et avoir une dispersion homogène des cristaux ferroélectriques par frittage de poudres et ainsi obtenir un matériau composite très transparent, l'utilisation d'une poudre de verre extrêmement stable (thermiquement) et ayant une composition chimique limitant la réactivité du mélange semble plus appropriée. En outre, il apparaitra alors nécessaire d'adapter les conditions de frittage (notamment la température) pour trouver le meilleur compromis conduisant à une viscosité suffisamment basse pour permettre une densification plus efficace, mais pour éviter dans le même temps une réactivité trop forte des espèces en présence.

III-4. Bilan

L'élaboration de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux ferroélectriques (LNO ou NBT) a été étudiée via différentes voies de synthèse.

Dans un premier temps, une voie, qualifiée de « classique », où une vitrocéramique est obtenue par de simples traitements thermiques, a été explorée en partant de verres du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 dans le but de cristalliser la phase LNO. Elle met en évidence une cristallisation s'opérant préférentiellement en surface. La phase LNO peut être obtenue majoritairement en utilisant des températures de traitements « élevées » (> 500°C) mais de tels traitements conduisent à une opacification du matériau, la croissance devenant difficilement contrôlable.

L'utilisation d'un agent nucléant, dans notre cas des particules à base d'or, ne permet pas d'obtenir une cristallisation en volume. De plus, avec nos conditions de traitement thermique, un tel dopage conduit même à la cristallisation de phases secondaires telles que $Li_2Te_2O_5$ pour les compositions vitreuses étudiées.

BY-NC-ND

Dans un second temps, une voie dite « composite » où les cristaux ferroélectriques sont incorporés dans une matrice vitreuse par fusion (LNO ou NBT) ou frittage (NBT) d'un mélange de poudres a été étudiée. Indépendamment de la technique de dispersion utilisée, les matériaux composites obtenus sont :

- soit faiblement transparents, du fait que les cristaux sont spatialement mal répartis dans le volume des matériaux : une aggrégation s'opère ;

- soit plus transparents mais avec une densité volumique de cristaux très faible.

De plus, dans le cas de l'incorporation de cristaux de NBT, on constate parfois, suivant les conditions de temps et de température, un phénomène de transformation de phase liée à une réactivité du mélange. Par fusion, on peut tout de même conserver la phase LNO pour une température de fusion $\leq$ 825°C et un temps de traitement limité. Une agitation du mélange lors de la fusion permet également une meilleure homogénéisation du mélange. Grâce à la technique de frittage les cristaux semblent mieux répartis dans le volume du composite mais il est très difficile, voire impossible de conserver la phase NBT dans ce système chimique tout en ayant une bonne transparence optique du composite. En outre, des tentatives futures de dispersion de NBT dans une autre matrice vitreuse sont envisagées.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre IV. Verres, vitrocéramiques et céramiques transparents dans le système $TeO_2 – Bi_2O_3 – Nb_2O_5$

Dans les systèmes tellurites étudiés précédemment, l'élaboration de vitrocéramiques transparentes mène à une cristallisation majoritairement de nature surfacique, limitant les propriétés optiques de ces matériaux. Nous avons donc recherché des systèmes tellurites où s'établit une nucléation en volume afin d'obtenir des vitrocéramiques ou des céramiques hautement transparentes pour des applications dans le domaine de la photonique. Dans ce sens, notre intérêt s'est porté sur les verres du système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5, l'influence du bismuth sur le processus de nucléation ayant déjà été démontré dans divers systèmes tellurites [158, 159].

IV-1. Etat de l'art

IV-1.1 Nouvelle méthode d'élaboration d'une céramique transparente : la cristallisation congruente à partir du verre

On entend par le terme « cristallisation congruente » une cristallisation du verre donnant lieu à une céramique de même composition chimique. Cette méthode innovante récemment développée par Allix et al. [160] est applicable à quelques compositions et est surtout peu coûteuse. Elle permet donc d'ouvrir la voie à de nouvelles céramiques transparentes pouvant concurrencer les monocristaux sur un large domaine d'applications optiques comme les matériaux pour les lasers, les scintillateurs, les lentilles optiques, etc. De plus, ces nouvelles céramiques offrent de nombreux avantages, notamment de mise en forme (matériau massif, fibre, etc.), de production à grande échelle, et tolèrent des taux de dopage d'ions actifs plus élevés que les monocristaux, ce qui permet d'améliorer leurs performances optiques. En effet, actuellement, l'élaboration de fibres céramiques monocristallines à partir d'un germe (par exemple, par méthode Czochralski) est très complexe, chronophage et les diamètres et longueurs des fibres sont limités.

Jusqu'à présent, seul un nombre limité de céramiques polycristallines et transparentes a été rapporté [161, 162]. De plus, pour obtenir une bonne transparence optique, ces dernières se limitent essentiellement à des composés cubiques (tels que la structure spinelle $MgAl_2O_4$) et/ou nanocristallisés et sont généralement élaborées par des

BY-NC-ND

techniques de frittage de poudres à très haute température (SPS, HIP, etc.). Leur fabrication reste donc coûteuse et la manipulation de poudres nanométriques, dangereuse pour la santé, requière l'utilisation de protections supplémentaires. De plus, ces techniques conduisent à une pollution carbone liée à leur environnement graphitique. Quant aux vitrocéramiques déjà existantes, les taux de cristallisation sont généralement limités à de faibles teneurs (<70%) afin de conserver la transparence, ce qui en restreint les propriétés optiques associées.

Jusqu'à présent, il était admis qu'une symétrie cubique ou une taille nanométrique des cristallites était requise afin d'éviter ou limiter les phénomènes de biréfringence et de diffusion de la lumière incidente. Les chercheurs du CEMHTI (Orléans) viennent de démontrer qu'il est possible de synthétiser, par cristallisation complète d'un verre de même composition, des céramiques polycristallines transparentes malgré des cristaux de taille micrométrique et de symétrie non cubique (donc une structure anisotrope). En partant d'un nouvel aluminate de baryum, ils ont tout d'abord élaboré un verre de composition $BaAl_4O_7$ puis l'ont recuit autour de 1000°C pendant deux heures afin d'assurer une cristallisation complète [160]. Les matériaux ainsi élaborés existent sous la forme de deux polymorphes, chacun de symétrie orthorhombique et avec des tailles de cristallites micrométriques. La faible biréfringence (qui a pu être déterminée par calcul DFT) et l'absence totale de porosité dans le matériau final expliquent en grande partie la conservation de la transparence tout au long du processus de cristallisation. Le verre est en effet un précurseur totalement dense. Sa cristallisation permet donc de s'affranchir des problèmes de porosité qui sont une contrainte majeure dans le cas des céramiques « classiques » [163]. De plus, grâce à une cristallisation générant des joints de grain très peu épais et une faible différence de densité entre le verre et la phase cristallisée, il est possible d'élaborer des céramiques transparentes même si les structures cristallines sont de symétrie non cubique (du moment qu'elles ne génèrent qu'une faible biréfringence). Enfin, la céramique obtenue possède des propriétés de scintillation qui permet d'envisager des applications dans le domaine de la photonique.

De même, à l'aide de ce procédé, ils ont réussi à élaborer des céramiques très transparentes (grains micrométriques) avec une transmittance optique atteignant 90% à partir d'une solution solide $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 < x \leq 0.4$) et de grosses pièces (diamètres > 5 cm, épaisseur de quelques mm) ont même pu être obtenues [164]. On

BY-NC-ND

trouve également des céramiques de type $Sr_3Al_2O_6$/$Sr_3Ga_2O_6$ (cubiques) qui montrent des propriétés de luminescence très intéressantes [165].

Cette nouvelle voie de synthèse permet donc d'élaborer des céramiques polycristallines transparentes avec des tailles de grains micrométriques directement à partir de l'état vitreux. L'absence de porosité induite par ce mode de préparation permet de limiter drastiquement la diffusion de la lumière et donc d'accéder à des matériaux de symétrie cubique ou non. Cette voie permet ainsi d'étendre les possibilités vers de nombreuses et nouvelles compositions. En outre, ce mode d'élaboration économique, couplé à l'intérêt technologique de ces matériaux, offre non seulement une alternative aux coûteux monocristaux mais également la perspective de nouvelles propriétés optiques.

IV-1.2. Rappels sur le système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5

Comme en témoignent les chapitres précédents, une grande majorité des verres tellurites sont caractérisés par une nucléation hétérogène menant à une cristallisation de surface : très peu présentent une nucléation en volume. Toutefois, dans ces rares cas, on remarque souvent la présence du bismuth comme dans les systèmes TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 [166] ou encore TeO_2-Bi_2O_3-ZnO [158] où l'on peut observer la croissance de cristaux répartis de façon homogène dans tout le volume. De plus, il est admis que les verres tellurites contenant du niobium présentent un renforcement des propriétés thermomécaniques [167, 168, 169]. Ainsi, on retrouve la présence de niobium dans de nombreux systèmes dédiés à des applications lasers [170, 88], étant

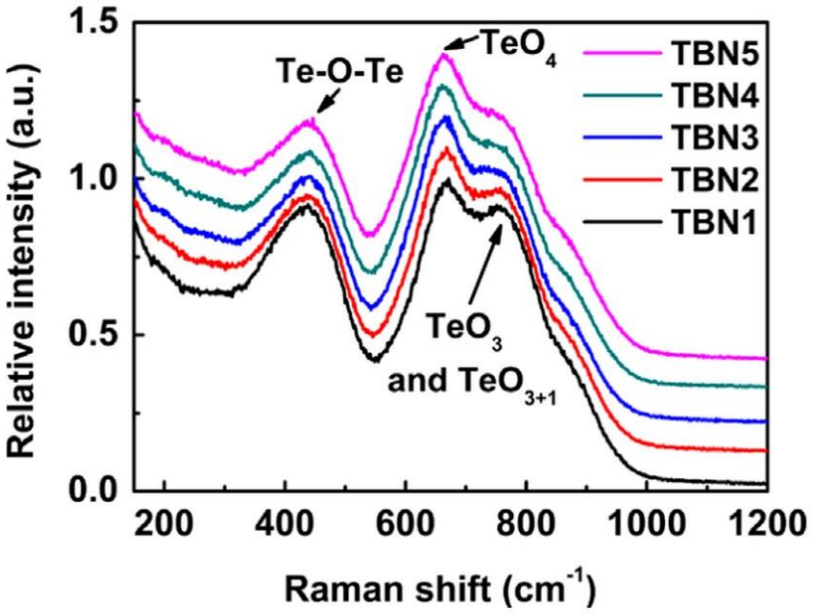


Figure IV-1 : Spectres Raman réalisés sur des verres TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 avec une proportion croissante de niobium [172]

BY-NC-ND

donné qu'ils sont plus susceptibles de résister à l'échauffement local causé par une forte irradiation lumineuse de pompe.

L'origine de cette stabilité thermique et mécanique de ces verres est liée au fait que les liaisons Nb-O-Te sont beaucoup plus fortes que les liaisons Te-O-Te (respectivement, 752 et 376 kJ.mol^{-1} [171]. De plus, les ions Nb^{5+} présents sous forme d'octaèdres [NbO_6], connectent les chaînes de Te-O entre elles, contribuant ainsi à une augmentation de la dureté du réseau vitreux. Ceci a notamment été démontré par spectroscopie Raman sur différentes compositions vitreuses issues du système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 [172]. La Figure IV-1 illustre ces propos : l'ajout de niobium (10 à 20 mol%) conduit à une modification significative des spectres Raman. Les bandes à 436 cm^{-1}, 662 cm^{-1} et 756 cm^{-1} décrivent respectivement les vibrations des ponts Te–O–Te, des unités structurales [TeO_4] et enfin [TeO_3] et [TeO_{3+1}]. Ainsi, on observe progressivement une décroissance de l'intensité des bandes à 436 cm^{-1} et 756 cm^{-1}, indiquant que l'ajout de niobium transforme les unités [TeO_3] et [TeO_{3+1}] en [TeO_4]. En fait, la contribution des ponts Te-O-Te s'affaiblit du fait de la diminution de la proportion de TeO_2 dans le verre : les liaisons Te–O–Te sont peu à peu remplacées par les liaisons Te-O-Nb. Toutefois, l'intensité de la bande des ponts (436 cm^{-1}) est toujours importante, confirmant que l'oxyde de niobium est un oxyde intermédiaire qui participe à la polymérisation du verre.

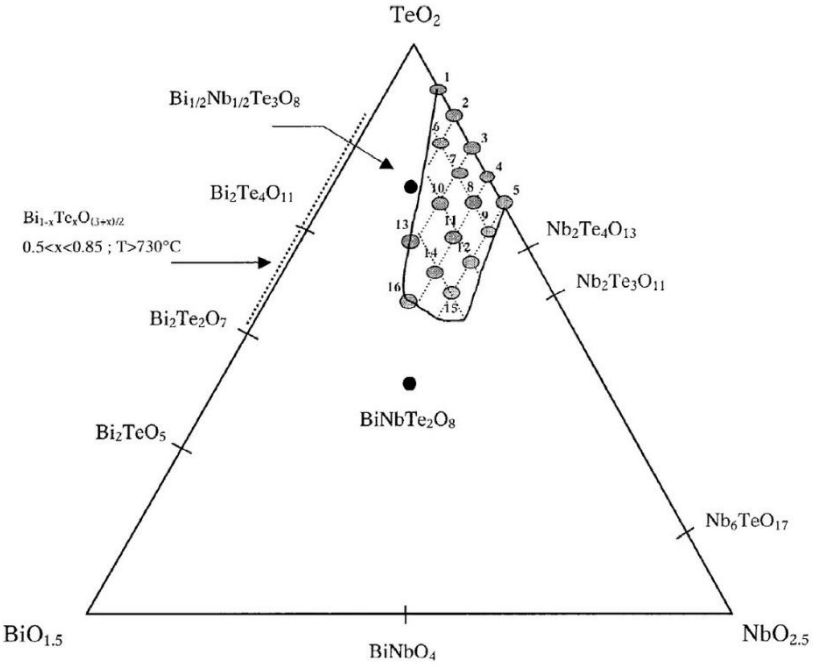


Figure IV-2 : Étendue du domaine vitreux du système TeO_2-$BiO_{1,5}$-$NbO_{2,5}$

L'étude de la luminescence des ions Yb^{3+} dans ces verres par S.B. Lin et al. [172] montre également que l'intensité et le temps de vie de la luminescence sont influencés par la proportion de niobium dans ces verres. En effet, l'intensité de l'émission augmente progressivement avec la teneur en niobium avec l'introduction d'octaèdres [NbO_6]

BY-NC-ND

dans le verre. Puis, celle-ci décroît du fait de l'asymétrie structurale croissante autour de la terre rare : transformation des unités [TeO_3] et [TeO_{3+1}] en unités [TeO_4]. Nous retrouvons ainsi cette même évolution sur le temps de vie de la fluorescence.

L'étendue du domaine vitreux du système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 (Figure IV-2) ainsi que la cristallisation des verres issus de ce système a fait l'objet d'une étude par S. Blanchandin [166]. Cette étude a notamment permis de montrer qu'il était possible d'isoler, à basse température (<500°C), des phases cubiques issues de ce système ternaire. Ce sont respectivement les phases cubiques type β-$Bi_2Te_4O_{11}$ puis $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ qui sont rencontrées lors de la cristallisation de ces verres. Néanmoins, ces travaux ne précisent pas si les phases secondaires observées à plus haute température (TeO_2-α, $Nb_2Te_4O_{13}$, $BiNbTe_2O_8$) apparaissent avant ou après la cristallisation « totale » du verre. D'où notre intérêt concernant l'élaboration d'une céramique tellurite transparente par cristallisation congruente et plus particulièrement de la phase cubique $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ à partir du verre de même composition (85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5).

IV-1.3. Rappels sur les phases $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ et $Bi_2Te_4O_{11}$

$Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$

De structure isotype à $TiTe_3O_8$, $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ a été identifiée en 1968 par Meunier et al. [173]. Cette phase cristallise avec le groupe d'espace Ia3' et un paramètre de maille a = 11,275 Å. Dans cette structure, les cations occupent de manière semi-ordonnée les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées : Bi^{3+} et Nb^{5+} sont distribués statistiquement aux sommets d'un cube de paramètre a' = a/2 ≈ 5,64 Å dont les cations Te^{4+} occupent approximativement le centre des faces.

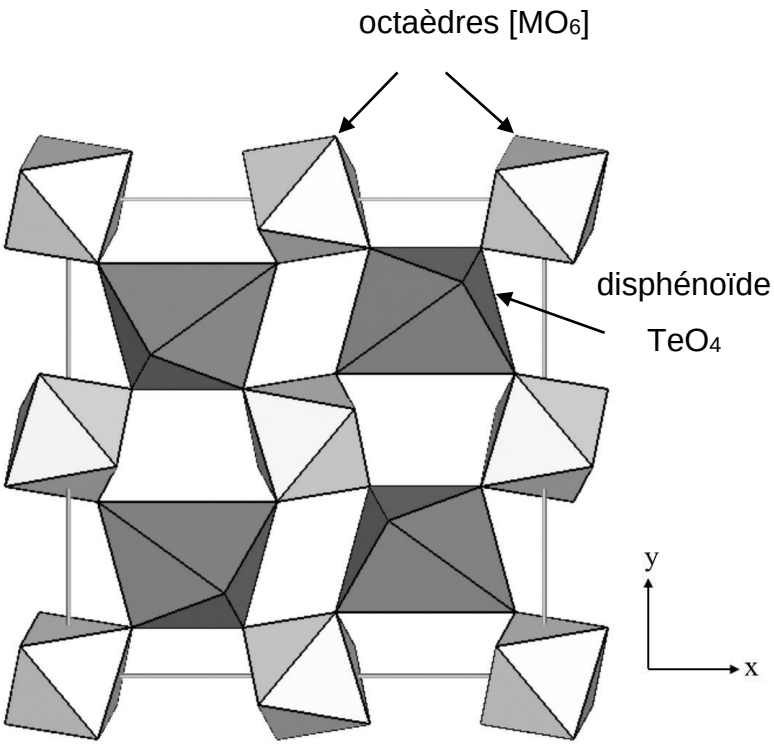


Figure IV-3 : représentation schématique de la structure de $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ dans le plan (100)

BY-NC-ND

Le réseau anionique est fortement distordu en raison des environnements spécifiques des différents cations. En résumé, la structure de $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ peut être décrite comme un enchaînement tridimentionnel d'octaèdres [MO_6] (M = Bi^{3+} ; Nb^{5+}) plus ou moins déformés et de disphénoïdes TeO_4 (Figure IV-3). La symétrie cubique est en fait préservée grâce au développement dans les 3 directions [100] de chaînes composées alternativement d'octaèdres [MO_6] et d'entités TeO_4 reliées par les sommets. Sa masse volumique a été évaluée à 6,14 $g.cm^{-3}$.

β-$Bi_2Te_4O_{11}$

La phase métastable β-$Bi_2Te_4O_{11}$ [174, 175] est une phase cubique classée parmi les « anti-verres ». Le concept d'anti-verre, introduit par Trömel en 1983, dans des systèmes tellurites [176] est défini comme un matériau solide ayant un arrangement périodique des cations à longue distance mais dépourvu d'un ordre à longue distance des anions ; d'où le terme parfois utilisé de verre anionique. Un anti-verre est donc caractérisé par la coexistence singulière d'ordre et de désordre au sein du matériau. Ainsi, un anti-verre aura la particularité de présenter simultanément le spectre vibrationnel Raman caractéristique d'un verre et le diagramme de diffraction des rayons X typique d'une phase cristallisée. De ce fait, très peu d'anti-verres sont répertoriés dans la littérature. Hormis β-$Bi_2Te_4O_{11}$, on peut citer $SrTe_5O_{11}$ [176] ou $Ln_2Te_6O_{11}$ [177].

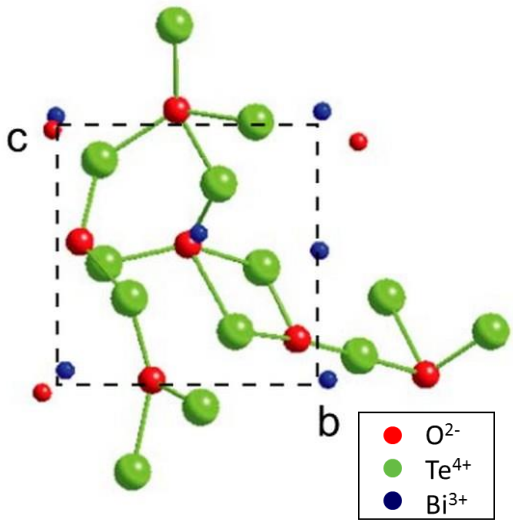


Figure IV-4 : Représentation de la structure de β-$Bi_2Te_4O_{11}$ suivant l'axe a [174]

En outre, la structure d'un anti-verre est basée sur celle de la structure type fluorite (CaF_2, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) où les cations sont répartis de façon statistique sur les positions du calcium et où les sites cristallographiques anioniques ne sont pas totalement occupés. Enfin, dans la phase cubique β-$Bi_2Te_4O_{11}$, toutes les positions cationiques sont occupées par les ions Bi^{3+} et Te^{4+} dans les proportions 1/3 – 2/3 tandis que 11 positions anioniques sur 12 sont occupés par l'oxygène (Figure IV-4) : présence de lacunes en oxygène.

BY-NC-ND

IV-2. Élaboration de vitrocéramiques et céramiques tellurites transparentes

Au cours de cette étude, quatre compositions vitreuses ont retenu notre attention. Il s'agit des verres 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 ; 79 TeO_2 -10,5 Bi_2O_3 - 10,5 Nb_2O_5 ; 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 et 71 TeO_2 -14,5 Bi_2O_3 - 14,5 Nb_2O_5 (Figure IV-5) dans le but d'obtenir une céramique transparente de type $(Bi_{0,5}Nb_{0,5})(Bi_xNb_xTe_{3-2x})O_8$ avec, respectivement, x = 0 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4. Néanmoins, seuls les résultats associés à deux de ces verres seront présentés (x = 0 et 0,3).

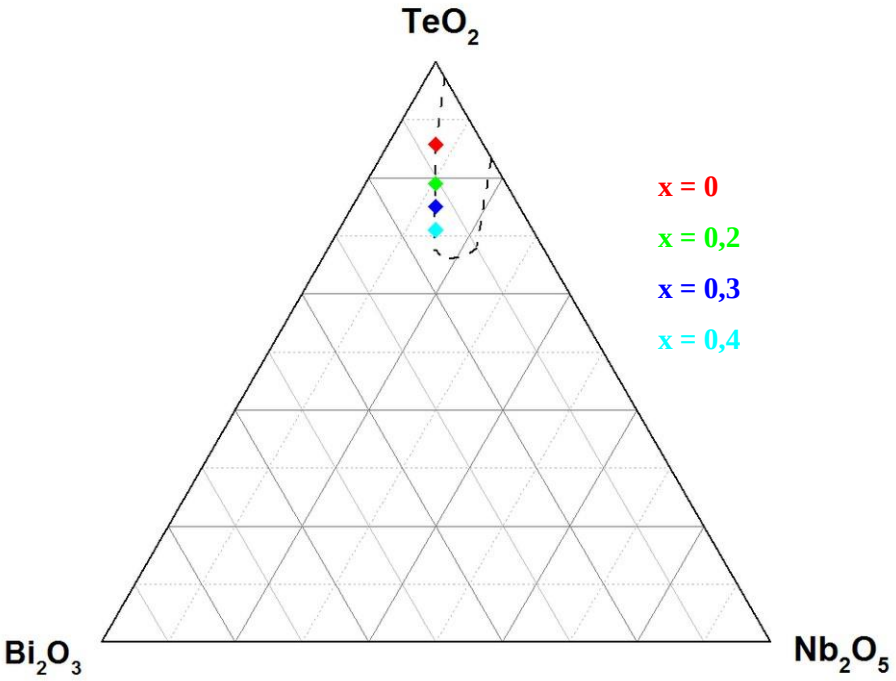


Figure IV-5 : Étendue du domaine vitreux au sein du système TeO_2- Bi_2O_3-Nb_2O_5 et compositions étudiés

IV-2.1. A partir de la composition vitreuse 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 ($Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$)

IV-2.1.1 Synthèse et propriétés thermiques du verre

Le verre est synthétisé à partir d'un mélange de poudres de TeO_2 (Alfa Aesar, 99,99%), Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99,99%) et d'Er_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,999%), dans le cas du dopage en ions de terres rares, porté à la fusion à 850°C (dans un creuset en platine) puis trempé sur une plaque chauffante à

BY-NC-ND

T_g-50°C. Il est ensuite recuit à T_g-10°C pendant 1h avant d'être refroidi à température ambiante.

Des mesures DSC (Figure IV-6-a) ont été réalisées avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sur le verre sous forme de poudre et massif, ainsi que sur le verre massif dopé Er^{3+}. Les températures de transition vitreuse, T_g, et de première cristallisation, T_c, sont respectivement égales à 350°C et 407°C, conduisant à une stabilité thermique du verre de 57°C. Cette dernière décroit de 12°C lorsqu'on ajoute 1% massique d'Er_2O_3 au verre de base. De même, une tendance similaire est observée lorsqu'on réduit le verre sous forme de poudre, avec une T_c passant de 407°C à 381°C, caractéristique d'une cristallisation préférentiellement surfacique. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, la cristallisation de ce verre est plus complexe. Il y a une compétition entre une cristallisation de nature volumique et une seconde de nature surfacique (qui s'étend seulement sur une dizaine de micromètres), ce qui se traduit par l'observation de cristaux présents dans tout le volume de l'échantillon (Figure IV-6-b).

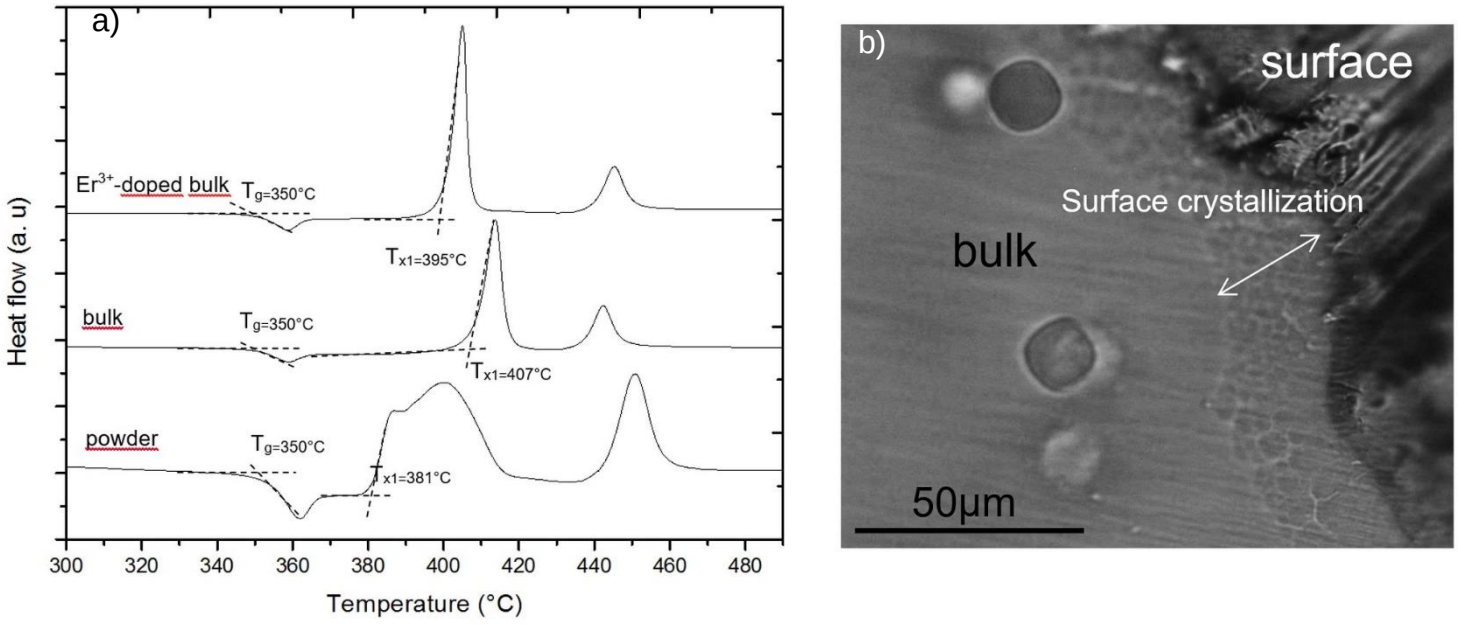


Figure IV-6 : Analyses DSC réalisées sur le verre 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 **(a)** Cliché de microscopie optique montrant une cristallisation de surface accompagnée de la formation de sphérulites dans le cœur du matériau **(b)**

BY-NC-ND

IV-2.1.2 Cinétique de la cristallisation et détermination du paramètre d'Avrami

Pour mieux comprendre les mécanismes de cristallisation associés à ce verre, la première énergie de cristallisation (E_x) a été déterminée par DSC (avec des vitesses de chauffage allant de 5°C/min à 20°C/min) grâce aux méthodes de Kissinger (**IV.2.1**) et d'Ozawa (**IV.2.2**) [156, 178] :

$$\ln\left(\frac{q}{T_x^2}\right) = \left(\frac{-E_x}{R.T_x}\right) + A \qquad \textbf{(IV.2.1)}$$

$$\ln(q) = \left(\frac{-E_x}{R.T_x}\right) + B \qquad \textbf{(IV.2.2)}$$

avec q la vitesse de balayage, A et B des constantes et R la constante des gaz parfaits. Ainsi, en traçant ln (q/T_c^2) et ln(q) en fonction de 1/T, nous trouvons respectivement des valeurs moyennes de 336 ± 6 kJ/mol et 479 ± 6 kJ/mol pour le verre massif et la poudre de verre (Figure IV-7), démontrant clairement que la cristallisation en volume est favorisée.

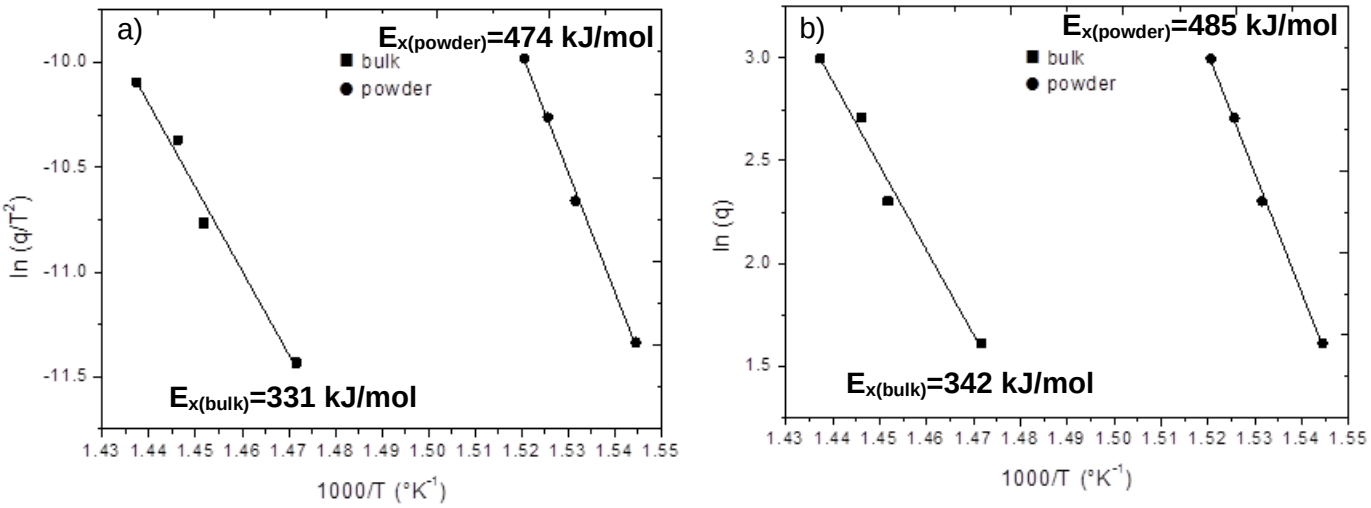


Figure IV-7 : Détermination de la première énergie d'activation par la méthode de Kissinger **(a)** et d'Ozawa **(b)**

BY-NC-ND

Le paramètre d'Avrami **n** a ensuite été déterminé grâce une méthode également proposée par Ozawa [178] :

$$\ln(q) = \left(\frac{-m.E_a}{n.R.T_c}\right) - \frac{1}{n}[\ln(-\ln(1-y))] + C \qquad \textbf{(IV.2.3)}$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}[\ln(-\ln(1-y))]}{d[\ln(q)]}\right]_T = -n \qquad \textbf{(IV.2.4)}$$

avec y = la fraction cristallisée à une température T et C une constante. La pente de la droite représentant ln(-ln(1-y)) en fonction de ln(q) est donc égale à –n. Ainsi, nous obtenons des valeurs respectives d'exposant d'Avrami de 3, 3.2 et 3 à 410°C, 415°C et 420°C (Figure IV-8). En outre, en admettant que n = m (m étant le paramètre de croissance), cette valeur proche de 3 confirme le caractère tridimensionnel de la cristallisation, caractérisée par l'apparition de sphérulites dans le cœur de l'échantillon.

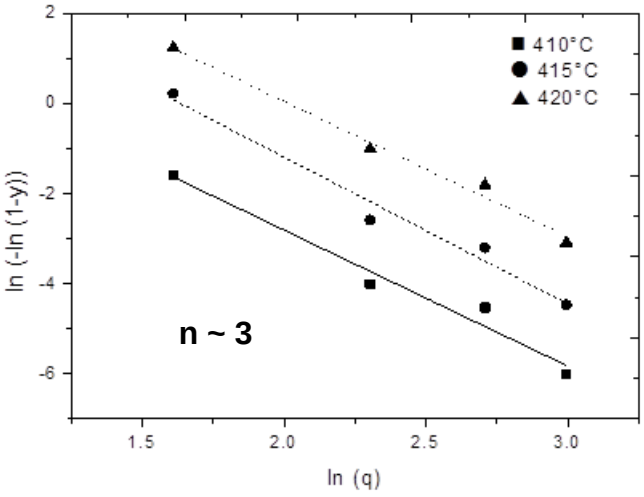


Figure IV-8 : Détermination du paramètre d'Avrami pour des températures de 410°C, 415°C et 420°C

IV-2.1.3 Synthèse et propriétés des vitrocéramiques

a) Paramètres de nucléation-croissance

Afin de déterminer la température et le temps idéal pour obtenir une nucléation optimale, des mesures DSC avec des isothermes comprises entre 340 et 380°C ont été réalisées sur le verre massif. Pour rappel, la température de nucléation idéale est donnée par la température où l'on atteint le maximum de la variation de $1/T_p$ en fonction de la température de nucléation et le début du plateau obtenu en traçant $1/T_p$ en fonction du temps de traitement donne le temps de nucléation optimal. Ainsi, comme l'illustre la Figure IV-9, pour ce verre, nous obtenons une nucléation maximale pour un

BY-NC-ND

traitement d'une heure à 360°C. À partir de ces informations, des vitrocéramiques ont été réalisées (sous air) avec différents taux de nucléation à partir des traitements thermiques suivants :

- en 1 étape : 380°C durant 30 minutes à 15 heures ;
- en 2 étapes : 360°C pendant une heure (nucléation) puis 380°C ou 390°C durant 10 minutes à 2 heures (croissance).

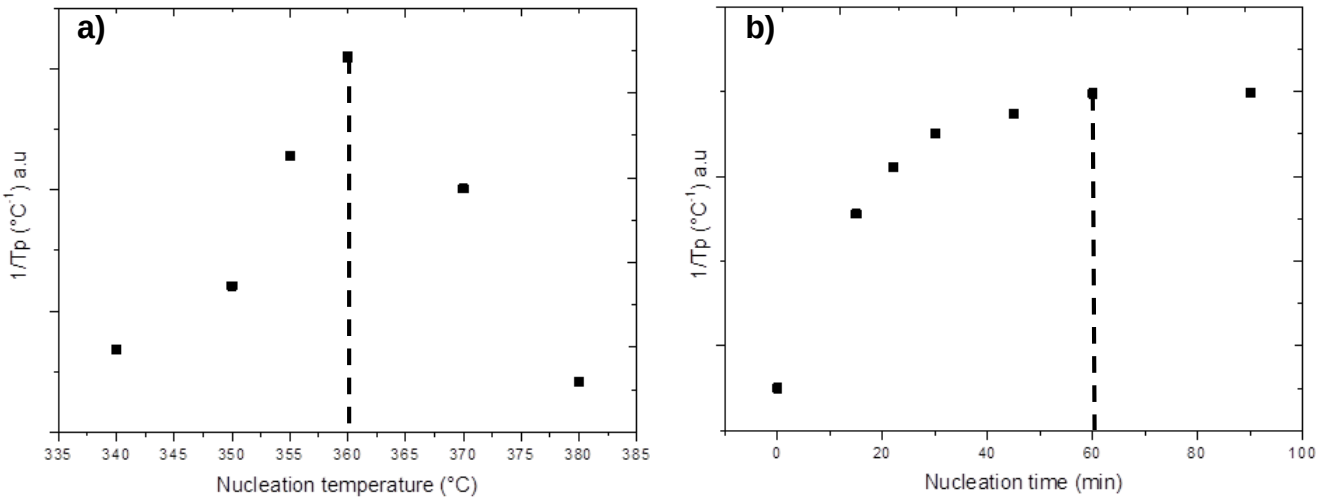


Figure IV-9 : Représentation des valeurs de 1/Tp en fonction de la température pour un temps de nucléation de 15 minutes **(a)** et des valeurs de 1/Tp en fonction du temps de nucléation à 360°C **(b)**

b) Propriétés optiques et microstructure des vitrocéramiques

La Figure IV-10 expose les photos du verre de base ainsi que des vitrocéramiques correspondantes pour différents temps de traitement à 380°C. Le verre de base possède une bonne transmittance optique allant jusqu'à 75 % dans le visible et le proche IR (Figure IV-11). À mesure que les cristaux apparaissent et que la croissance cristalline progresse, la diffusion de la lumière devient de plus en plus prononcée et les vitrocéramiques tendent à devenir opaques comme l'illustrent les échantillons 6 et

Figure IV-10 : Photos du verre de base et des vitrocéramiques élaborées à 380°C à partir de différents temps de traitement

BY-NC-ND

7, ce qui se traduit par une chute progressive de la transmission jusqu'à une valeur quasi-nulle pour des vitrocéramiques obtenues avec des temps de palier supérieurs à 10h. Si on se réfère aux observations de microscopie optique, les sphérulites (ou gouttelettes) apparaissent au cœur du verre après 30 minutes à 380°C (traitement en 1 étape), avec des tailles inférieures à 10 µm (Figure IV-12). Puis, pour des temps de traitement allant jusqu'à 2h, la taille des sphérulites n'évolue pas, contrairement à leur densité qui s'accroit clairement. Passé ce temps, la taille et la densité des sphérulites augmentent jusqu'à ce que ces dernières atteignent un diamètre de 100 µm pour des temps de palier de 6 à 8h. Ensuite, on observe l'apparition de micro-fissures (à partir de 10h) à la surface des cristaux (Figure IV-12-k) témoignant d'importantes contraintes mécaniques aux interfaces verre/cristal. Enfin, ces fissures se propagent et donnent lieu à une importante diffusion de la lumière caractérisée par une transmission optique quasi-nulle dans le visible et le proche IR.

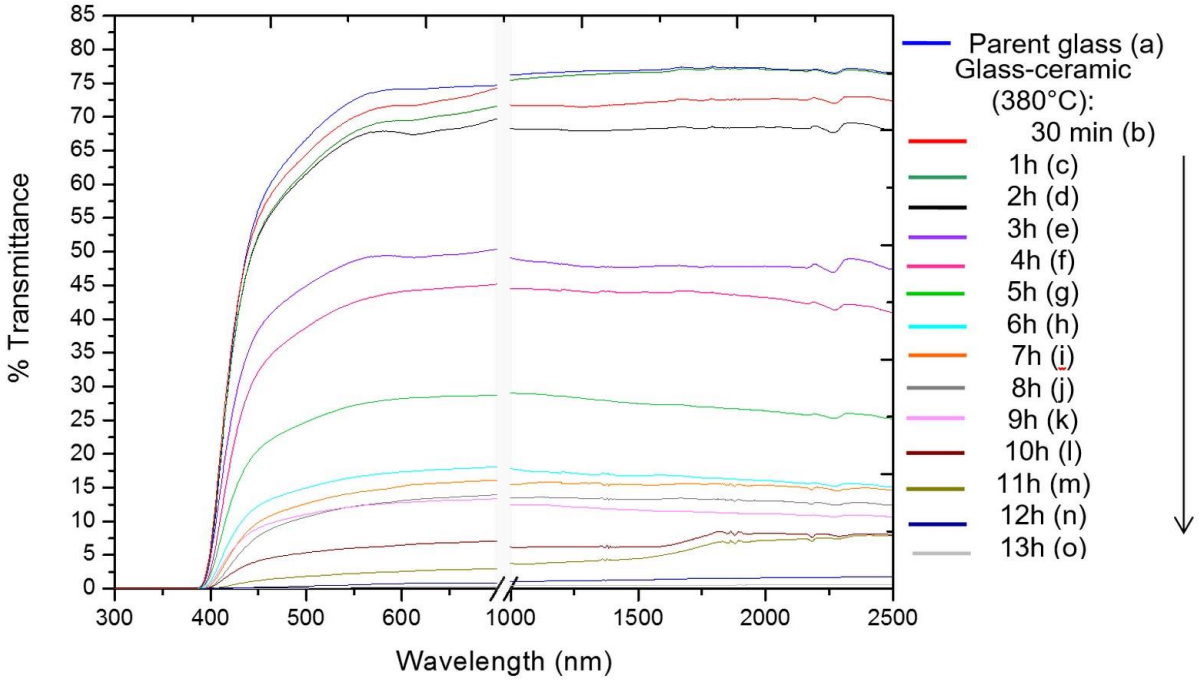


Figure IV-11 : Spectres de transmission optique du verre et des différentes vitrocéramiques élaborées à 380°C (épaisseur des échantillons ~ 1,5 mm)

Plusieurs paramètres expliquent la chute de la transmission optique :

- la différence d'indice entre les sphérulites et la matrice vitreuse (Figure IV-13) qui implique qu'à chaque interface il existe une légère réflexion de Fresnel ;
- le fait que les sphérulites se déforment sous contraintes mécaniques (on sort même de l'idéalité de la théorie de Rayleigh-Gans-Debye) ;

BY-NC-ND

- l'apparition des fissures qui provoquent une forte diffusion de la lumière et fait aussi apparaître de la porosité.

Enfin, comme attendu suite à l'étude des paramètres de nucléation et de croissance, un traitement en deux étapes, avec un palier de nucléation à 360°C pendant 1 h suivi d'une étape de croissance à 390°C durant quelques minutes conduit à une concentration de nucléi plus importante et donc ultérieurement à un plus grand nombre de cristaux (Figure IV-14). Toutefois, ces vitrocéramiques diffusent très fortement la lumière et aucune céramique transparente n'a pu malheureusement être élaborée en suivant ce protocole.

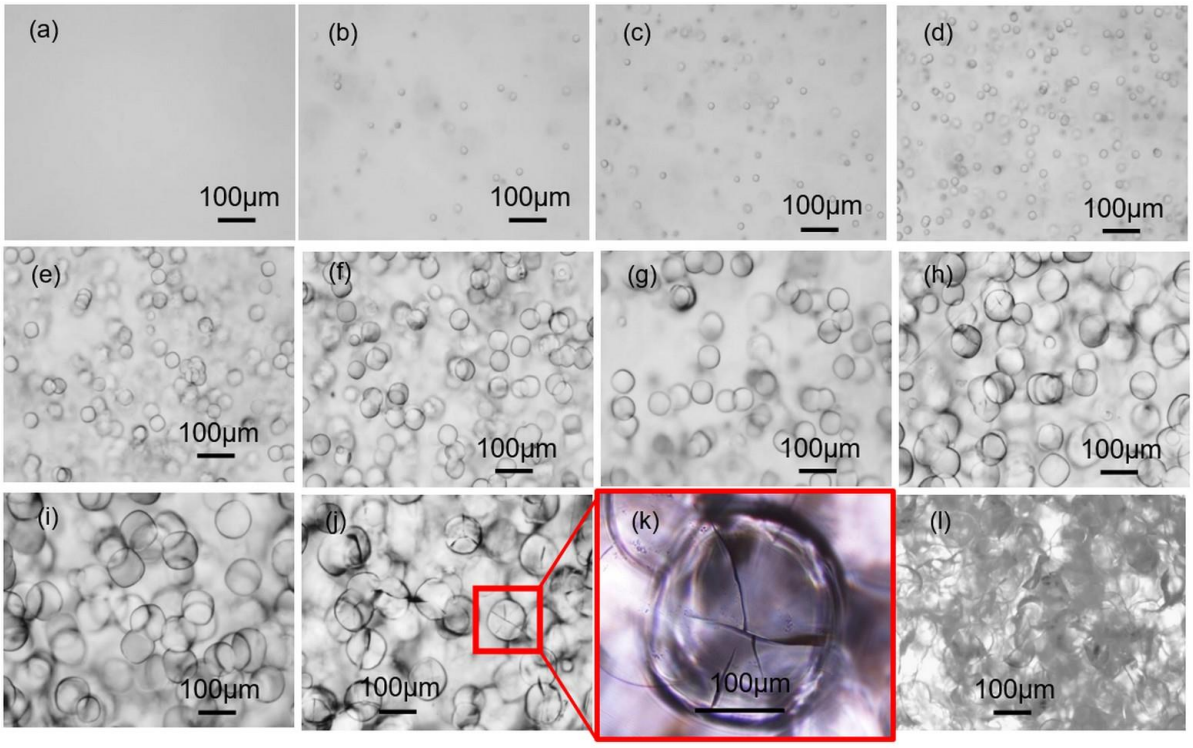


Figure IV-12 : Images de microscopie optique du verre (a) et des vitrocéramiques élaborées à 380°C pendant 30min (b), 1h (c), 2h (d), 3h (e), 4h (f), 5h (g), 6h (h), 7h (i), 11h (j), zoom 11h (k) et 13h (l)

c) Structure des sphérulites

Dans le but d'identifier la nature des phases cristallisées apparaissant lors du processus de dévitrification, les échantillons traités thermiquement ont été caractérisés par DRX. La Figure IV-15 regroupe les diffractogrammes collectés pour les échantillons représentés sur la Figure IV-10. Après quelques heures de traitement à 380°C (2h étant le minimum pour détecter les premiers cristaux), une phase unique, de même structure

BY-NC-ND

que β-$Bi_2Te_4O_{11}$ a pu être identifiée. Néanmoins, les ratios d'intensité des pics de Bragg observée pour la phase cristalline différent de ceux rapportés par Lovas et al. [175]. Nb^{5+} possédant un facteur de diffusion atomique plus faible que Bi^{3+} et Te^{4+}, l'incorporation d'ions Nb^{5+} dans la structure pourrait être à l'origine de cette évolution.

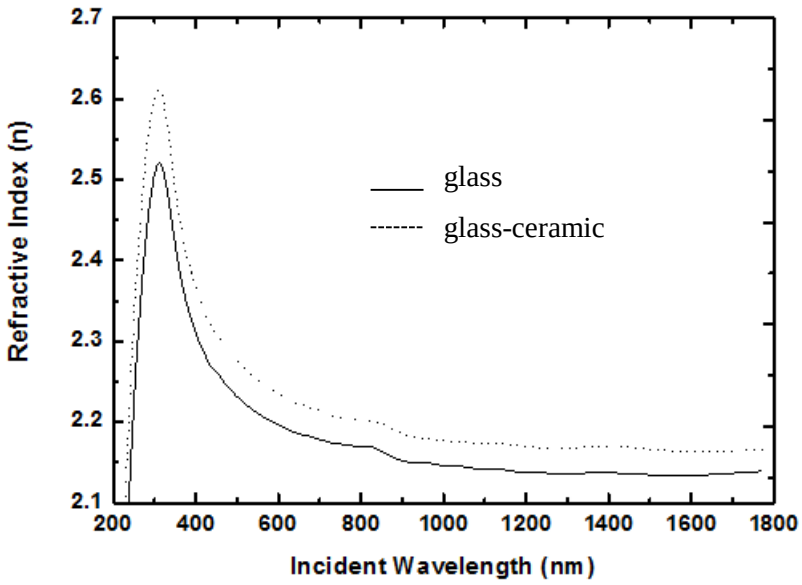


Figure IV-13 : Indices de réfraction du verre et d'une vitrocéramique (380°C-8h) en fonction de la longueur d'onde

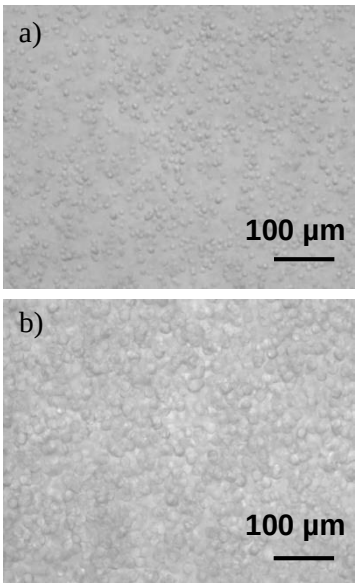


Figure IV-14 : Images de microscopie optique de vitrocéramiques élaborées en 2 étapes : 360°C-1h + 390°C-10min (**a**) 30min (**b**)

Il paraît pertinent de suivre l'évolution structurale in-situ par diffraction des rayons X afin d'obtenir de précieuses informations sur les phases cristallines en présence. De plus, les mesures DSC réalisées sur le verre (Figure 6) avaient révélé l'existence de plusieurs pics de cristallisation.

Ainsi, dans le but de déterminer la séquence de cristallisation, des données de thermo-diffraction des rayons X ont été enregistrées (temps d'acquisition : 1h, vitesse de chauffage : 10°C/min) sur de la poudre de verre 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 ($Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$) traitée à des températures allant de 330°C jusqu'à 480°C (Figure IV-16). La phase isostructurale de la phase anti-verre β-$Bi_2Te_4O_{11}$ apparait dès 330°C et, à mesure que la température augmente, cette dernière se transforme principalement en $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ avec une faible proportion de TeO_2- α.

L'affinement du paramètre de maille effectué par la méthode de Lebail donne a = 5,640 Å, ce qui est extrêmement proche de la valeur rapportée pour β-$Bi_2Te_4O_{11}$ (a = 5,639 Å). Du fait de la nature désordonnée de ce type de phase cristalline, notamment sur

BY-NC-ND

les sites anioniques, on peut aisément admettre que la maille puisse accommoder la présence d'ions Nb^{5+} ($r_{Nb^{5+}}$ = 78 pm ; NC = 6) sans provoquer de modification notable du paramètre de maille ($r_{Bi^{3+}}$ = 117 pm ; NC = 6 et $r_{Te^{4+}}$ = 90 pm ; NC = 4) [179].

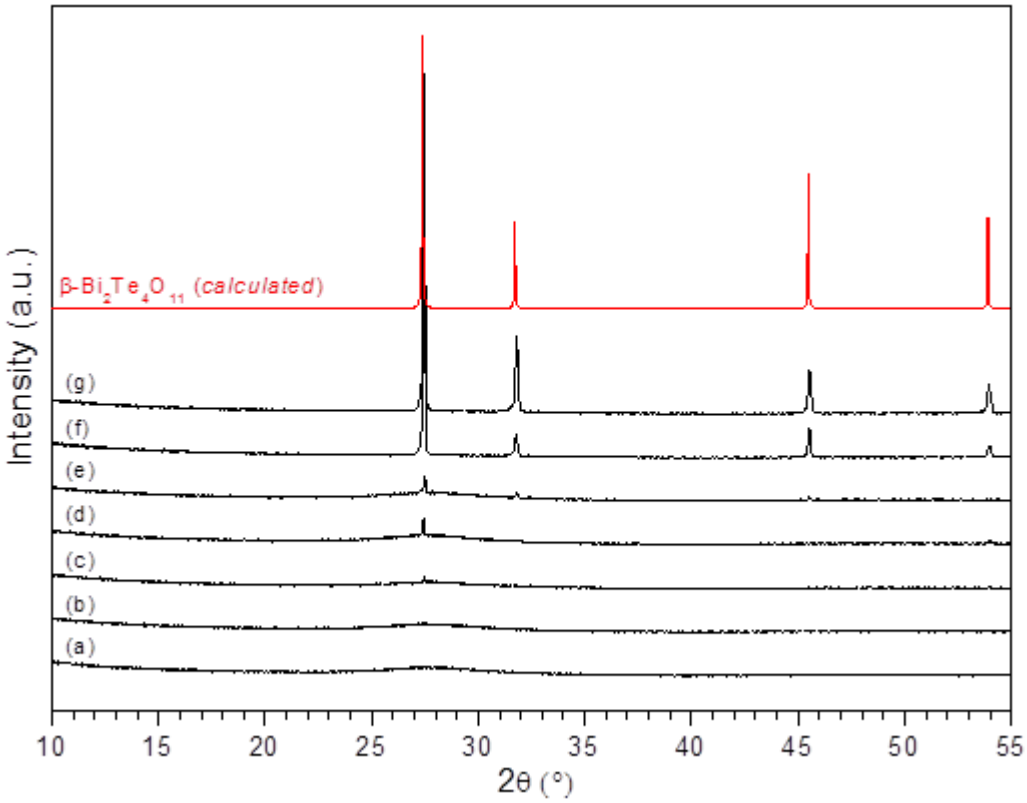


Figure IV-15 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante du verre (a) traité à 380°C pendant 2h (b), 3h (c), 5h (d), 8h (e), 11h (f) et 13h (g)

d) Composition chimique des sphérulites

Des mesures par MEB-EDS et microsonde de Castaing ont été effectuées dans le but de déterminer la composition chimique exacte de la matrice vitreuse ainsi que des sphérolites. La cartographie réalisée par MEB-EDS ne montre aucune preuve d'une différence de composition chimique entre la matrice vitreuse et la phase cristallisée (Figure IV-17), puisqu' aucun contraste n'est observé. De plus, des pointés le long de l'axe verre-sphérulite conduisent au même résultat.

BY-NC-ND

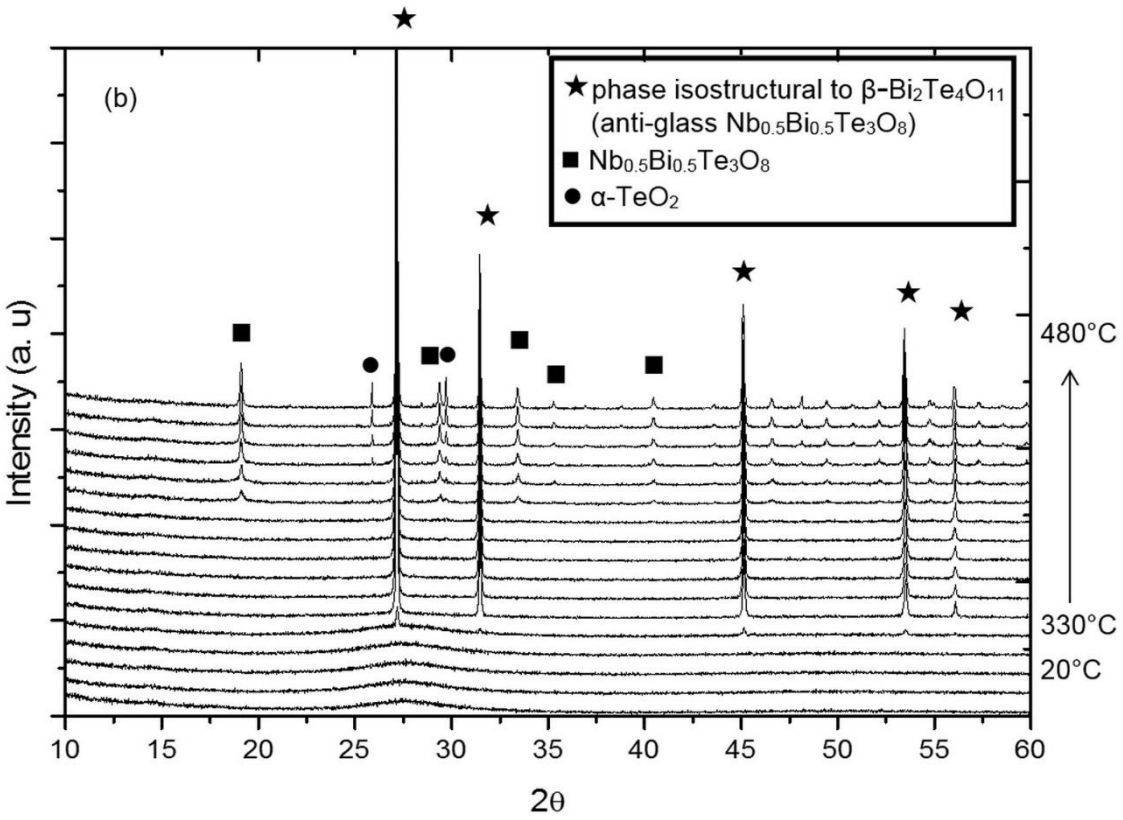


Figure IV-16 : Données de thermo-diffraction des rayons X collectées à partir de poudre de verre à température ambiante et pour des températures comprises entre 330°C et 480°C

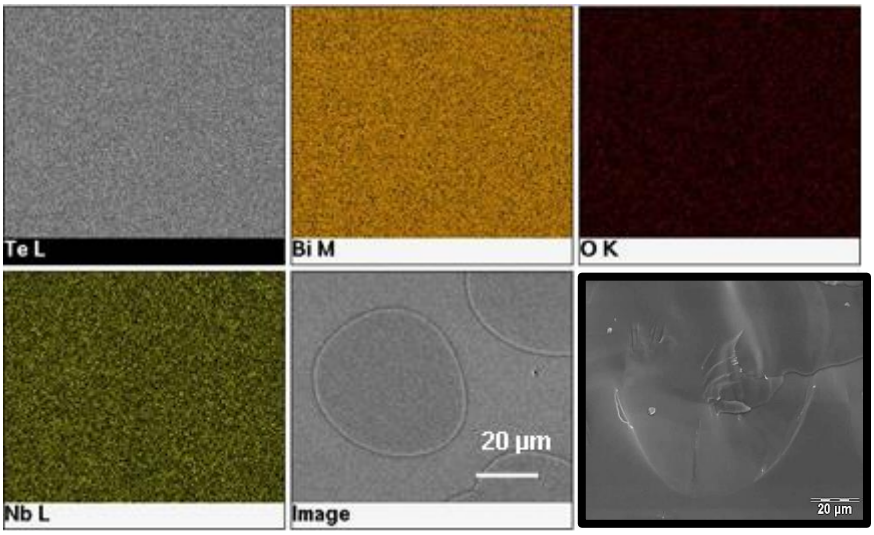


Figure IV-17 : Cartographie des éléments chimiques réalisée par MEB-EDS d'une vitrocéramique (380°C-3h) + fracture fraiche d'une sphérulite

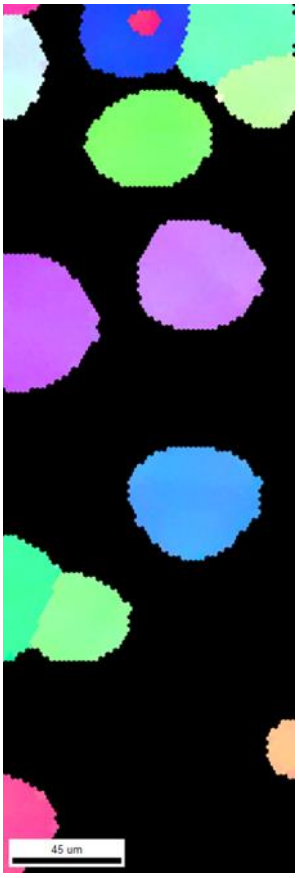


Figure IV-18 : Cartographie EBSD d'une vitrocéramique (380°C-3h) réalisée par F. Brisset (ICMMO, Orsay)

BY-NC-ND

L'image MEB illustrée par l'encadré noir (Figure IV-17) montre une fracture fraiche d'une sphérulite. Contrairement à la description classique des cristaux en forme de sphérulite, aucune dendrite n'est observée. Enfin, ces gouttelettes sont cristallisées comme le montre la cartographie (Figure IV-18) réalisée par EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction).

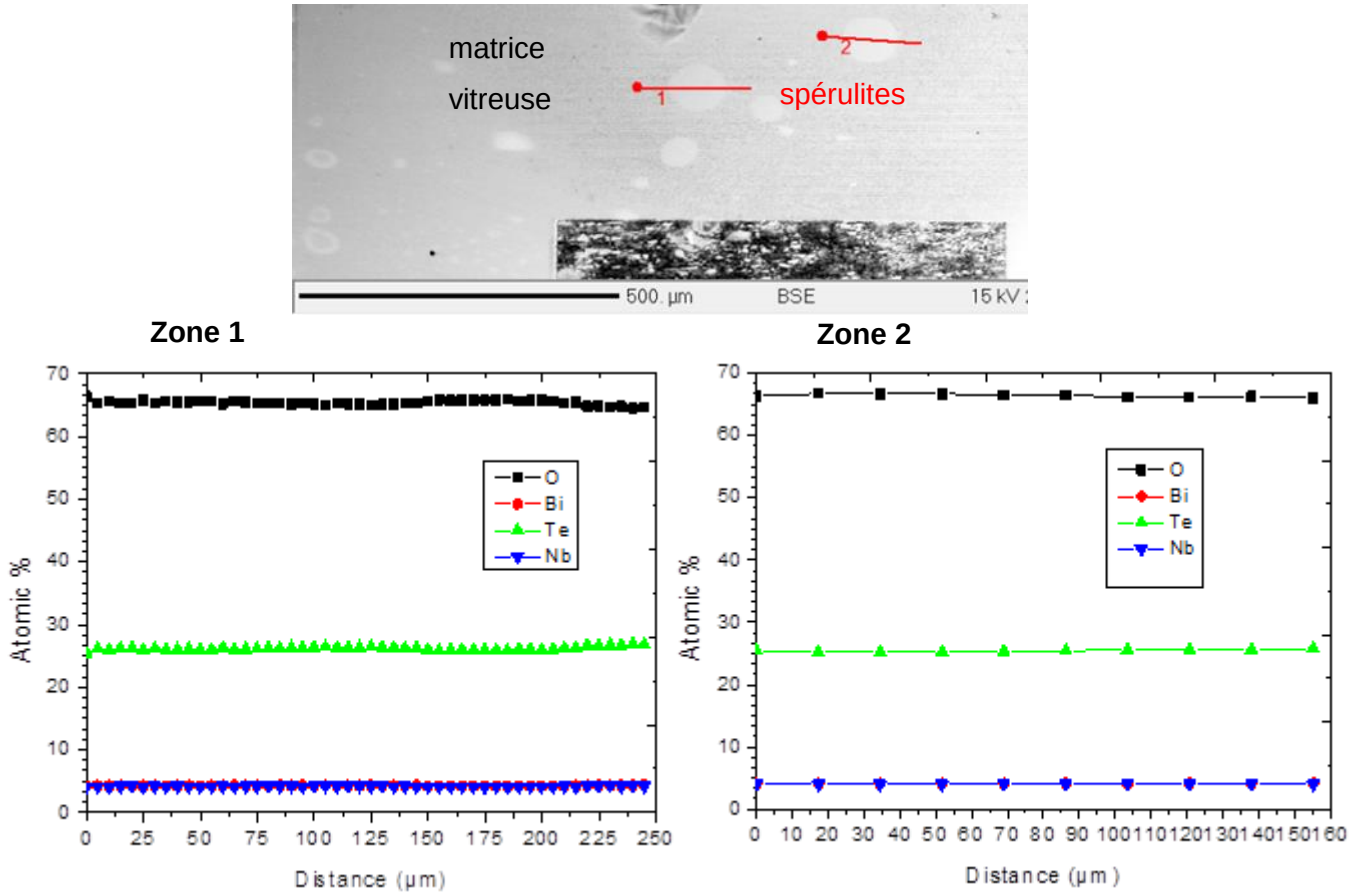


Figure IV-19 : Profils de concentration des éléments chimiques obtenus par microsonde Casting réalisées sur deux sphérulites distinctes d'une même vitrocéramique (380°C-6h) réalisés par E. Leroy (ICMPE, Thiais)

Les mesures réalisées par microsonde de Castaing sur plusieurs sphérulites montrent également que la concentration en Te, Nb et Bi (exprimée en %) ne varie pas le long d'une ligne traversant une gouttelette de part en part (Figure IV-19). Aussi, les pourcentages atomiques mesurés sont en parfait accord avec la composition du verre initial verre 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 (4,2% Nb - 4,2% Bi - 25% Te et 67% O). Ainsi, on peut affirmer que la composition chimique des sphérulites est similaire à celle de la matrice vitreuse à l'échelle micrométrique : le niobium fait donc clairement partie intégrale de la structure des sphérulites et cette dernière ne peut donc pas être β-$Bi_2Te_4O_{11}$, comme nous le verrons plus loin.

BY-NC-ND

Une étude par spectroscopie Raman a ensuite été réalisée afin d'obtenir des informations sur la structure à l'échelle locale des phases rencontrées. Dans un premier temps, des spectres du verre de base, de la phase β-$Bi_2Te_4O_{11}$ pure et d'une vitrocéramique (380°C – 6h) ont été enregistrés (Figure IV-20). À première vue, les bandes Raman de la vitrocéramique semblent aussi larges que celle du verre de base. Cette observation reflète l'existence d'un désordre structural à courtes (large distribution des distances Te-O, Bi-O et Nb-O) et moyennes distances, dans le cas de toutes les vitrocéramiques analysées, caractéristique d'une nature « anti-verre » des cristaux détectés. Cette étude mène donc à penser que la phase cristalline $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ puisse également exister sous la forme d'une phase « anti-verre » puisque l'on sait que les sphérulites présentent la même composition chimique que la matrice vitreuse.

La décomposition du spectre Raman de l'échantillon traité à 380°C pendant 6h (Figure IV-21) procure des informations cruciales. L'attribution des bandes principales, basée sur de précédents travaux conduits au laboratoire [180], est donnée dans le Tableau IV-1.

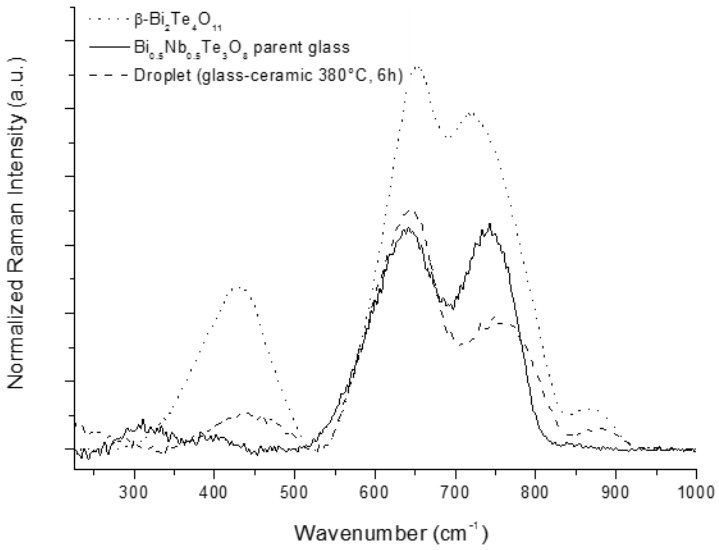


Figure IV-20 : Spectres Raman acquis sur le verre de base, β-$Bi_2Te_4O_{11}$ pure et une vitrocéramique (380°C-6h)

Dans la gamme de fréquence 500-550 à 950 cm^{-1}, le spectre a été décomposé en quatre bandes Gaussiennes pour la phase β-$Bi_2Te_4O_{11}$, tandis que dans le cas du verre de base et la vitrocéramique analysée, cinq gaussiennes ont été nécessaires pour reproduire correctement les données expérimentales. La principale différence repose sur le fait que l'unique bande absente dans le cas de β-$Bi_2Te_4O_{11}$ est le mode d'élongation Nb-O à 882 cm^{-1}. Par conséquent, ces mesures sont parfaitement en accord avec les analyses chimiques montrées précédemment et la conclusion de ces recherches est qu'il existe une phase de nature « anti-verre » avec la composition chimique $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$. D'autant, qu'en diffraction des rayons X on constate

BY-NC-ND

clairement une transformation de la phase anti-verre vers la phase cristallisée $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ avec l'augmentation de la température de traitement thermique.

Tableau IV-1 : Attribution des bandes Raman

nombre d'onde (cm^{-1})	attribution
315 et 396	mode de flexion des polyèdres $[TeO_3]^{2-}$
430	ponts symétriques Te-O-Te ; Te-O-Nb ; modes de vibration Nb-O-Nb, Te-O-Bi
477	ponts asymétriques Te-O-Te ; Te-O-Nb ; modes de vibration Nb-O-Nb, Te-O-Bi
651-652	mode d'élongation Te-O des molécules type TeO_2
744-759	mode d'élongation Te-O des polyèdres $[TeO_3]^{2-}$
882	mode d'élongation Nb-O des octaèdres NbO_6

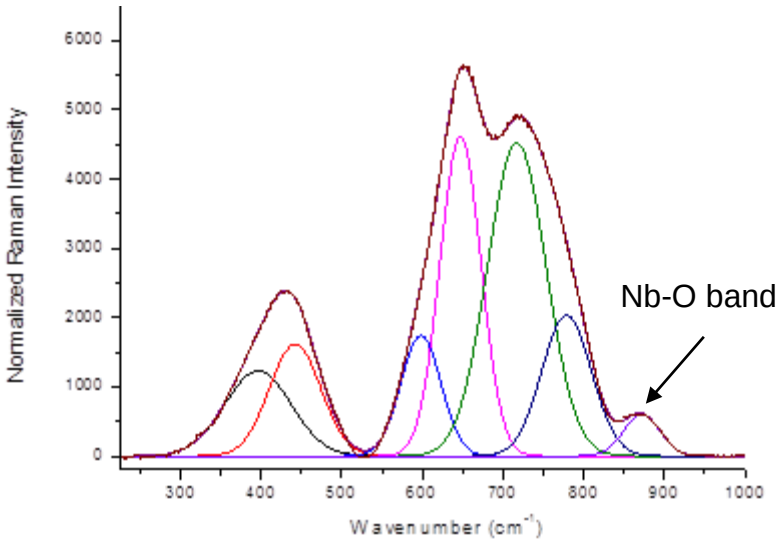


Figure IV-21 : Décomposition du spectre Raman d'une vitrocéramique (380°C-6h), mise en évidence de la bande de vibration Nb-O

Par ailleurs, il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en analysant attentivement la Figure IV-20. On remarque effectivement des différences au niveau de l'intensité Raman normalisée de certaines bandes entre la phase « anti-verre » $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ et le verre $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$. Cette différence permet alors de reconstruire une cartographie Raman 2D (Figure IV-22) basée sur l'intensité du mode d'élongation Nb-O par exemple. Par conséquent, la présence de gouttelettes cristallisées peut être parfaitement identifiée et ce de façon aussi claire qu'une image de microscopie optique (Figure IV-12). La cartographie 2D réalisée est représentée par une image en niveaux de gris où la variation de contraste est associée à l'intensité du

BY-NC-ND

mode Nb-O. Ainsi, de faibles variations d'intensité semblent être observées entre la matrice vitreuse et le cœur des sphérulites. Toutefois, l'observation de quelques sphérulites au point de focalisation (voir sphérulites encadrées) du laser révèle en fait que l'intensité du mode de vibration Nb-O varie notablement entre la matrice vitreuse et le cœur d'une sphérulite. En effet, une intensité bien plus forte est détectée au cœur des sphérulites (contraste blanc). Enfin, la particularité la plus marquante de cette cartographie se révèle être la chute drastique d'intensité (contraste noir) à l'interface sphérulite/matrice vitreuse. Une telle variation d'intensité se produit sur une épaisseur inférieure à 5 µm.

Plusieurs paramètres peuvent impacter l'intensité Raman du mode d'élongation Nb-O, en particulier la constante de raideur de la vibration Nb-O. La variation de cette dernière pourrait alors être la signature de contraintes mécaniques au sein des gouttelettes comme illustrée par la Figure IV-12-k, suggérant une croissance cristalline confinée [181]. Des travaux sont donc encore en cours dans le but d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de cristallisation de ce verre à l'échelle submicronique, le processus de cristallisation semblant différent d'une simple cristallisation congruente homogène (en accord aussi avec la présence de TeO_2-α mise en évidence à haute température).

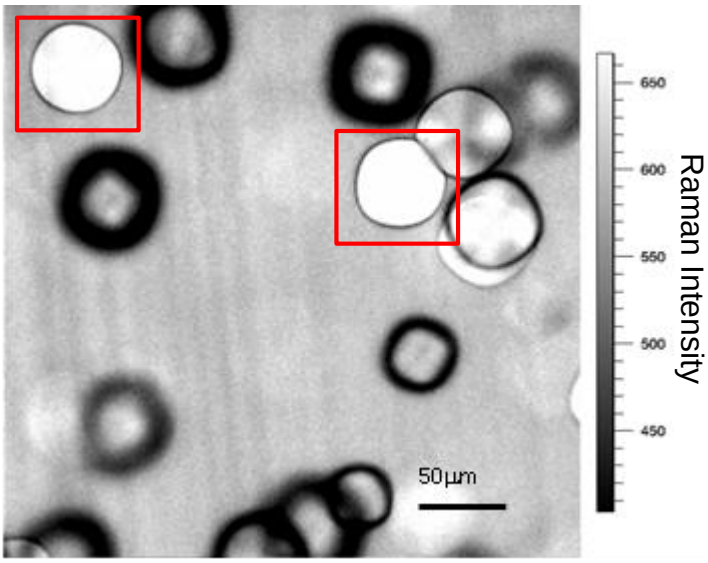


Figure IV-22 : Cartographie Raman d'une vitrocéramique (380°C-6h) construite à partir de la différence d'intensité de la bande Nb-O entre le verre et les sphérulites (M. Belleil, Renishaw ; M. Colas, SPCTS)

BY-NC-ND

e) Luminescence du verre et des vitrocéramiques dopées Er^{3+}

En introduisant des ions de terres rares (ici Er^{3+}), il est possible de s'intéresser à l'émission de lumière : l'étude des propriétés de photoluminescence (PL) peut alors indirectement fournir des informations d'ordre structural sur les premières étapes de la cristallisation. En effet, le spectre d'émission de PL dépend de l'environnement local autour de la terre rare. Ainsi, il devrait être possible de suivre la transformation progressive de verres tellurites en vitrocéramiques, en admettant qu'une proportion suffisante d'ions Er^{3+} s'insère au sein des cristaux néoformés (sphérulites) ; le signal de PL devrait être modifié en conséquence.

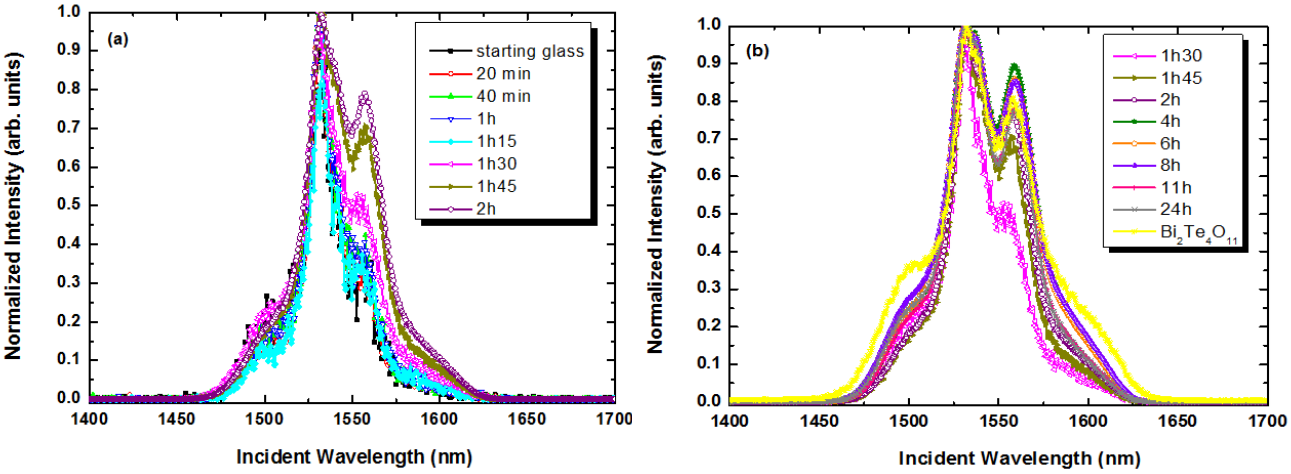


Figure IV-23 : Spectres d'émission du verre dopé Er^{3+} (excitation à nm) pour différents traitements thermiques

La Figure IV-23 représente les spectres d'émission (normalisés en intensité) liés à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pour des échantillons massifs de composition 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5 recuits à une température de 380°C (t = 0 à 24h). Ainsi, la Figure 23-a met en évidence les prémices de la cristallisation pour des temps de traitements allant de 20 min à 2h. Le spectre d'émission demeure identique à celui du verre de base jusqu'à 1h15 de traitement (où de légers changements sont déjà observés). Puis, à partir d'1h30min à 380°C, on remarque clairement des modifications du spectre d'émission (croissance de la composante située à 1558 nm), suggérant une modification de l'environnement autour de la terre rare. Ces informations sont également en parfait accord avec les données de DRX récoltées sur les mêmes échantillons. En effet, on devine juste le premier pic de Bragg (à 2θ ~ 27.5°) l'échantillon traité pendant 1h15min à 380°C (à peine visible sur la Figure IV-24) ; temps correspondant au début des modifications de l'environnement autour des ions Er^{3+}.

BY-NC-ND

Ainsi, si on compare ces résultats aux données de DRX récoltées précédemment à partir du verre non dopé (Figure IV-15), il semble que l'incorporation des ions Er^{3+} au sein du matériau accélère légèrement les premières étapes de la cristallisation. À première vue, ceci suggère que le processus de nucléation et/ou les premières étapes de la cristallisation sont dépendantes de la présence d'ions Er^{3+}. En analysant plus en détails les propriétés de PL et notamment les temps de vie, on constate que cette affirmation n'est pas si triviale et qu'une partie seulement des sphérulites contient, de manière probablement aléatoire, des ions Er^{3+}.

Pour des temps de cristallisation plus longs, si on compare les images de microscopie optique récoltées pour les échantillons dopés et non dopés, on remarque que les sphérulites sont systématiquement plus grandes pour les échantillons dopés Er^{3+}. Ainsi, la coalescence des sphérulites s'effectue plus vite, ce qui conduit à une opacification plus rapide des échantillons dopés, prouvant alors l'impact réel des ions de terres rares sur le processus de cristallisation. Cet effet se reflète également sur une diminution des valeurs de T_c dans le cas des verres dopés Er^{3+} (Figure IV-6).

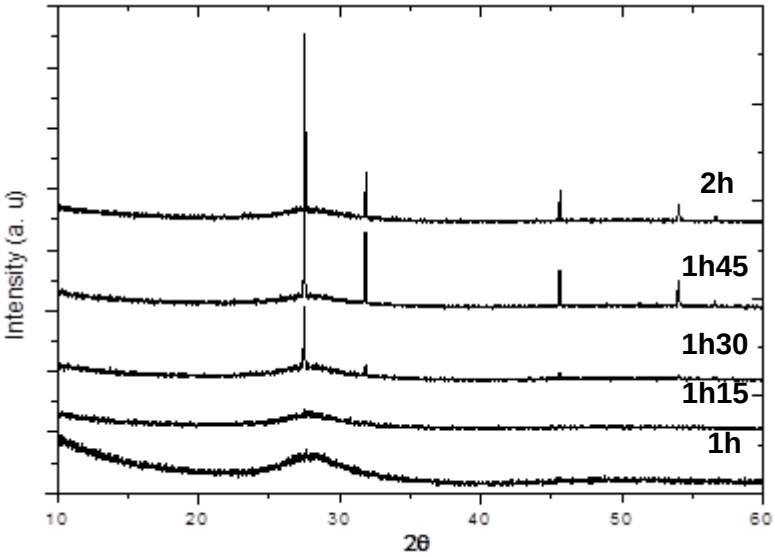


Figure IV-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X collectés sur des vitrocéramiques dopées Er^{3+} (traitées à 380°C pour différents temps)

Pour des temps de traitement encore plus longs (supérieurs à 2h), les données de PL (Figure IV-23-b) peuvent être séparées en deux parties. Jusqu'à 4h, l'intensité de la composante localisée à 1558 nm s'accroit de façon continue (en normalisant les spectres à l'aide de la composante principale à 1532 nm). Au-delà de ce temps, l'intensité décroit légèrement et l'aspect général du spectre d'émission ne varie plus pour des échantillons recuits pendant 11h et plus (à 380°C) ; ce qui est en parfait accord avec les données de DRX suggérant une cristallisation totale du matériau. À

BY-NC-ND

partir de ce moment, l'environnement des ions Er^{3+} reste donc identique, ce qui explique l'allure « constante » des spectres d'émission.

Aussi, si on compare les spectres d'émission de nos vitrocéramiques au spectre d'émission de la phase de référence β-$Bi_2Te_4O_{11}$ dopée à l'erbium, on observe des différences évidentes au niveau de l'allure des spectres. En effet, l'intensité des composantes externes de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (entre 1500 et 1600 nm) sont nettement plus marquées : ce phénomène est sans doute relié au fait que la phase « anti-verre » $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ diffère de la phase « anti-verre » β-$Bi_2Te_4O_{11}$.

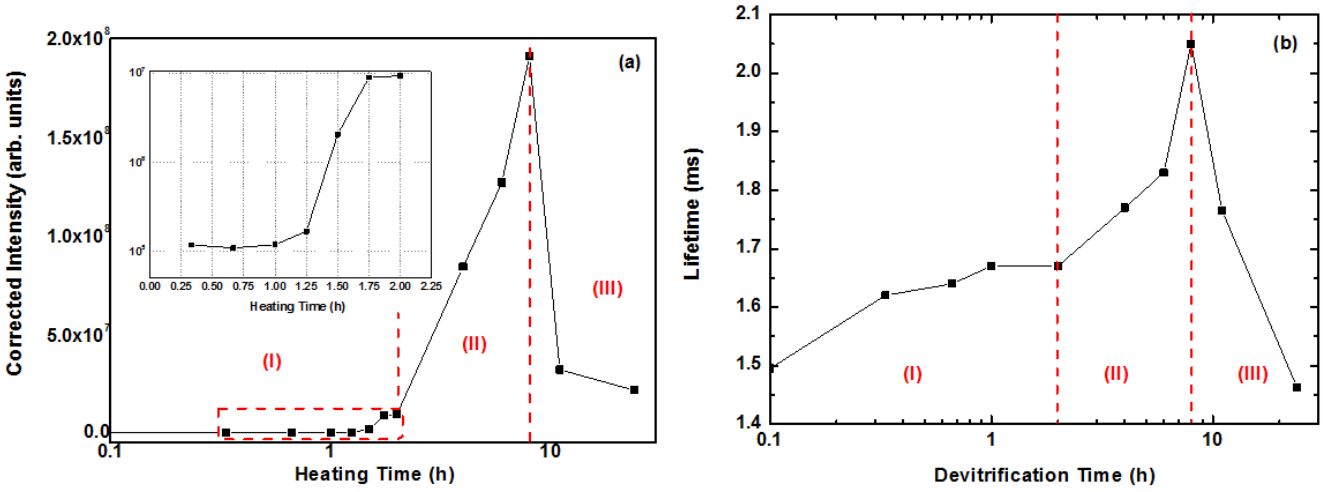


Figure IV-25 : Intensité intégrée de l'émission liée à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de Er^{3+} (a) et évolution du temps de vie (b) en fonction du temps de traitement du verre à 380°C

L'évolution de l'intensité intégrée de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et des temps de vie correspondants en fonction du temps de cristallisation a également été suivie (Figure IV-25). Ainsi, l'intensité reste stable jusqu'à un temps de recuit d'1h à 380°C puis commence à s'accroitre à partir de 1h15min (voir insert en Figure IV-25-a), ce qui est en accord avec les données de DRX et l'apparition de la phase $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$, et explique également les infimes modifications de l'allure du spectre d'émission. Pour des temps allant jusqu'à 2h (Figure – zone (I)), les principales modifications du spectre se produisent clairement entre 1h15min et 1h45min. De telles modifications de l'environnement de la terre rare sont alors accompagnées par de fortes variations d'intensité (voir insert en Figure IV-25-a). De même, on constate un fort accroissement de l'intensité pour des temps compris entre 2h et 8h, qui correspondent à la zone (II). Enfin, passé 8h de traitement (zone (III)), l'intensité de la PL chute soudainement.

BY-NC-ND

La croissance de l'intensité de la PL est principalement reliée à la croissance simultanée du temps de vie de la luminescence (Figure IV-25-b). En effet, la similarité de l'évolution du temps de vie par rapport à l'intensité de la PL est saisissante, en particulier dans les zones (II) et (III). Seul la région (I) diffère, dans le sens où le temps de vie augmente de façon monotone pour des temps de recuit allant jusqu'à 1h puis demeure stable entre 1h et 2h, contrairement à l'intensité de la PL qui est stable jusqu'à 1h puis augmente entre 1h et 2h. Une étude plus approfondie de la zone (I) semble donc nécessaire pour expliquer ces variations.

En ce qui concerne la zone (II), l'augmentation du temps de vie moyen doit être corrélée au fait que les échantillons correspondants sont des vitrocéramiques avec une certaine fraction volumique de cristaux qui s'accroit avec le temps de traitement. Statistiquement, les ions Er^{3+} doivent simplement être de plus en plus présents dans les sphérulites à mesure que le temps de cristallisation augmente. Un autre paramètre devant être pris en compte pour expliquer l'évolution du temps de vie est la « qualité » cristalline (fraction volumique et taille des cristaux) qui augmente à mesure que le temps de traitement thermique s'accroît.

Dans la zone (III), la diminution soudaine du temps de vie pourrait être attribuée au fait que les sphérulites se fissurent (si on se réfère aux vitrocéramiques non dopées avec des traitements thermiques supérieurs à 11h, Figure IV-12). Ces fissures constitueraient alors la cause principale d'une telle réduction du temps de vie et par conséquence de l'intensité de la PL. La production de surfaces « fraiches » devraient ainsi considérablement baisser le temps de vie puisque la surface correspond à un environnement distordu de la terre rare. Par ailleurs, une agrégation des ions Er^{3+} (effet bien documenté dans la littérature [182]), pour des traitements trop longs, peut également se produire et causer une réduction du temps de vie.

En conclusion, les essais de cristallisation du verre de composition $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ n'ont pas permis d'obtenir une céramique transparente via le procédé de cristallisation congruente. En revanche, des vitrocéramiques relativement transparentes et présentant des sphérulites ont été obtenues. Ces cristaux se révèlent être une nouvelle phase « anti-verre » de composition $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ identique à la composition initiale du verre de base.

BY-NC-ND

IV-2.2. A partir de la composition vitreuse 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5

IV-2.2.1 Synthèse et propriétés thermiques du verre

Ce verre a été synthétisé à l'aide des mêmes précurseurs et le même protocole que précédemment. Il en résulte un verre jaune clair. Des mesures DSC (Figure IV-26) ont été réalisées à 10°C/min sous forme de poudre et sous forme massive. Ainsi, la température de transition vitreuse, T_g, est d'environ 390°C. La stabilité thermique du verre est d'environ 65°C. Si on compare les mesures DSC réalisées sur le verre massif et la poudre de verre, on se rend compte qu'elles sont quasi-identiques, ce qui indique que la cristallisation est bien de nature volumique. Ceci pourrait s'apparenter à une nucléation homogène du verre mais, d'après les observations faites sur le verre 85,72 TeO_2 - 7,14 Bi_2O_3 - 7,14 Nb_2O_5, on peut également penser que ce phénomène soit lié à une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Ainsi, des études par microscopie électronique en transmission (haute résolution) sont en cours afin de lever le voile sur cette hypothèse.

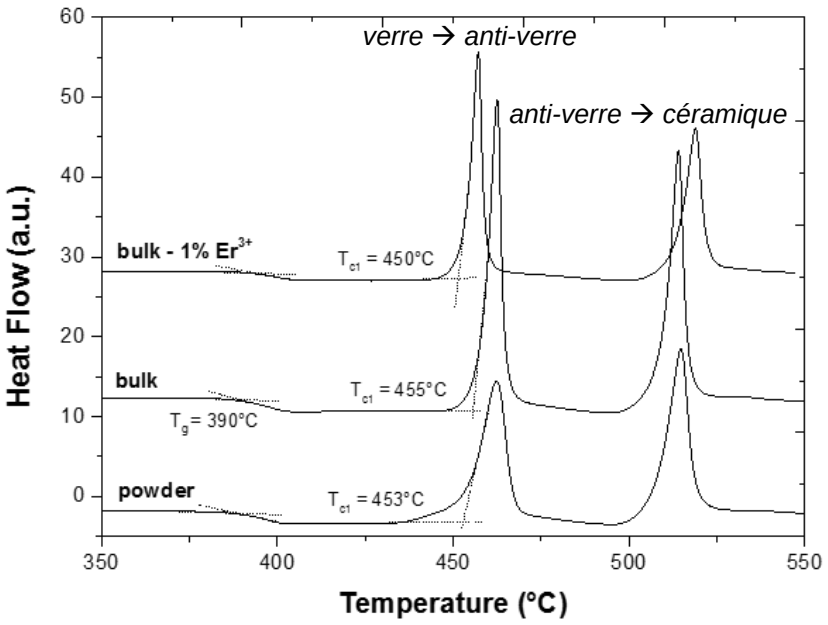


Figure IV-26 : Mesures DSC réalisées à partir du verre 75 TeO_2 – 12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5

IV-2.2.2 Synthèse et propriétés des vitrocéramiques

a) Suivi de la cristallisation du verre par thermo-diffraction des rayons X

Afin de déterminer la nature des phases qui apparaissent au cours de la cristallisation de ce verre, le suivi de la cristallisation du verre 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 a été réalisé par thermo-diffraction des rayons X pour des températures comprises entre 380°C et 560°C et diffraction des rayons X à température ambiante.

BY-NC-ND

Ainsi, grâce à la thermo-diffraction des rayons X (Figure IV-27-a), on distingue trois étapes majeures. Une première étape de cristallisation aux alentours de 400°C, en relation avec le premier pic de cristallisation observé en DSC et qui correspond à l'apparition d'une phase anti-verre de type β-$Bi_2Te_4O_{11}$ (indexation rouge). Dans un deuxième temps, à partir de 480°C environ, le matériau déjà fortement cristallisé subit une transition de phase : on détecte les pics de Bragg caractéristiques de la phase cubique de type $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ (indexation bleue). Enfin, pour des températures supérieures à 540°C, un « débobinage » se produit, on constate l'apparition de phases

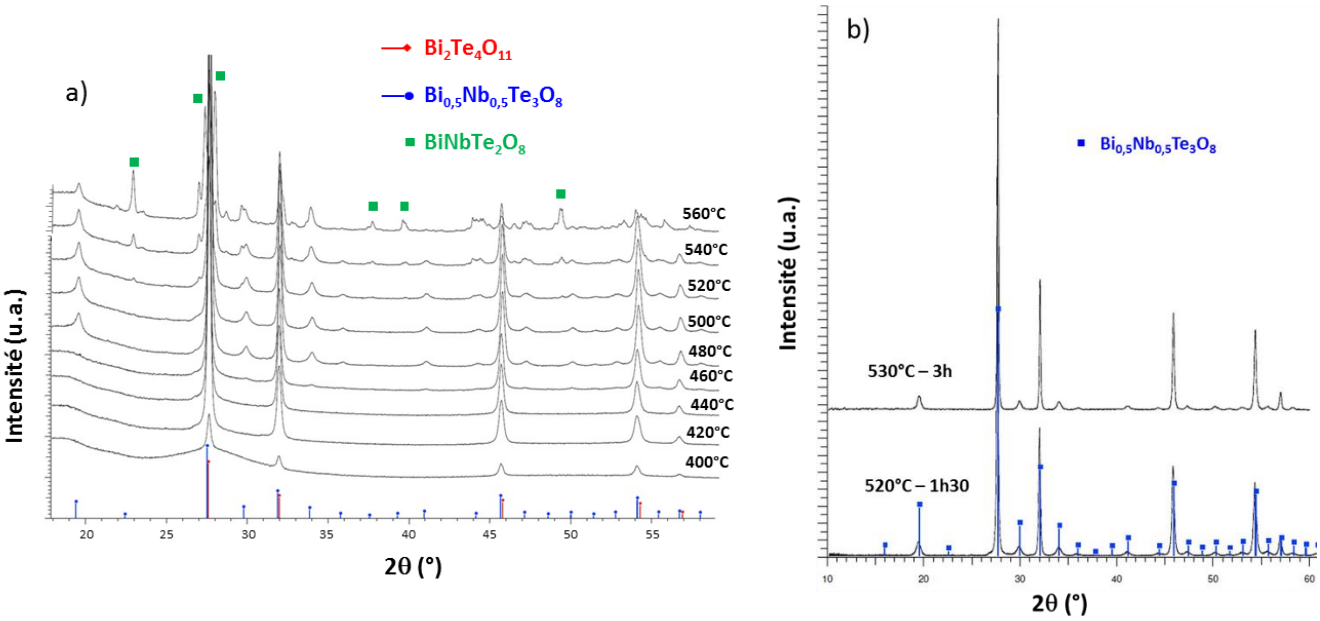


Figure IV-27 : Thermo-diffraction des rayons X effectuée sur le verre 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 pour des températures comprises entre 380°C et 560°C (**a**) et DRX à température ambiante du verre 75 TeO_2 -12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5 traité à 520°C-1h30min et 530°C-3h (**b**)

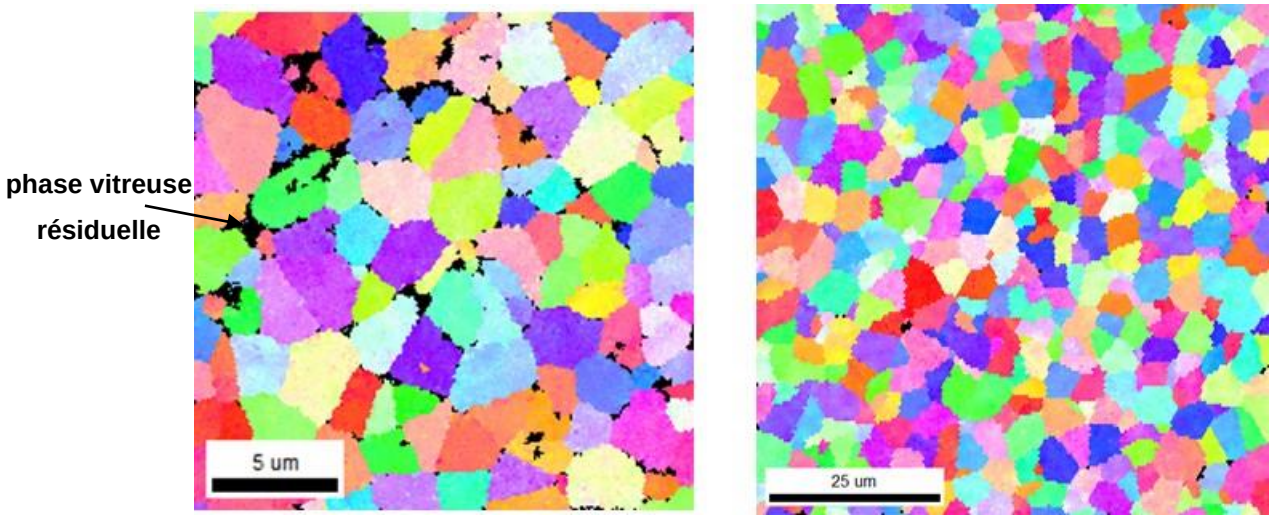


Figure IV-28 : EBSD réalisées sur un échantillon massif traité à 510°C pendant 1h30min (à gauche) et 520°C pendant 1h30min (à droite)

BY-NC-ND

secondaires, notamment $BiNbTe_2O_8$ (indexation verte), ce qui corrobore les résultats obtenus par S. Blanchandin [166].

Aussi, d'après l'allure des diffractogrammes des rayons X et les caractérisations faites par EBSD (Figure IV-28), la phase « anti-verre » voire même la phase type $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ peut s'accompagner d'une quantité non négligeable de phase amorphe. En effet, les zones sombres observées en EBSD sont caractéristiques de zones non cristallisées. En résumé, même pour un traitement thermique de 1h30min à 510°C, nous avons encore à faire à une vitrocéramique (bien que la cristallisation soit quasi-totale). L'obtention d'une « céramique » transparente par cristallisation congruente du verre passe donc idéalement par un traitement d'1h30min à 520°C, avec la cristallisation de la phase type $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$ mais avec une composition chimique bien différente. En effet, on a dans ce cas un rapport Te/Bi= Te/Nb = 3 alors qu'il est de 6 dans la phase $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$. De plus, les diffractogrammes des rayons X à température ambiante d'échantillons traités à des températures allant de 510°C à 530°C (Figure IV-27-b) ne montrent pas l'apparition de phases secondaires : on a bien une cristallisation congruente du verre.

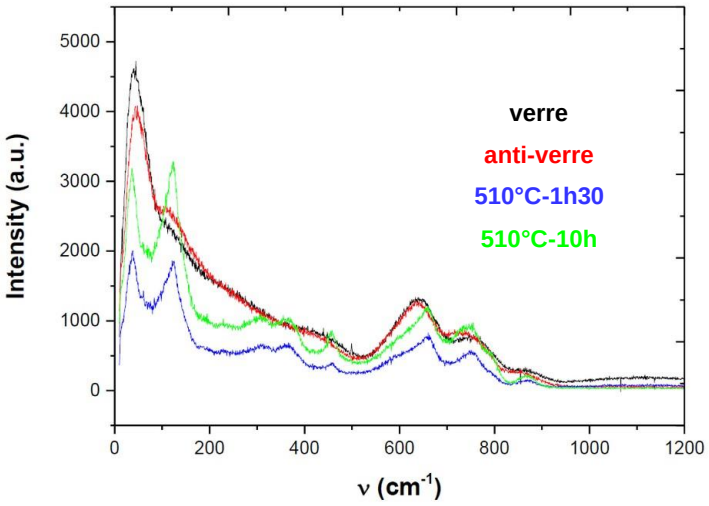


Figure IV-29 : Spectres Raman du verre, de l'anti-verre et de la céramique

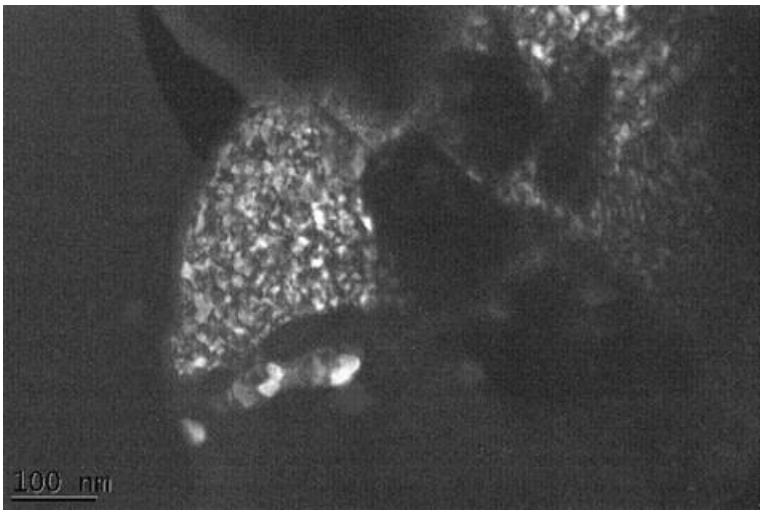


Figure IV-30 : Image MET en champ sombre d'un échantillon traité à 510°C – 1h30min (M. Allix, CEMHTI)

On remarque également, d'après les cartographies réalisées par EBSD, que la taille des grains augmente avec la température passant d'une taille

BY-NC-ND

moyenne de 2 µm à 5 µm pour des échantillons respectivement traités à 510°C et 520°C pendant 1h30min. Pourtant, par DRX, on constate que, même pour un échantillon traité à 530°C pendant 3h, certains pics de Bragg ne s'affinent pas ou très peu (Figure IV-27-b). Ce qui se aussi traduit par des bandes Raman quasiment aussi larges pour le verre ou les céramiques (Figure IV-29). Grâce à la formule de Scherrer on trouve une taille de cristallites de l'ordre de la dizaine de nm, ce qui corrobore avec les observations faites par MET. En effet, comme l'illustre la Figure IV-30 on observe une structuration à deux échelles, les grains micrométriques observés en EBSD sont en réalité constitués d'une multitude de nanocristaux (de l'ordre de 20 nm).

En outre, avec la mise en évidence d'une phase cubique de type AB_3O_8 de même structure que $Bi_{0,5}Nb_{0,5}Te_3O_8$, il semblerait qu'il existe une solution solide de type $(Bi_{0,5}Nb_{0,5})(Nb_xBi_xTe_{3-2x})O_8$, avec x = 0,3 dans ce cas. Dans ce sens, des caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sur le Te, le Bi et le Nb sont en cours de réalisation (en collaboration avec Franck Fayon du CEMHTI) dans le but d'obtenir plus d'informations sur l'environnement local des différents cations au sein de cette phase (poudre traitée à 520°C - 1h30min).

b) Propriétés optiques et microstructure

Les propriétés optiques et notamment la transmission optique (Figure IV-31-a,b) du verre, de la phase anti-verre (470°C - 1h) et des « céramiques » polycristallines réalisées avec des traitements thermiques compris entre 510°C et 530°C pour des temps allant de 1h30min à 3h ont été caractérisées.

Tout d'abord, on remarque que, dans tous les cas, la fenêtre de transparence optique dans le visible et le proche IR est très large et la longueur d'onde de coupure est identique (~5,5 µm). Quant à l'absorption aux basses longueurs d'ondes elle apparaît légèrement plus tôt dans le cas des « céramiques », ce qui se traduit par une couleur jaunâtre plus prononcée du matériau (Figure IV-31-d). On constate également que la vitrocéramique contenant l'anti-verre (470°C-1h) transmet moins bien que le verre de base. Mais étonnamment, il transmet également moins bien qu'une céramique traitée à 510°C pendant 1h30min, qui possède une transmission optique très proche de celle du verre de base (baisse de la transmission d'environ 2%). A partir de 520°C, une diffusion de plus en plus importante aux basses longueurs (domaine visible) apparaît.

BY-NC-ND

Ces différences de propriétés optiques entre le verre et la « céramique » se traduisent aussi par un léger accroissement de l'indice de réfraction (2,24 à 1064nm) par rapport au verre (2,17) d'après les mesures faites par ellipsométrie (Figure IV-31-c).

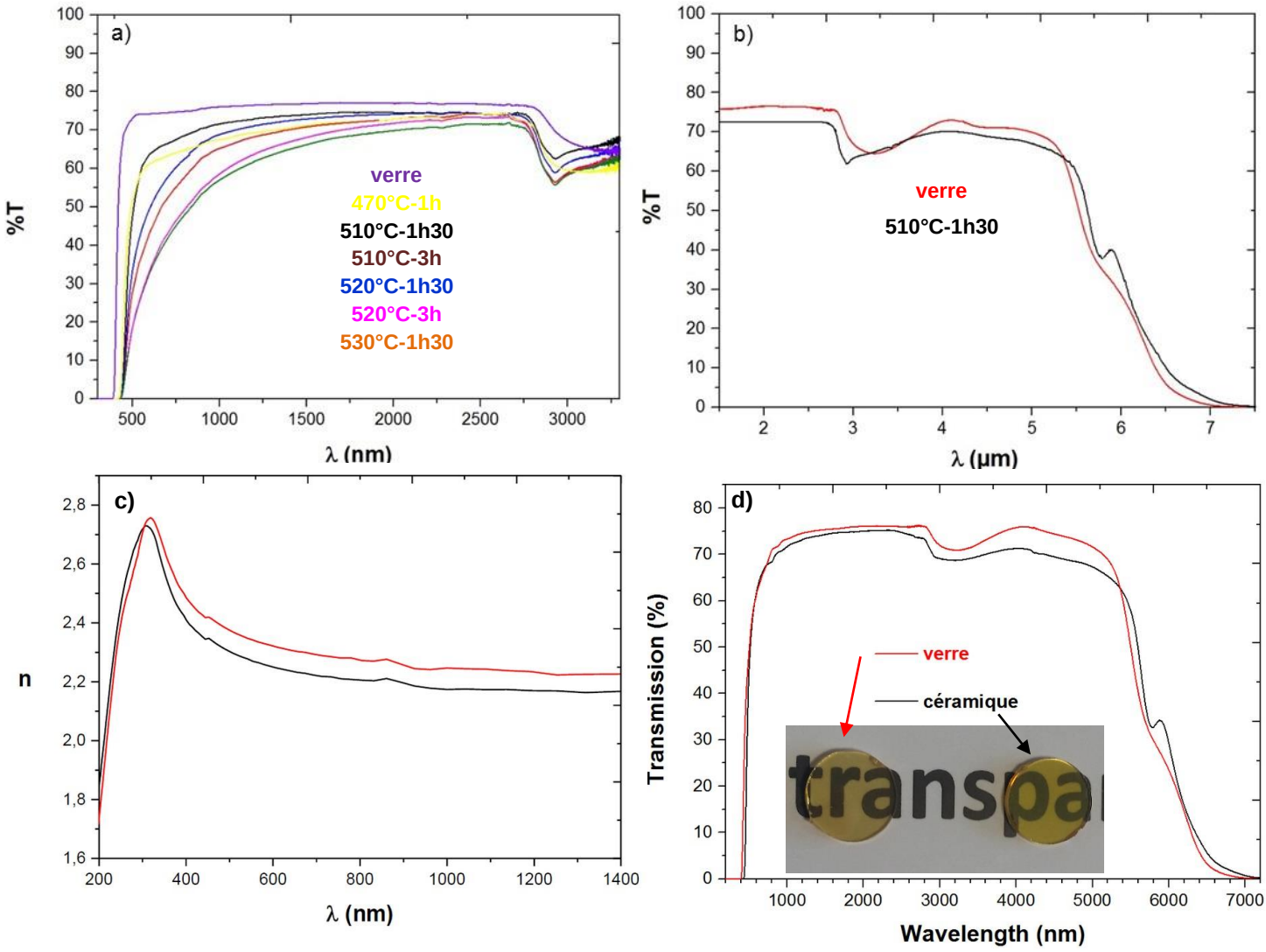


Figure IV-31 : Spectres de transmission optique des verres, vitrocéramiques et céramiques (synthétisés sous air) réalisés à l'aide d'un spectromètre UV-Visible (**a**) et d'un spectromètre FTIR (**b**). Valeurs d'indices de réfraction du verre et de la céramique (520°C-1h30min) mesurées par ellipsométrie (**c**). Spectres de transmission optique et photos du verre et de la céramique synthétisés sous air sec (**d**).

Toutefois, la transmission optique décroit rapidement pour des traitements plus longs à ces températures tandis qu'à 530°C, une baisse de la transmission est déjà observée au bout d'1h30min et le matériau devient quasi-opaque au bout de 3h tellement la diffusion de la lumière est importante. Cette décroissance de la transparence optique des céramiques est liée, d'après des observations faites par microscopie optique, à l'apparition de « µ-fissures » (Figure IV-33) engendrant la création de pores (non

BY-NC-ND

observés) qui sont sources de diffusion de la lumière. Cette fissuration intra et/ou inter-granulaire doit sûrement se produire sous l'effet de contraintes mécaniques au sein des grains, ces derniers étant constitués de nombreux nanocristaux. En effet, on peut penser qu'à partir d'une certaine taille et/ou densité de cristaux la contrainte est telle que les grains microniques cèdent.

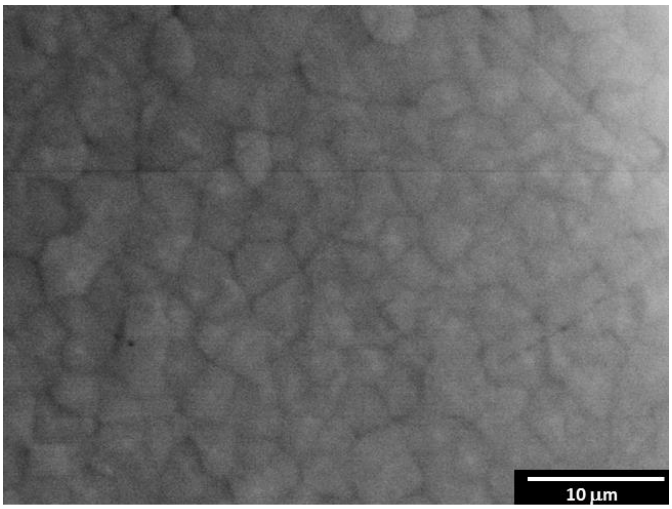


Figure IV-32 : Image MEB d'un échantillon traité à 510°C-1h30min

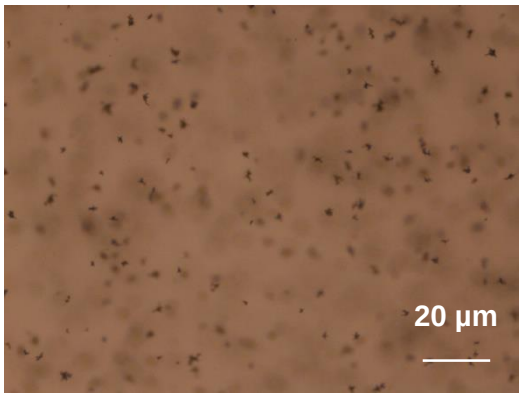


Figure IV-33 : Image de microscopie optique d'un échantillon traité à 530°C-1h30min

Enfin, entre 3 et 4 µm, l'allure de la bande d'absorption liée aux groupements –OH est différente entre le verre et les céramiques. En effet, celle-ci est très large et centrée sur 3,2 µm dans le cas du verre et de l'anti-verre, ce qui est caractéristique de groupements –OH adsorbés en surface tandis que pour les « céramiques », on observe un affinement significatif de cette bande autour de 2,93 µm suggérant que des groupements –OH sont également présents dans le réseau cristallin. Des essais de synthèse en boîte à gant sous air sec ont permis de considérablement diminuer cette bande OH (Figure IV-31-d).

Au niveau de la microstructure des céramiques, les observations MEB (Figure IV-32) montrent surtout un accroissement de la taille des grains avec l'augmentation du

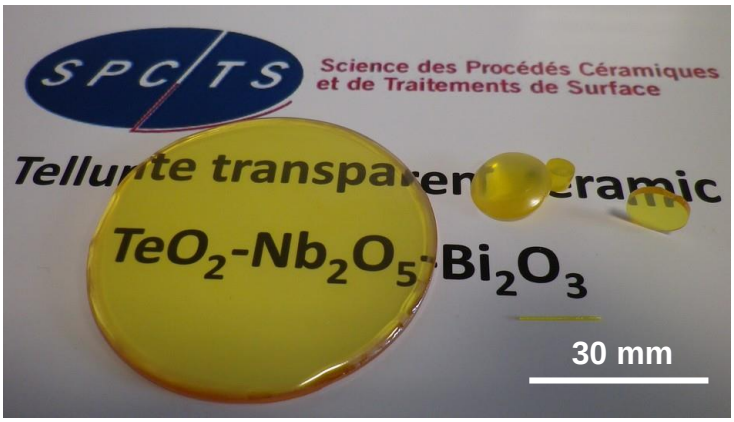


Figure IV-34 : Diverses tailles et formes de céramiques transparentes obtenues par cristallisation congruente du verre 75 TeO_2 - 12,5 Nb_2O_5 - 12,5 Bi_2O_3

BY-NC-ND

temps et de la température de traitement, concordant avec les cartographies EBSD. Enfin, le passage par l'état vitreux permettant une mise en forme très aisée, nous avons réussi à obtenir des céramiques transparentes avec diverses formes (lentilles, fibres, etc.) et des tailles très variées allant jusqu'à des diamètres de 60 mm (Figure IV-34).

IV-2.2.3 Propriétés physiques du verre et de la céramique transparente

Le premier objectif a donc été atteint dans le sens où une céramique tellurite transparente a pu être synthétisée par cristallisation congruente du verre 75 TeO_2 - 12,5 Bi_2O_3 - 12,5 Nb_2O_5. Nous avons donc poursuivi l'étude de cette céramique (520°C - 1h30min) en évaluant ses propriétés thermo-mécaniques dans le but de déterminer son attractivité vis-à-vis d'applications en optique non linéaire (besoin de résister à une irradiation lumineuse de forte puissance).

a) Caractérisation des propriétés mécaniques par échographie ultrasonore

Les techniques ultrasonores sont des outils privilégiés pour l'évaluation non destructive des propriétés mécaniques d'un matériau. Ces techniques sont adaptées à une très large gamme de matériaux, qu'ils soient composites ou non. Pour des vitrocéramiques, par exemple, milieux hétérogènes à l'échelle microscopique, l'analyse ultrasonore permet l'évaluation des propriétés mécaniques du milieu homogène à l'échelle de la longueur d'onde. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquences comprises entre 20 kHz et quelques centaines de MHz. Les vitesses de propagation de ces ondes dépendent des propriétés d'élasticité, de l'épaisseur et de la masse volumique du milieu considéré. Cette technique repose donc sur la mesure de la vitesse de propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement).

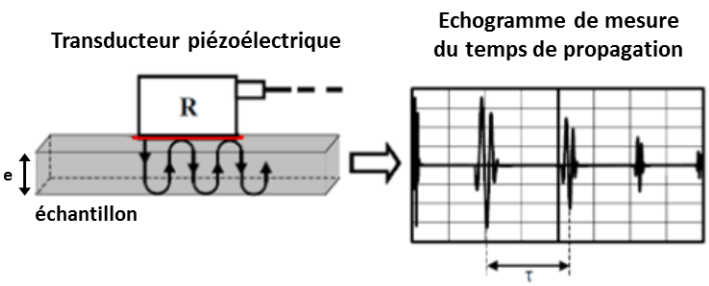


Figure IV-35 : Dispositif d'échographie ultrasonore et allure du signal observé sur l'oscilloscope

BY-NC-ND

Ainsi, nos mesures ont été effectuées en réflexion en mode infini à l'aide de deux transducteurs de fréquence 10 MHz, un pour les mesures de vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales (V_L) et un autre pour les vitesses de propagation des ondes transversales (V_T). Un agent de couplage visqueux est ajouté entre le transducteur et l'échantillon pour assurer un bon contact entre les deux, évitant ainsi la création d'une fine couche d'air entre le transducteur et le matériau qui pourrait perturber et affaiblir le signal, les ondes ultrasonores se propageant très mal dans l'air. L'onde ultrasonore incidente pénètre dans l'échantillon et est simultanément réfléchie sur le matériau. L'onde réfléchie est ensuite détectée par le transducteur qui sert à la fois d'émetteur et de récepteur (Figure IV-35). Constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions multiples de l'onde sur la face opposée de l'échantillon, le signal est alors visualisé sur un oscilloscope. Le premier écho de l'onde réfléchie est appelé écho d'interface. Pour la mesure du temps de propagation de l'onde, nous utilisons les deux échos de fond suivants, l'écho reçu par le transducteur correspondant à un aller-retour de l'onde dans le matériau.

Une fois les intervalles de temps entre les deux échos de l'onde longitudinale (τ_L) et l'onde transverse (τ_T) mesurés, nous pouvons calculer les vitesses de propagation (exprimées en $m.s^{-1}$) à partir des relations suivantes :

$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \qquad \textbf{IV.2.5}$$

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \qquad \textbf{IV.2.6}$$

avec *e* l'épaisseur de l'échantillon. En connaissant la masse volumique ρ ($g.cm^{-3}$) de l'échantillon, nous pouvons alors déterminer les propriétés d'élasticité du matériau, notamment le module d'Young (E), qui est une constante résultante du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte ; le module de cisaillement (G), aussi appelé module de Coulomb, qui est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations provoquées par des contraintes de cisaillement ; ou encore le coefficient de Poisson (ν), qui définit l'aptitude du matériau à se déformer perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

BY-NC-ND

Ces valeurs ont été obtenues grâce aux expressions suivantes :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \quad \text{(GPa)} \qquad \textbf{IV.2.7}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{(GPa)} \qquad \textbf{IV.2.8}$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \qquad \textbf{IV.2.9}$$

Le Tableau IV-2 réunit les données collectées pour le verre et la céramique (520°C-1h30min). Ainsi, pour le verre on obtient un module d'Young d'environ 60,5 GPa, le classant déjà parmi les systèmes tellurites les plus élastiques alors que pour la céramique on atteint une valeur de 81,5 GPa correspondant à un accroissement exceptionnel de l'élasticité du matériau de près de 35% par rapport au verre pour une variation de la masse volumique de seulement 5%. Quant au coefficient de Poisson, qui est lié à la dimensionnalité du réseau, dans le sens où plus il est faible plus la réticulation du réseau est élevée, il passe d'une valeur de 0,25 pour le verre à 0,17 pour la céramique. En outre, cela démontre bien que la cristallisation du verre provoque une importante réorganisation de la structure du réseau à l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau.

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques mesurées sur le verre et la céramique

	ρ (g.cm^{-3})	**V_L (m.s^{-1})**	**V_T (m.s^{-1})**	**E (GPa)**	**G (GPa)**	**ν**
verre	6,0	3500	2000	60,5	24,1	0,25
céramique	6,3	3700	2350	81,5	34,9	0,17

b) Conductivité thermique

Afin de pouvoir subir une irradiation photonique très énergétique telle qu'un faisceau laser sans être endommager, un matériau doit avoir, en plus d'une bonne tenue mécanique, une bonne conductivité thermique dans le but de bien évacuer la chaleur engendrée par l'irradiation laser.

BY-NC-ND

La conductivité thermique λ, exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$, à température ambiante du verre et de la céramique a donc été déterminée grâce à des mesures de capacité calorifique C_p ($J.g^{-1}.K^{-1}$) et de diffusivité thermique a ($m^2.s^{-1}$), sachant que ces grandeurs sont reliées par l'expression :

$$\lambda = a \times \rho \times C_p \qquad \textbf{IV.2.10}$$

avec ρ ($g.m^{-3}$) la masse volumique du matériau. La diffusivité thermique est une propriété spécifique des matériaux caractérisant la conduction de chaleur en fonction du temps. Cette valeur décrit comment un matériau réagit rapidement à un changement de température. Quant à la capacité calorifique, elle rend compte de la capacité du matériau à stocker la chaleur.

Les valeurs de capacité calorifique ont été directement mesurées par DSC modulée. Étonnamment, on trouve des valeurs proches du Fer métallique (~ 0,44 $J.g^{-1}.K^{-1}$) extrêmement basses par rapport à la silice vitreuse (~0,72 $J.g^{-1}.K^{-1}$). En effet, pour le verre, on a un C_p de 69,3 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ soit 0,41 $J.g^{-1}.K^{-1}$ alors que pour la céramique on obtient un C_p de 74,4 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ soit 0,44 $J.g^{-1}.K^{-1}$.

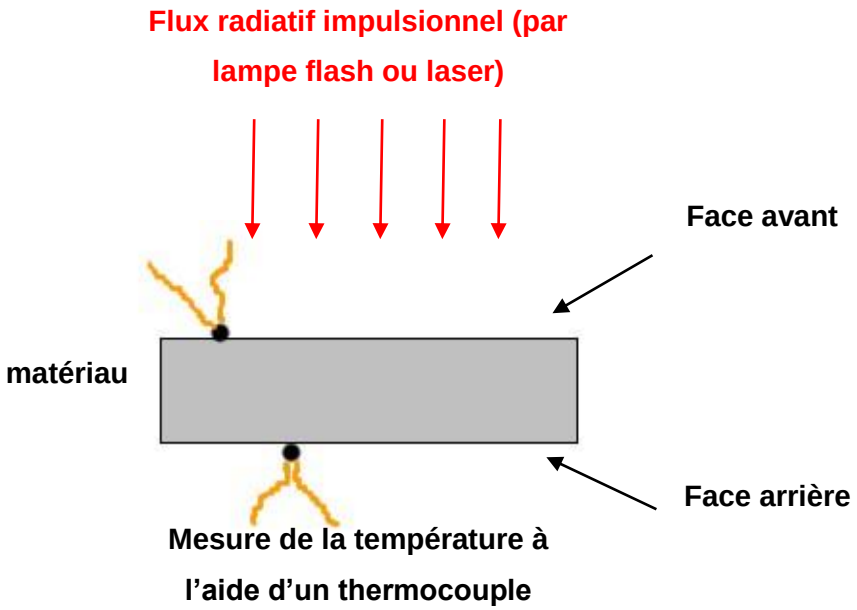


Figure IV-36: Principe de la mesure de diffusivité thermique par la méthode flash

Quant aux mesures de diffusivité thermique elles ont été effectuées par la méthode dite de flash laser avec pertes de Degiovanni [183] (à l'aide d'un appareil Netzsch LFA 427). Initialement, la méthode « flash » fut proposée par Parker et al. en 1961 [184] et

BY-NC-ND

consiste à exciter par une brève impulsion photo-thermique la face avant de l'échantillon et enregistrer les variations de température de la face arrière (Figure IV-36). En l'absence de pertes thermiques, la température devrait augmenter de manière monotone. Dans une situation réelle, l'enregistreur mesurera un pic de température suivi d'un retour à la température du four.

Le temps t nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de la température du pic (par rapport à la température du four), permet de déterminer la diffusivité thermique suivant :

$$\alpha = \frac{1{,}37.d^2}{t.\pi^2} \qquad \textbf{IV.2.11}$$

(avec d le diamètre de l'échantillon). Ainsi, l'analyse des thermogrammes nous a permis d'estimer les valeurs de diffusivité thermique du verre et de la céramique, respectivement égales à $3x10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ et $3{,}7x10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$. Grâce à l'équation **IV.2.10**, on trouve alors des conductivités thermiques d'environ 0,74 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le verre et 1,02 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la céramique.

Si on compare cette valeur au YAG : Nd^{3+} très largement utilisé dans le domaine des lasers (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ avec émission à 1064 nm) qui a une conductivité thermique de 14 $W.m^{-1}.K^{-1}$ cela reste très faible limitant la dissipation de la chaleur lorsque le matériau est soumis à une forte excitation, ce qui peut conduire à un fluage voire une rupture du matériau. Toutefois, en attendant d'avoir plus d'informations concernant les propriétés de luminescence ainsi que les propriétés d'émission laser du matériau massif dopé avec des ions de terres rares, on ne peut conclure sur l'intérêt d'une telle céramique pour des applications dans le domaine de la photonique.

IV-3. Bilan

En conclusion, l'étude de la cristallisation du verre 85,72TeO_2 -7,14 Bi_2O_3-7,14 Nb_2O_5 a mis en évidence une cristallisation se produisant majoritairement en volume et donnant lieu à l'apparition de sphérulites (de même composition chimique que la matrice vitreuse) ayant une nouvelle structure de type « anti-verre ». Une faible cristallisation de surface se produit également sur quelques micromètres. Les vitrocéramiques issues de ce système conservent une bonne transparence optique pour des traitements thermiques allant jusqu'à 4h à 380°C. Puis, à partir de 8h de

BY-NC-ND

traitement, la transmission optique chute rapidement du fait de la fissuration des cristaux (engendrant une forte diffusion de la lumière).

Les propriétés de luminescence ont permis également de suivre indirectement les premiers instants de la cristallisation, en détectant les changements structuraux se produisant autour des ions de terres rares. En outre, le temps de vie de l'état excité et l'intensité de l'émission d'Er^{3+} croissent constamment jusqu'à la fissuration des cristaux du fait de l'insertion progressive des ions de terres rares dans les sphérulites : les deux grandeurs montrent une corrélation très claire. Enfin, l'étude plus approfondie des mécanismes de cristallisation à l'échelle nanométrique est en cours.

À partir de la composition vitreuse $75TeO_2$ -12,5 Bi_2O_3-12,5 Nb_2O_5, il a été possible d'atteindre une cristallisation totale et congruente donnant lieu à une céramique polycristalline très transparente en adaptant la température et le temps de traitement thermique (opacification à haute température). La phase cristallisée semble correspondre à une solution solide de type $(Bi_{0,5}Nb_{0,5})(Nb_xBi_xTe_{3-2x})O_8$ avec x = 0,3 dans ce cas. Les observations faites par MEB et EBSD de la céramique polycristalline révèlent une microstructure composée de grains microniques et l'absence de porosité. Les caractérisations faites par DRX et MET indiquent que les cristallites sont de l'ordre de 20 nm. Cette taille de cristallites mais surtout le désordre au sein de cette phase cubique de type AB_3O_8 se traduit ainsi par l'observation de bandes Raman très larges. Enfin, nous avons pu mesurer une amélioration non-négligeable des propriétés thermo-mécaniques de la céramique par rapport au verre de base, ce qui laisse envisager un intérêt potentiel dans des applications optiques. Dans la perspective de compléter la caractérisation des propriétés structurales et de luminescence de la céramique $75TeO_2$-12,5-Bi_2O_3-12,5Nb_2O_5, des analyses RMN et de photoluminescence sont en cours.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Conclusions et perspectives

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la poursuite des recherches menées au laboratoire sur les verres et les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure pour des applications en optique non-linéaire, et notamment pour la génération de seconde harmonique. Ainsi, les objectifs initiaux étaient d'une part l'obtention de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux non-centrosymétriques et d'autre part la caractérisation de leurs propriétés structurales, microstructurales et optiques.

Ce manuscrit s'est articulé autour de quatre chapitres. Le **Chapitre I** a présenté le contexte général dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, à savoir la recherche de solutions de substitution aux conventionnels monocristaux doubleurs de fréquence utilisés dans les dispositifs optiques. Le bilan de ce chapitre montre ainsi que :

- L'élaboration de vitrocéramiques transparentes contenant des cristaux non-centrosymétriques constitue une alternative bien moins coûteuse, offrant une mise en forme très aisée ainsi que des propriétés optiques tout aussi intéressantes que les monocristaux ou les céramiques polycristallines utilisées classiquement.
- Pour des applications en optique non-linéaire, les systèmes tellurites présentent de nombreux avantages, tels qu'une bonne transmission optique sur une large fenêtre spectrale, de fortes valeurs de $\chi^{(3)}$, etc.
- Malheureusement, la grande majorité des systèmes tellurites présentent une nucléation hétérogène conduisant à une cristallisation se produisant préférentiellement en surface, ce qui constitue un frein pour les performances optiques : d'où la nécessité de trouver des techniques originales pour obtenir une répartition homogène en volume de cristaux non-centrosymétriques au sein d'une matrice vitreuse tellurite.

Ainsi, l'objectif du **Chapitre II** était d'obtenir une vitrocéramique transparente, à partir du frittage SPS de la poudre du verre de composition 85 TeO_2 - 15 WO_3, en recherchant la cristallisation de la phase non-centrosymétrique TeO_2-γ. Cette méthode

BY-NC-ND

permet d'obtenir une cristallisation hétérogène répartie en volume, avec une cristallisation qui se produit à la surface de chaque grain initial de poudre de verre. De plus, l'utilisation de la technique de frittage par SPS est nécessairement requise pour obtenir une forte densification, le frittage naturel n'étant pas suffisant. Toutefois, l'inconvénient majeur de cette technique est la pollution carbone liée à l'environnement graphitique du SPS. Il a donc été nécessaire de trouver un moyen de prévenir cette pollution.

Pour obtenir un verre ou une vitrocéramique transparente par SPS, nous avons constaté qu'il fallait que :

- la porosité ouverte avant le traitement SPS soit réduite afin de limiter au maximum la pollution carbone;
- la cinétique de nucléation-croissance soit réduite ou contrôlée, une croissance cristalline concourante au frittage limitant la densification du matériau ;

Pour limiter la pollution carbone, il s'avère qu'une étape de préfrittage de la poudre est essentielle. De même, l'utilisation de barrières physiques de diffusion telles qu'un enrobage de poudre d'alumine est nécessaire. La cinétique de nucléation-croissance peut être contrôlée par la granulométrie et l'état de surface de la poudre de verre. De même, cette cinétique est dépendante de la pression et de la température appliquées lors du traitement SPS.

Ainsi, les meilleures performances de transmission optique pour un verre élaboré par SPS sont obtenues en partant d'un préfritté de poudre grossière ayant préalablement subi un traitement d'élimination des débris de verre présents sur la surface des grains après broyage/tamisage. Ces débris agissent en effet tels des centres de nucléation préférentiels limitant le frittage. De plus, les conditions SPS idéales se résument à une pression de 50 MPa et une température de frittage de 360°C.

Pour obtenir une vitrocéramique transparente contenant des cristaux de TeO_2-γ, partir d'un préfritté de poudre grossière est toujours préférable mais la surface des grains ne doit pas être « nettoyée » car les débris de verre favorisent la nucléation de la phase TeO_2-γ aux interfaces inter-granulaires. Toutefois, il est impossible de partir directement de poudre fine de verre car, dans ce cas, la cinétique de nucléation-croissance est beaucoup trop importante. Enfin, les conditions SPS idéales se

BY-NC-ND

résument à une pression de 50 MPa et une température de frittage de 370°C. Les premiers cristaux sont observées à partir d'une minute de traitement thermique et une certaine transparence est maintenue pour des temps de palier allant jusqu'à 3 minutes. Au-delà, le matériau devient complètement opaque ; la diffusion de la lumière liée aux cristaux de TeO_2-γ est considérable du fait de leur forme aciculaire.

Ainsi, grâce à au frittage par SPS, nous avons réussi à démontrer qu'il était possible de réaliser des vitrocéramiques partiellement transparentes avec des cristaux non-centrosymétriques répartis dans tout le volume du matériau. De plus, nous avons pu mettre en évidence que ces vitrocéramiques élaborées par SPS génèrent bien de la SHG et que l'intensité de cette dernière est proportionnelle à la fraction volumique en cristaux non-centrosymétriques.

Pour éviter toute contamination liée au carbone, des essais futurs de densification par pressage uniaxial à chaud et à relativement basse température (< 400°C) dans un environnement entièrement non graphitique sont envisagés. Ces essais pourront notamment être réalisés avec l'équipe du Dr. Romain GAUME, au CREOL (Orlando), qui travaille sur les céramiques polycristallines transparentes. Une matrice en acier pourra notamment être employée à cet effet, en remplacement de la matrice graphite.

Le **Chapitre III** était consacré à l'élaboration de vitrocéramiques tellurites transparentes contenant des cristaux ferroélectriques exempts de plomb (LNO ou NBT) en faisant appel à différentes voies.

Une première voie, qualifiée de « classique », où une vitrocéramique est obtenue par de simples traitements thermiques, a été explorée en partant de verres du système TeO_2-Li_2O-Nb_2O_5 dans le but de cristalliser la phase LNO. Celle-ci révèle que la cristallisation des verres de ce système est principalement de nature surfacique. De plus, il existe une phase métastable qui empêche l'apparition de la phase LNO pour des températures de traitement modérées (< 400°C). Toutefois, il est possible d'obtenir majoritairement la phase LNO mais les températures de traitement requises sont alors élevées (500-600°C). Ceci provoque d'une part un fluage très prononcé rendant la mise en forme du matériau final complexe et d'autre part les vitesses de croissance des cristaux sont alors si importantes qu'elles en deviennent difficilement contrôlables. Le résultat est finalement un matériau opaque, vitrocéramique, contenant

BY-NC-ND

majoritairement la phase cristallisée LNO, avec celle-ci répartie principalement en surface.

Les compositions vitreuses « pauvres » en TeO_2 se trouvant à la limite du domaine vitreux présentent de nombreux cristaux de LNO en surface. Les perspectives de ce travail seront donc d'envisager la refonte d'une telle vitrocéramique par fusion laser et lévitation aérodynamique [185]*. Cette technique pourrait peut-être permettre d'obtenir une vitrocéramique transparente avec des cristaux de LNO disséminés de façon homogène dans tout le volume du matériau (grâce à l'action couplée d'une fusion très rapide, de l'ordre de 30 s et d'un mélange du verre en lévitation). De tels objets, combinés à l'ajout d'ions de terres rares, permettraient alors d'envisager la fabrication de cavités lasers de dimensions réduites* [186] *pouvant présenter une émission laser auto-doublée en fréquence.*

Par ailleurs, l'utilisation d'un agent nucléant (dans notre cas, des particules à base d'or), dans le but d'obtenir une nucléation hétérogène de volume de la phase LNO, a également été étudiée. Bien que les mesures DSC montrent une différence significative par rapport au cas du verre non dopé, aucune différence n'a pu être observée quant à la répartition des cristaux, la cristallisation se produisant toujours préférentiellement en surface. De plus, la phase LNO n'est plus favorisée, même à haute température, et les particules métalliques semblent promouvoir la cristallisation d'autres phases secondaires. Le résultat positif de cette étude a été de constater que l'utilisation du turbula en milieu alcoolique permet d'accéder à une répartition spatiale plus homogène des particules d'or et aussi à une réduction de leur taille.

Les perspectives liées au dopage par des particules d'or se tourneront vers des essais d'irradiation laser (à une longueur d'onde qui sera partiellement absorbée par ces particules) couplée à un traitement thermique approprié (compris entre T_g et T_c, afin de permettre une certaine mobilité des entités). Il est escompté que la cristallisation du verre se produise uniquement de façon locale, autour des particules d'or.

Dans un deuxième temps, nous avons suivi une voie dite « composite », où des microcristaux, voire des nanocristaux de LNO ou NBT (respectivement réduits en taille par mécanosynthèse ou bien élaborés par voie chimique) sont dispersés dans une matrice vitreuse tellurite, soit par fusion, soit par fluage/frittage du mélange de poudres. Les propriétés microstructurales et optiques des poudres micro/nano-cristallines

BY-NC-ND

initiales de LNO et NBT ont été contrôlées. Ces dernières montrent une forte intensité de SHG. Cependant, malgré des cristallites nanométriques, les poudres utilisées ont tout de même tendance à s'agglomérer. Ceci se traduit au final par une aggrégation des cristaux au sein des matériaux composites élaborés par fusion ou frittage, entrainant une importante diffusion de la lumière et donc une faible transparence des vitrocéramiques. La différence majeure constatée entre les deux techniques est la répartition spatiale des cristaux au sein du composite. En effet, le frittage de poudres permet une dissémination des cristaux dans tout le volume alors que les cristaux sont souvent répartis majoritairement en surface dans le cas des composites élaborés par fusion (mélange en fusion inhomogène). Aussi, bien que la réponse soit inhomogène sur l'ensemble d'un échantillon, les vitrocéramiques où la phase ferroélectrique est conservée montrent clairement un signal de SHG.

Pour les essais de fusion, on note tout de même que la dispersion est plus homogène à mesure que le temps et la température de fusion augmentent. Toutefois, il est impératif de limiter le temps et la température de fusion (température maximale de 850°C) car au-delà d'un temps critique une dissolution des cristaux et/ou une transformation de phase se produit. En effet, dans le cas de la dispersion de cristaux de NBT par fusion, la phase NBT a du mal à se conserver et elle disparaît au profit de la phase inconnue (cristaux en forme « d'orbitales »), voire de $LiNbO_3$ (cristaux cubiques). Au-delà de 850°C, il semblerait que des réactions d'oxydo-réduction se produisent ; les composites obtenus devenant noirs. Outre le temps et la température de fusion, nous avons également démontré que la méthode d'homogénéisation préalable du mélange de poudres (notamment l'étape supplémentaire de broyage en turbula) joue un rôle important sur la transmission optique des verres (probable abaissement des effets de diffusion).

On peut penser que les résultats obtenus pour la dispersion de cristaux de NBT par fusion puissent être optimisés en adaptant la température de fusion (≤ 825°C) et/ou en modifiant la composition vitreuse. Améliorer l'étape d'homogénéisation du mélange semble crucial : l'ajout d'un dispersant pourrait aider dans ce sens (avant l'étape de fusion il faudra toutefois éliminer la partie organique par un traitement thermique à basse température). Aussi, travailler sur l'amélioration de la qualité de l'homogénéisation du mélange en fusion sera primordial.

BY-NC-ND

Pour les essais de fluage/frittage, parmi les facteurs responsables de l'aggrégation des cristaux on retrouve la méthode d'homogénéisation du mélange de poudres mais également la différence de tailles entre les particules initiales (poudres de verre et de NBT). En effet, pour retrouver une bonne transparence optique et éviter la cristallisation concourante du verre TLN utilisé, des tailles de particules > 250 µm sont préférables, ce qui constitue une différence considérable par rapport à la poudre micro-cristalline de NBT. Ainsi, le fluage du mélange de poudres conduit les cristaux de NBT à s'agglomérer de façon mécanique dans les espaces inter-particulaires (des particules de verre initiales). On obtient des zones vitreuses totalement transparentes et des zones riches en cristaux ferroélectriques opaques. De plus, la phase NBT peut ne pas être conservée ; sous certaines conditions les cristaux réagissant alors avec la matrice vitreuse malgré les faibles températures de mise en forme (~ 400°C).

À la vue des résultats présentés dans les chapitres II et III, on peut finalement proposer l'idée de tendre vers l'obtention d'une vitrocéramique transparente par frittage SPS qui soit hautement transparente et qui génère une intense SHG grâce à l'utilisation combinée d'une poudre nanocristalline ferroélectrique (NBT ou LNO) et d'une poudre de verre tellurite extrêmement stable thermiquement et adaptée à la nature des cristaux dispersés. Il serait ainsi envisageable de partir d'une poudre de verre présentant une granulométrie beaucoup plus petite, qui serait alors nettement plus proche de la poudre nanocristalline ferroélectrique. La dispersion de ces cristaux pourrait alors être plus homogène et on pourrait espérer gagner très fortement en terme de transparence optique. Le fait que la composition du verre tellurite soit extrêmement stable permettrait donc d'éviter tout phénomène de cristallisation et/ou de transformation de phase.

Dans le **Chapitre IV**, l'objectif était d'obtenir une céramique transparente par cristallisation congruente et complète du verre. La recherche s'est donc portée sur des verres issus du système TeO_2-Bi_2O_3-Nb_2O_5 où une nucléation homogène au sein de ces verres est envisageable. Deux compositions vitreuses ont surtout retenu notre attention dans le but d'obtenir une céramique polycristalline avec la cristallisation d'une phase de type $(Bi_{0,5}Nb_{0,5})(Nb_xBi_xTe_{3-2x})O_8$ avec x = 0 ou 0,3 ; il s'agit des compositions 85,72TeO_2- 7,14 Bi_2O_3-7,14 Nb_2O_5 et 75TeO_2-12,5 Bi_2O_3-12,5Nb_2O_5.

BY-NC-ND

En outre, l'étude de la dévitrification du verre 85,72TeO_2-7,14 Bi_2O_3-7,14Nb_2O_5 a mis en évidence une cristallisation se produisant majoritairement en volume et donnant lieu à l'apparition de sphérulites, de composition chimique identique ou très proche de la matrice vitreuse, et ayant une nouvelle structure de type « anti-verre ». Une faible cristallisation de surface se produit également sur quelques micromètres. Les vitrocéramiques issues de ce système conservent une bonne transparence optique pour des traitements thermiques allant jusqu'à 4h à 380°C. Au-delà de 8h de traitement, la transmission optique chute rapidement du fait de la fissuration des cristaux (engendrant une forte diffusion de la lumière).

Les propriétés de luminescence ont permis également de suivre indirectement les premiers instants de la cristallisation, en détectant les changements structuraux se produisant autour des ions de terres rares. En outre, le temps de vie de l'état excité et l'intensité de l'émission d'Er^{3+} croissent constamment jusqu'à la fissuration des cristaux du fait de l'insertion progressive des ions de terres rares dans les sphérulites : les deux grandeurs montrent une corrélation très claire.

L'étude plus approfondie des mécanismes de formation et de cristallisation à l'échelle nanométrique est en cours, notamment à travers des études par microscopie électronique en transmission ainsi que des études par spectroscopie vibrationnelle µ-Raman. Ces caractérisations sont complexes et nécessiteront pour la partie microscopie, l'utilisation d'un porte-échantillon froid du fait de la très forte réactivité de ces matériaux tellurites sous le faisceau électronique. L'hypothèse du polyamorphisme comme étant à l'origine de la formation de ces sphérulites sera testée. Par ailleurs, nous vérifierons également l'hypothèse d'une croissance confinée de ces sphérulites.

A partir de la composition vitreuse 75TeO_2-12,5Bi_2O_3-12,5Nb_2O_5, il a été possible d'atteindre la cristallisation congruente donnant lieu à une céramique polycristalline très transparente en adaptant la température et le temps de traitement thermique (opacification à haute température et long temps de traitement). La phase cristallisée semble correspondre à une solution solide de type $(Bi_{0,5}Nb_{0,5})(Nb_xBi_xTe_{3-2x})O_8$, présentant le groupe d'espace Ia3', avec x = 0,3 dans ce cas. Une structuration à deux échelles est observée, dans le sens où les grains micrométriques observés en MEB et EBSD sont en réalité constitués de nombreux nanocristaux se traduisant par l'observation de bandes Raman ainsi que de pics de Bragg larges. Aussi, nous avons

BY-NC-ND

pu mesurer une amélioration non-négligeable des propriétés thermo-mécaniques de la céramique par rapport au verre de base, ce qui laisse envisager un intérêt potentiel dans des applications optiques.

La perspective immédiate sera de compléter la caractérisation des propriétés structurales de la céramique 75TeO_2-12,5Bi_2O_3-12,5 Nb_2O_5, mais aussi des transitions verre → « anti-verre » et « anti-verre » → céramique. L'insertion de divers ions de terres rares (Eu^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}) nous permettra de quantifier les propriétés et performances optiques de ces matériaux en tant qu'émetteurs de lumière. Comme nous avons pu le voir au cours de cette thèse, les ions de terres rares pourront également servir de sonde structurale en fournissant des informations indirectes sur les diverses transitions de phase.

BY-NC-ND

Ces travaux de thèse ont été concrétisés par la publication de trois articles dans des revues internationales à comité de lecture :

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Vandenhende M., Couderc V. & Thomas P., 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**, (2014), 163-172

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Shimoda M., Duclère J.-R., Colas M., Belleil M., Cornette J., Hayakawa T., Genevois C., Veron E., Allix M., Chenu S., & Thomas P., New transparent glass-ceramics based on the crystallization of "anti-glass" spherulites in the Bi_2O_3-Nb_2O_5-TeO_2 system, *Crystal Growth & Design,* **15***,* (2015), 5086-5096

Carreaud J., Labruyère A., Dardar H., Moisy F., Duclère J.-R., Couderc V., Bertrand A., Colas M., Delaizir G., Hayakawa T., Crunteanu A., & Thomas P., Lasing effects in new Nd^{3+}-doped TeO_2–Nb_2O_5–WO_3 bulk glasses, *Optical Materials*, **47**, (2015), 99-107

Ainsi que plusieurs présentations orales effectuées lors de conférences nationale/internationale :

Carreaud J., Dardar H., Labruyère A., Duclère J.-R., Couderc V., Bertrand A., Colas M., Delaizir G., Masson O., Hayakawa T., & Thomas P., Glass and glass-ceramics elaborated within the (Nd^{3+}, Yb^{3+}) doped TeO_2-Nb_2O_5-WO_3 system for microlaser applications, *23rd International Congress on Glass,* July 1-5, (2013), Prague (République Tchèque)

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Vandenhende M., Couderc V. & Thomas P., Highly transparent tellurite glasses and glass-ceramics elaborated by non-conventional spark plasma sintering, *12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials*, July 7-12, (2013), Riva Del Garda, Italy

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Vandenhende M., Couderc V. & Thomas P., Highly transparent tellurite glasses and glass-ceramics elaborated by non-conventional spark plasma sintering, *2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials*, October 27-31, (2013), Rennes, France

BY-NC-ND

Delaizir G., Bertrand A., Carreaud J., Plat A., Shimoda M., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Chenu S., Hayakawa T., Labruyère A., Masson O., Couderc V., Crunteanu A. & Thomas P., Les matériaux tellurites pour des applications dans les domains de l'optique et de la photonique : acitivités expérimentales développés au sein du laboratoire SPCTS, *Colloque du GDR OXYFUN, Oxydes pour l'Optique et la Photonique,* 8-9 Décembre 2014, CNRS Meudon Bellevue (France)

Delaizir G., Bertrand A., Carreaud J., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Belleil M., Hayakawa T., Shimoda M., Genevois C., Veron E., Allix M., & Thomas P., TeO_2-based glass ceramics, *4th International Symposium on Ceramics Nanotune Technology (ISCeNT-4),* March 2-4, (2015), Nagoya (Japan)

Delaizir G., Bertrand A., Carreaud J., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Belleil M., Hayakawa T., Shimoda M., Genevois C., Veron E., Allix M., & Thomas P., Glass-ceramics based on the bulk formation of « anti-glass » spherulites in the TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3 system, *Glass and Optical Materials Division (American Ceramic Society) and Deutsche Glastechnische Gesellschaft Joint Annual Meeting 2015,* May 17-21, (2015), Miami (USA)

Et des présentations sous forme de posters :

Carreaud J., Dardar H., Labruyère A., Duclère J.-R., Couderc V., Bertrand A., Colas M., Delaizir G., Masson O., Hayakawa T., & Thomas P., Glass and glass-ceramics elaborated within the (Nd^{3+}, Yb^{3+}) doped TeO_2-Nb_2O_5-WO_3 system for microlaser applications, *13th International Conference of the European Ceramic Society,* 23-27 Juin 2013, Limoges (France)

Carreaud J., Dardar H., Labruyère A., Duclère J.-R., Couderc V., Bertrand A., Colas M., Delaizir G., Masson O., Hayakawa T., & Thomas P., Glass and glass-ceramics elaborated within the (Nd^{3+}, Yb^{3+}) doped TeO_2-Nb_2O_5-WO_3 system for microlaser applications, *2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013,* October 27-30, (2013), Rennes (France)

BY-NC-ND

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Duclère J.-R., Colas M., Labruyère, A., Couderc V. & Thomas P., Highly transparent tellurite glasses and glass-ceramics elaborated by non-conventional spark plasma sintering, *Journées plénières USTV – GDR Verres*, November 14-15, (2013), Limoges, France

Carreaud J., Dardar H., Labruyère A., Duclère J.-R., Couderc V., Bertrand A., Colas M., Delaizir G., Masson O., Hayakawa T., & Thomas P., Glass and glass-ceramics elaborated within the (Nd^{3+}, Yb^{3+}) doped TeO_2-Nb_2O_5-WO_3 system for microlaser applications, *Journées plénières USTV – GDR Verres*, November 14-15, (2013), Limoges, France

Bertrand A., Carreaud J., Delaizir G., Duclère J.-R., Colas M., Cornette J., Vandenhende M., Couderc V. & Thomas P., Verres et vitrocéramiques transparentes à base d'oxyde de tellure élaborés par SPS, *Journées plénières USTV – GDR Verres*, 15-17 Octobre, (2014), Baccarat, France

BY-NC-ND

Références bibliographiques

[1] W. H. Zachariasen, «The atomic arrangement in glass,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 54, pp. 3841-3851, 1932.

[2] M. V. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Mat. Natur., 1925.

[3] C. Jijian, «Formation and structure of titanate glasses,» *Journof Of Non-Crystalline Solids,* vol. 80, pp. 135-140, 1986.

[4] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed., Wiley, 2005.

[5] V. V. Dorofeev et al., «High-purity TeO2–WO3–(La2O3, Bi2O3) glasses for fiber-optics,» *Optical Materials,* vol. 33, pp. 1911-1915, 2011.

[6] El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook : Physical Properties and Data, 2nd Edition, CRC Press, 2011.

[7] G. Guery, «Influence of hydroxyl group on IR transparency of tellurite-based glasses,» *International Journal of Applied Glass Science,* vol. 5, pp. 178-184, 2013.

[8] R. Zhang, «A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce3+:YAG phosphor-in-glass,» *Laser & Photonics Reviews,* vol. 8, pp. 158-168, 2014.

[9] H. G. Kim, «Incorporation of LiNbO3 crystals into tellurite glasses,» *Journal of Materials Science,* vol. 31, pp. 2159-2164, 1996.

[10] E. Apel, «Influence of ZrO2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system,» *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 27, pp. 1571-1577, 2007.

[11] S. Bhattacharyya, «Direct evidence of Al-rich layers around nanosized ZrTiO4 in glass : putting the role of nucleation agents in perspective,» *Crystal Growth & Design,* vol. 10, pp. 379-385, 2010.

[12] E. A. Ferreira, «Crystallization behaviour of a barium titanate tellurite glass doped with Eu3+ and Er3+,» *Optical Materials,* vol. 35, pp. 1141-1145, 2013.

[13] G. Delaizir, «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,* vol. 95, pp. 2211-2217, 2012.

[14] M. Hubert, «An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range,» *Optics Express,* vol. 19, pp. 23513-23522, 2011.

[15] Y. Dai et al., «Femtosecond laser-induced oriented precipitation of Ba2TiGe2O8 crystals in glass,» vol. 16, pp. 3912-3917, 2008.

[16] C. Fan, «Three-dimensional photoprecipitation of oriented LiNbO3-like crystals in silica-based glass with femtosecond laser irradiation,» *Optics Letters,* vol. 37, pp. 2955-2957, 2012.

[17] K. Ogawa, «Birefringence imaging and orientation of laser patterned β-BaB2O4 crystals with bending and curved shapes in glass,» *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 207, pp. 6-12, 2013.

[18] L. L. Martin, «Local devitrification of Dy3+ doped Ba2TiSi2O8 glass by laser irradiation,» *Optical Materials,* vol. 33, pp. 186-190, 2010.

[19] T. Komatsu, «Preferential growth orientation of laser-patterned LiNbO3 crystals in lithium niobium silicate glass,» *Journal of Solide State Chemistry,* vol. 184, pp. 411-418, 2011.

[20] A. Stone, «Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LaBGeO5 glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 356, pp. 3059-3065, 2010.

BY-NC-ND

[21] G. H. Beall, «Transparent glass-ceramics,» *Journal of Materials Science,* vol. 4, pp. 340-352, 1969.

[22] T. Komatsu, «Properties and crystallization behaviors of TeO2-LiNbO3 glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 135, pp. 105-113, 1991.

[23] P. Debye, «Light Scattering in Solutions,» *Journal of Applied Physics,* vol. 15, p. 338, 1944.

[24] A. A. Griffith, «The phenomena of rupture and flow in solids,» *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A,* vol. 221, pp. 163-198, 1921.

[25] L. C. Gerhardt, «Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue,» *Materials,* vol. 3, pp. 3867-3910, 2010.

[26] B. N. Samson, «Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier,» *Optics Letters,* vol. 26, pp. 145-147, 2001.

[27] D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant et L. Montagne, Du verre au cristal, EDP Sciences, 2013.

[28] D. R. Uhlmann, «Crystal growth in glass-forming systems : a ten-year perspective,» chez *Advances in Ceramics 4,* Colombus, The Am Ceram Soc Inc, 1982, pp. 80-124.

[29] M. Volmer, «Keimbildung in übersättigten Ggebilden,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie,* vol. 119, p. 277, 1926.

[30] L. Granasy, «Diffuse interface model of crystal nucleation,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 219, pp. 49-56, 1997.

[31] J. W. P. Schmelzer, «Dynamics of first order phase transitions in multicomponent systems : a new theoritical approach,» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 272, pp. 109-133, 2004.

[32] J. W. Zwanziger, «Residual internal stress in partially crystallized photothermorefractive glass : evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy and first principles calculations,» *Journal of Applied Physics,* vol. 99, p. 83511, 2006.

[33] J. W. Greig, «Immiscibility in silicate melts,» *American Journal of Science,* vol. 12, pp. 133-154, 1927.

[34] J. W. Cahn, «Initial stages of phase separation in glasses,» *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 6, pp. 181-191, 1965.

[35] T. H. Elmer, «Porous and reconstructed glasses,» *Engineered Materials Handbook, Vol 4, Ceramic and Glasses,* pp. 427-432, 1992.

[36] I. Veksler et &. al., «Liquid unmixing kinetics and the extent of immiscibility in the system K2O-CaO-FeO-Al2O3-SiO2,» *Chem. Geol.,* vol. 256, pp. 119-130, 2008.

[37] L. Martel et &. al., «Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses,» *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 115, pp. 18935-18945, 2011.

[38] M. Avrami, «Kinetics of phase change. i general theory,» *Journal of Chemical Physics,* vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.

[39] F. V. Goller et G. Sachs, «Zur kinetik von kristallisationsvorgangen,» *Zeitschrift fur Physik A,* vol. 77, pp. 281-286, 1932.

[40] W. Johnson et R. Mehl, «Reaction kinetics in processes of nucleation and growth,» *Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers,* vol. 135, pp. 416-442, 1939.

[41] E. Zanotto, «The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization,» *Thermochimica Acta,* Vols. %1 sur %2280-281, pp. 73-82, 1996.

[42] M. Weinberg et R. Kapral, «Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems,» *Journal of Chemical Physics,* vol. 91, pp. 7146-7152, 1989.

[43] M. Weinberg, «On the analysis of non-isothermal thermoanalytic crystallization experiments,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 127, pp. 151-158, 1991.

BY-NC-ND

[44] P. Loiseau et al., «Crystallization study of (TiO2,ZrO2)-rich SiO2-Al2O3-CaO glasses part ii surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis,» *Journal of Materials Science,* vol. 38, pp. 853-864, 2003.

[45] D. A. Kleinman, «Nonlinear dielectric polarization in optical media,» *Physical Revue,* vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.

[46] P. Butcher et D. Cotter, The elements of non linear optics, cambridge university press, 1990.

[47] J. A. Armstrong et al., «Interactions between light waves in a nonlinear dielectric,» *Physical Revue,* vol. 127, pp. 1918-1939, 1962.

[48] P. Ferraro et al., Ferroelectric crystals for photonic applications, Springer, 2014.

[49] R. A. Myers et al., «Large second-order nonlinearity in poled fused silica,» *Optics Letters,* vol. 16, pp. 1732-1734, 1991.

[50] C. Lasbrugnas et al., «Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass,» *Optical Materials,* vol. 31, pp. 775-780, 2009.

[51] G. Haitao et al., «Large second-order nonlinearity in thermally poled Ge-Sb-Cd-S chalcogenide glass,» *Optical Materials,* vol. 31, pp. 865-869, 2009.

[52] N. Mükherjee et al., «Dynamics of second-harmonic generation in fused silica,» *J. Opt. Soc. Am. B,* vol. 11, pp. 665-668, 1994.

[53] V. Tombelaine, Etude de rayonnements à large bande spectrale induits dans les fibres optiques microstructurées air-silice, Université de Limoges, 2007.

[54] U. Osterberg et W. Margulis, «Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber,» *Optics Letters,* vol. 11, p. 516, 1986.

[55] G. Vrillet et al., «Second harmonic generation in optically poled tellurite glasses doped with heavy metal oxides,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 345, p. 417, 2004.

[56] M. Soulis et al., «Second Harmonic Generation induced by optical poling in new TeO2–Tl2O–ZnO glasses,» *Materials Research Bulletin,* vol. 45, pp. 551-557, 2010.

[57] H. Vigouroux et al., «Synthesis and multiscale evaluation of LiNbO3-containing silicate glass-ceramics with efficient isotropic SHG response,» *Advanced Functional materials,* vol. 22, pp. 3985-3993, 2012.

[58] V. G. Dimitriev et al., Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, 1999.

[59] Y. Ding et al., «Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 259, pp. 132-138, 1999.

[60] M. P. F. Graca et al., «The electric behavior of a lithium-niobium-phosphate glass and glass-ceramics,» *J. Mater. Sci,* vol. 41, pp. 1137-1144, 2006.

[61] N. Syam Prasad et K. B. R. Varma, «Evolution of ferroelectric LiNbO3 phase in a reactive glass matrix (LiBO2-Nb2O5),» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 351, pp. 1455-1465, 2005.

[62] Y. Hu, «Crystal growth kinetics of LiNbO3 crystals in Li2O-Nb2O5-SiO2-Al2O3 glass,» *Mater. Res. Bull.,* vol. 35, pp. 1999-2008, 2000.

[63] P. Prapitpongwanich et al., «Phase separation and crystallization in LiNbO3/SiO2 glasses,» *2009,* vol. 113, pp. 913-918, Mater. Chem. Phys..

[64] M. Todorovic et al., «Lithium-niobate ferroelectric material obtained by glass crystallization,» *Ceram. Int.,* vol. 23, pp. 55-60, 1997.

[65] V. N. Sigaev et al., «Secon-order optical non-linearity initiated in Li2O-Nb2O5-SiO2 and Li2O-ZnO-Nb2O5-SiO2 glasses by formation of polar and centrosymmetric nano-structures,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 354, pp. 873-881, 2008.

[66] V. N. Sigaev et al., «Amorphous nanostructuring in potassium niobium silicate glasses by SANS and SHG : a new mechanism for second-order optical non-linearity of glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 306, pp. 238-248, 2002.

BY-NC-ND

[67] G. S. Murugan et al., «Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 279, pp. 1-13, 2001.

[68] M. V. Shankar et al., «Crystallization, dielectric and optical studies on strontium tetraborate glasses containing bismuth titanate,» *Mater. Res. Bull.,* vol. 33, pp. 1769-1782, 1998.

[69] H. G. Kim et al., «Crystallization of LiNbO3 in tellurite glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 162, pp. 201-204, 1993.

[70] K. Shioya et al., «Optical properties of transparent glass-ceramics in K2O-Nb2O5-TeO2 glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 189, pp. 16-24, 1995.

[71] T. Komatsu et al., «Preparation and optical properties of transparent TeO2-based glasses containing BaTiO3 crystals,» *Journal of the Ceramic Society of Japan,* vol. 101, pp. 48-52, 1993.

[72] A. Narazaki et al., «Second harmonic generation in BaTiO3 film crystallized on tellurite glass surface,» *Journal of materials Science Letters,* vol. 17, pp. 1063-1065, 1998.

[73] N. Berkaïne et al., «Nonlinear optical properties of TeO2 crystalline phases from first principles,» *Phys. Rev. B,* vol. 83, p. 245205, 2011.

[74] C. Lasbrugnas, «Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure - élaboration et caractérisation,» *Université de Limoges,* 2004.

[75] E. Desurvire, Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications, John Wiley & Sons, 1994.

[76] G. H. Dieke et al., «The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths,» *Appl. Opt.,* vol. 2, pp. 675-686, 1963.

[77] L. Smentek, «Judd—Ofelt theory: past, present and future,» *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics,* vol. 101, pp. 893-897, 2003.

[78] G. Müller et N. Neuroth, «Glass ceramic-a new laser host material,» *Journal of Applied Physics,* vol. 44, p. 2315, 1973.

[79] L. J. Andrews et al., «Luminescence of Cr3+ in mullite transparent glass-ceramics,» *Journal of Luminescence,* vol. 36, pp. 64-74, 1986.

[80] C. F. Rapp et J. Chrysoch, «Neodynium-doped glass-ceramics laser material,» *Journal of Materials Science,* vol. 7, pp. 1090-1092, 1972.

[81] V. Seznec et al., «Preparation and luminescence of new Nd3+ doped chloro-sulphide glass-ceramics,» *Optical Materials,* vol. 29, p. 371, 2006.

[82] V. Seznec et al., «Spectroscopic properties of Er3+ doped chalco-halide glass ceramics,» chez *Optical Components and Materials III,* San Jose, SPIE, 2006.

[83] Y. H. Wang et al., «New transparent vitroceramics codoped with Er3+ and Yb3+ for efficient frequency up-conversion,» *Applied Physics Letters,* vol. 63, pp. 3268-3270, 1993.

[84] M. J. Dejneka, «Transparent oxyfluoride glass-ceramics,» *MRS Bulletin,* vol. 23, pp. 57-62, 1998.

[85] M. Mortier et F. Auzel, «Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 256, pp. 361-365, 1999.

[86] F. Zhang et al., «Visible luminescence properties of Er3+–Dy3+ codoped tellurite glasses,» *Applied Physics A,* vol. 101, pp. 777-780, 2010.

[87] A. Savikin et al., «Luminescence of erbium ions in tellurite glasses,» *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 207, pp. 80-86, 2013.

[88] S. Xu et al., «Broadband 1.5-μm emission of erbium-doped TeO2-WO3-Nb2O5 glass for potential WDM amplifier,» *Chinese Optics Letters,* vol. 2, pp. 106-108, 2004.

[89] K. Hirano et al., «Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO2-based glass-ceramics,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 62, pp. 2075-2082, 2001.

BY-NC-ND

[90] P. Thomas, «The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-TeO2,» *Journal of Physics C : Solid State Physics,* vol. 21, pp. 4611-4627, 1988.

[91] H. Beyer, «Refinement of the crystal structure of tellurite, the orthorhombic TeO2,» *Z. Für Krist.,* vol. 124, pp. 228-237, 1967.

[92] J. C. Champarnaud-Mesjard, «Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ-TeO2,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 61, pp. 1499-1507, 2000.

[93] A. P. Mirgorodsky, «Dynamics and structure of TeO2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ- and δ-phases,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 61, pp. 501-509, 2000.

[94] J. E. Stanworth, *Journal of the Society of Glass Technology,* vol. 38, pp. 425-435, 1954.

[95] M. Imaoka et al., *Jpn. J. Ceram. Assoc.,* vol. 76, pp. 160-172, 1968.

[96] A. K. Yakhkind, *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 49, pp. 670-675, 1966.

[97] W. Vogel et al., *Silikatteecnik,* vol. 25, pp. 206-207, 1974.

[98] Y. Dimitriev et al., *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 95, pp. 937-944, 1987.

[99] N. Ford et al., *Glass Technology,* vol. 28, pp. 106-113, 1987.

[100] V. V. Safonov et al., *Inorganic Materials,* vol. 132, pp. 1123-1126, 1996.

[101] I. Shaltout et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 57, pp. 1223-1230, 1996.

[102] T. Sekiya et al., *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 176, pp. 105-115, 1994.

[103] T. Kosuge, «Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K2O–WO3–TeO2 glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 242, pp. 154-164, 1998.

[104] S. Blanchandin, «Etude cristallochimique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO2-WO3 et TeO2-Nb2O5-Bi2O3,» *Université de Limoges,* 2000.

[105] C. Lasbrugnas, «Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure - élaboration et caractérisation,» *Université de Limoges,* 2004.

[106] M. Çelikbilek et al., «Crystallization kinetics of the tungsten–tellurite glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 357, pp. 88-95, 2011.

[107] N. Berkaïne et al., «Nonlinear optical properties of TeO2 crystalline phases from first principles,» *Phys. Rev. B,* vol. 83, p. 245205, 2011.

[108] V. Viswanathan et al., «Challenges and advances in nanocomposite processing techniques,» *Materials Science and Engineering Reports,* vol. 54, pp. 121-285, 2006.

[109] E. Dumont-Botto et al., «Synthesis by spark plasma sintering : a new way to obtain electrode materials for lithium ion batteries,» *Journal of Power Sources,* vol. 196, pp. 2274-2278, 2011.

[110] N. Ratel et al., «Reactivity and microstructure evolution of a CoNiCrAlY/Talc cermet prepared by spark plasma sintering,» *Surface and Coatings Technology,* vol. 205, pp. 1183-1188, 2010.

[111] U. Anselmi-Tamburini et al., «Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions,» *Materials Science and Engineering A,* vol. 394, pp. 139-148, 2005.

[112] M. Tokita, «Mechanism of SparkPlasma Sintering,» Sumitomo Coal Mining Company, Kanagawa.

[113] M. Omori, «Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS),» *Materials Science and Engineering A,* vol. 394, pp. 183-188, 2000.

[114] Z. A. Munir et al., «The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : a review of the spark plasma sintering method,» *Journal of Materials Science,* vol. 41, pp. 763-777, 2006.

[115] A. Fluegel, « Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modeling Approach,» *Glass Technol.: Europ. J. Glass Sci. Technol. A,* vol. 48, pp. 13-30, 2007.

BY-NC-ND

[116] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, «Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide,» *Techniques de l'ingénieur,* 2005.

[117] D. Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain, Université Bordeaux I, 2001.

[118] M. O. Prado et al., «On the sinterability of crystallizing glass powders,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 354, pp. 4589-4597, 2008.

[119] G. J. Dienes et H. F. Klemm, «Theory and Application of the Parallel Plate Plastometer,» *Journal of Applied Physics,* vol. 17, pp. 458-471, 1946.

[120] A. N. Gent, «Theory of the Parallel Plate Viscometer,» *British Journal of Apllied Physics,* vol. 11, pp. 85-88, 1960.

[121] G. S. Fulcher, «Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 8, pp. 339-355, 1925.

[122] Y. Wang et al., «Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra,» *Chemistry of Materials,* vol. 2, pp. 557-563, 1990.

[123] G. Bernard-Granger et al., «Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering,» *Scripta Materialia,* vol. 60, pp. 164-167, 2009.

[124] Y. Bottinga et P. Richet, «Silicate melts : the "anomalous" pressure dependence of the viscosity,» *Geochimica et Cosmochimica Acta,* vol. 59, pp. 2725-2731, 1995.

[125] P. B. Macedo et T. A. Litovitz, «On the Relative Roles of Free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids,» *J. Chem. Phys.,* vol. 42, p. 245, 1965.

[126] P. K. Gupta, «Negative Pressure Dependence of Viscosity,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 70, pp. C-152, 1987.

[127] J. W. P. Schmelzer et al., «Pressure dependence of viscosity,» *The Journal of Chemical Physics,* vol. 122, p. 074511, 2005.

[128] X. J. Gu et al., «Influence of pressure on crystallization kinetics in an Al–Ni–Ce–Fe amorphous alloy,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 296, pp. 74-80, 2001.

[129] K. Morita et al., «Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl2O4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing,» *Acta Materiala,* vol. 84, pp. 9-19, 2015.

[130] T. Misawa et al., «Influence of Internal Pulsed Current on the Sintering Behavior of Pulsed Current Sintering Process,» *Materials Science Forum,* Vols. %1 sur %2638-642, pp. 2109-2114, 2010.

[131] J. G. Santanach et al., «Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina–hematite powders,» *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 31, pp. 2247-2254, 2011.

[132] J. S. C. Francis et R. Raj, «Flash-sinterforging of nanograin zirconia : field assisted sintering and superplasticity,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 95, pp. 138-146, 2012.

[133] J. P. Dougherty et S. K. Kurtz, «A Second Harmonic Analyzer for the Detection of Non-Centrosymmetry,» *Journal of Applied Crystallography,* vol. 9, pp. 145-158, 1976.

[134] L. Zehnder, *Z. Instrumentenkunde,* vol. 11, p. 275, 1891.

[135] L. Mach, *Z. Instrumentenkunde,* vol. 12, p. 89, 1892.

[136] K. Uchino et al., «Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate,» *Journal of the American Ceramic Society ,* vol. 72, pp. 1555-1558, 1989.

[137] T. Komatsu et al., «Preparation and optical properties of transparent TeO2-based glasses containing BaTiO3 crystals,» *Journal of the Ceramic Society of Japan,* vol. 101, pp. 48-52, 1993.

[138] S. P. Nukavarapu et al., «Transparent ferroelectric glass-ceramics for second harmonic generation and electro-optic device applications,» *Nanophotonics for communication : materials and devices,* vol. 140, p. Proceedings SPIE 5597, 2004.

BY-NC-ND

[139] T. Komatsu et al., «Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 76, pp. 2923-2926, 1993.

[140] S. C. Abrahams et al., «Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 27, pp. 997-1012, 1966.

[141] D. E. Zelmon et al., «Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol.% magnesium oxide-doped lithium niobate,» *Journal of the Optical Society of America B,* vol. 14, pp. 3319-3322, 1997.

[142] G. A. Smolensky et al., «New ferroelectrics of complex composition,» *Soviet Physics, Solid State,* vol. 2, pp. 2651-2654, 1961.

[143] G. O. Jones et P. A. Thomas, «Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na0.5Bi0.5TiO3,» *Acta Crystallographica Section B Structural Science,* vol. 58, pp. 168-178, 2002.

[144] S. Gorfman et P. A. Thomas, «Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na0.5Bi0.5TiO3,» *Journal of Applied Crystallography,* vol. 43, pp. 1409-1414, 2010.

[145] S. Gorfman et al., «Observation of a low-symmetry phase in Na0.5Bi0.5TiO3 crystals by optical birefringence microscopy,» *Journal of Applied Crystallography,* vol. 45, pp. 444-452, 2012.

[146] M. Bousquet et al., «Optical properties of an epitaxial Na0.5Bi0.5TiO3 thin film grown by laser ablation : Experimental approach and density functional theory calculations,» *Journal of Applied Physics,* vol. 107, p. 104107, 2010.

[147] D. Compton et al., «The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses, part I,» *Gold Bulletin,* vol. 36, pp. 10-16, 2003.

[148] D. Compton et al., «The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses, part II,» *Gold bulletin,* vol. 36, pp. 51-58, 2003.

[149] F. E. Wagner et al., «Before striking gold in gold-ruby glass,» *Nature,* vol. 407, pp. 691-692, 2000.

[150] F. Hache, «Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects,» *Journal of the Optical Society of America B,* vol. 3, pp. 1647-1655, 1986.

[151] E. S. Sazali et al., «Efficient optical enhancement of Er3 + doped lead–tellurite glass embedded with gold nanoparticles: role of heat-treatment,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 410, pp. 174-179, 2015.

[152] A. Awang et al., «Non-spherical gold nanoparticles mediated surface plasmon resonance in Er3+ doped zinc–sodium tellurite glasses: Role of heat treatment,» *Journal of Luminescence,* vol. 149, pp. 138-143, 2014.

[153] B. Stephanidis et al., «Vibrations of nanoparticles : from nanospheres to fcc cuboctahedra,» *Physical Review B,* p. 76, 121404.

[154] M. Gajc et al., «Nanoparticle Direct Doping: Novel Method for Manufacturing Three-Dimensional Bulk Plasmonic Nanocomposites,» *Advanced Functional Materials,* vol. 23, pp. 3443-3451, 2013.

[155] M. Epifani et al., «Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO2, TiO2, and ZrO2 Thin Films,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 83, pp. 2385-2393, 2000.

[156] H. E. Kissinger, «Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,» *Analytical Chemistry,* vol. 29, pp. 1702-1706, 1957.

[157] G. Laurent et al., «Raman scattering images and spectra of gold ring arrays,» *Physical Review B,* vol. 73, p. 245417, 2006.

[158] X. Hu et al., «Influence of Bi2O3 content on the crystallization behavior of TeO2–Bi2O3–ZnO glass system,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 358, pp. 952-958, 2012.

BY-NC-ND

[159] J. Massera et al., «Nucleation and growth behavior of glasses in the TeO2–Bi2O3–ZnO glass system,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 356, pp. 2947-2955, 2010.

[160] M. Allix et al., «Highly transparent BaAl4O7 ploycristalline ceramic obtained by full crystallization from glass,» *Advanced Materials,* vol. 24, pp. 5570-5575, 2012.

[161] K. Morita et al., «Fabrication of transparent MgAl2O4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing,» *Scipta Materiala,* vol. 58, pp. 1114-1117, 2008.

[162] R. Johnson et al., «Transparent Polycrystalline Ceramics: An Overview,» *Transactions of the Indian Ceramic Society,* vol. 71, pp. 73-85, 2012.

[163] R. Apetz et al., «Transparent alumina : a light-scattering model,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 86, pp. 480-486, 2003.

[164] K. Al Saghir et al., «Transparency record through structural disorder: a new concept for innovative transparent ceramics,» *Chemistry of Materials,* vol. 27, pp. 508-514, 2015.

[165] S. Alahraché et al., «Perfectly Transparent Sr3Al2O6 Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization,» *Chemistry of Materials,* vol. 25, pp. 4017-4024, 2013.

[166] S. Blanchandin et al., «New heavy metal oxide glasses: investigations within the TeO2–Nb2O5–Bi2O3 system,» *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 347, pp. 206-212, 2002.

[167] S. Blanchandin et al., «Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO2-rich part of the TeO2-Nb2O5 system,» *Journal of Materilas Chemistry,* vol. 9, pp. 1785-1788, 1999.

[168] A. Kaur et al., «Optical, thermal, and structural properties of Nb2O5–TeO2 and WO3–TeO2 glasses,» *Phase Transitions: A Multinational Journal,* vol. 86, pp. 598-619, 2013.

[169] J. Lin et al., «Crystallization of TeO2--Nb2O5 glasses and their network structural evolution,» *Materials Science,* vol. 27, p. 329, 2009.

[170] N. G. Boetti et al., «Thermal stability and spectroscopic properties of erbium-doped niobic-tungsten–tellurite glasses for laser and amplifier devices,» *Journal of Luminescnce,* vol. 132, pp. 1265-1269, 2012.

[171] Y. R. Luo, «Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds,» *CRC Press,* 2002.

[172] S. B. Lin et al., «Spectroscopic and thermal properties of Yb3+ doped TeO2-Bi2O3-Nb2O5 based tellurite glasses,» *Journal of Luminescence,* vol. 153, pp. 29-33, 2014.

[173] G. Meunier et al., *C. R. Acad. Sc.*, vol. 270, pp. 1987-1990, 1970.

[174] O. Masson et al., «On the structure of the disordered Bi2Te4O11 phase,» *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 177, pp. 2168-2176, 2004.

[175] G. A. Lovas et al., «On the Phase Transitions of Bi2Te4O11,» *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 135, pp. 175-181, 1998.

[176] H.-G. Burckhardt et M. Trömel, «Strontium-undecaoxotellurat, SrTe5O11, eine CaF2-Defektstruktur und ihre Beziehung zur Struktur einfacher Gläser,» *Acta Crystallographica Section C,* vol. C39, pp. 1322-1323, 1983.

[177] M. Trömel et al., «Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures,» *Journal of the Less Common Metals,* vol. 110, pp. 421-424, 1985.

[178] T. Ozawa, «Kinetics of non-isothermal crystallization,» *Polymer,* vol. 12, pp. 150-158, 1971.

[179] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica,* vol. A32, pp. 751-767, 1976.

[180] N. Berkaïne, «Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système TeO2-Bi2O3 : apports de la chimie quantique,» p. Université de Limoges, 2009.

[181] F. Rubios-Marcos et al., «High spatial resolution structure of (K,Na)NbO3 lead-free ferroelectric domains,» *Journal of Materials Chemistry,* vol. 22, pp. 9174-9720, 2012.

[182] W. M. Yen et al., «Phosphor Handbook Second Edition,» *CRC Press,* 2006.

[183] A. Degiovanni et M. Laurent, «Une nouvelle technique d'identifiaction de la diffusivité thermique pour la méthode "flash",» *Rev. Phys. Appl.*, vol. 21, pp. 229-237, 1986.

BY-NC-ND

[184] W. J. Parker et al., «Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity,» *Journal of Applied Physics,* vol. 32, pp. 1679-1684, 1961.

[185] F. Millot et al., «Density and surface tension of liquid iron oxides,» *High temperatures high pressures,* vol. 38, pp. 245-247, 2009.

[186] J. Carreaud et al., «Lasing effects in new Nd3+-doped TeO2–Nb2O5–WO3 bulk glasses,» *Optical Materials,* vol. 47, pp. 99-107, 2015.

[187] F. Hache et al., «The optical kerr effect in small metal particles and metal colloids: The case of gold,» *Applied Physics A,* vol. 47, pp. 347-357, 1988.

[188] M. Mennig et al., «Gold colloids in sol-gel-derived SiO2 coatings on glass and their linear and nonlinear optical properties,» *Sol-Gel Optics III,* vol. 130, p. Proceedings SPIEE 2288, 1994.

BY-NC-ND

Annexe 1. La diffusion Raman et son application à la spectroscopie Raman

Au cours de ce travail nous avons particulièrement utilisé la spectroscopie de diffusion Raman pour obtenir des informations structurales sur les verres et vitrocéramiques élaborés. La spectrométrie de diffusion Raman repose sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. Les modes de vibration actifs en spectroscopie Raman sont les modes de vibration entraînant une perturbation du nuage électronique et donc une variation de la polarisabilité du système par rapport aux coordonnées normales.

Annexe 1.1. La diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, qui comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne ainsi l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente.

Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh. De plus, la difficulté des réglages en raison de la sensibilité médiocre de l'appareillage fit que la spectrométrie Raman rencontra peu d'intérêt jusqu'au début des années 1970, notamment au profit de la spectrométrie infrarouge qui s'avérait plus simple à mettre en œuvre. Il a fallu attendre des progrès révolutionnaires dans le domaine des lasers pour que la spectroscopie Raman connaisse un regain d'intérêt certain. Les sources lasers présentent en effet des qualités idéalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue…) qui permettent par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts (quelques secondes). De plus, l'introduction relativement récente de nouveaux systèmes de détection (détecteurs

BY-NC-ND

CCD) permet à la spectroscopie Raman d'être très performantes dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux aussi bien organiques qu'inorganiques voir même biologiques.

Description classique

L'effet Raman peut être traité de façon assez simplifiée par la mécanique classique. Un rayonnement électromagnétique monochromatique est décrit par :

$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ avec ν_0 la fréquence du faisceau incident.

L'action d'un champ électrique sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle $\vec{P}$ dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité [α], lequel produit une émission électromagnétique secondaire. En première approximation, nous pouvons écrire :

$$\vec{P} = [\alpha]\,\vec{E} \qquad \text{soit} \qquad \vec{P} = [\alpha]\,\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Le tenseur [α] dépend des distances interatomiques qui elles-mêmes varient avec les coordonnées normales q_v. Nous avons alors :

$q_\mathrm{v} = q_0 \cos(2\pi\nu_\mathrm{v} t)$ où ν_v représente une fréquence de vibration et q_0 l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Dans l'hypothèse harmonique le tenseur de polarisabilité s'écrira alors :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_\mathrm{v}$$

et donc, en tenant compte de l'expression de q_v :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_0 \cos(2\pi\nu_\mathrm{v} t)$$

nous obtenons alors, pour le dipôle induit, la polarisation suivante :

$$\vec{P} = \left([\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_0 \cos(2\pi\nu_\mathrm{v} t)\right) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

soit :

$$\vec{P} = [\alpha_0]\,E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_0 E_0 (\cos(2\pi\nu_\mathrm{v} t)\cos(2\pi\nu_0 t))$$

BY-NC-ND

ce qui donne au final :

$$\vec{P} = [\alpha_0]\, E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_\mathrm{v})t)$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_\mathrm{v}}\right)_{q_\mathrm{v}=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_\mathrm{v})t)$$

Ce dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. Le premier correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice, ν_0, c'est le phénomène d'effet Rayleigh, tandis que les deux autres correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice. L'un est appelé effet Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_\mathrm{v}$) où la fréquence d'émission est de plus faible énergie que l'excitatrice et l'autre effet Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_\mathrm{v}$) où la fréquence d'émission est de plus forte énergie que l'excitatrice.

En outre, cette description classique permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman mais s'avère incapable de justifier les différences d'intensités observées entre les raies Stokes et anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante.

Description quantique

Situons à présent la diffusion dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-matière hors des conditions physiques de résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système atomique sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$$E_\mathrm{v} = h\nu\left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)$$

où v est un nombre entier dit quantique vibrationnel et ν la fréquence classique de vibration qui peut s'écrire :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

BY-NC-ND

où k et μ sont respectivement la constante de force d'une vibration et la masse réduite d'une coordonnée normale. Les niveaux énergétiques s'écrivent aussi de la façon suivante :

$$E_{\mathrm{v}} = h\omega c\left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)$$

où ω est le nombre d'onde vibrationnel. Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état dit virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $E = h\nu_0$. $(E) = E_i + h\nu_0$ où E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_0 la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f. Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A telle que :

$E_f = (E) + h\nu_A$ soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$ ou encore : $\Delta E = E_f = h(\nu_0 - \nu_A)$ où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

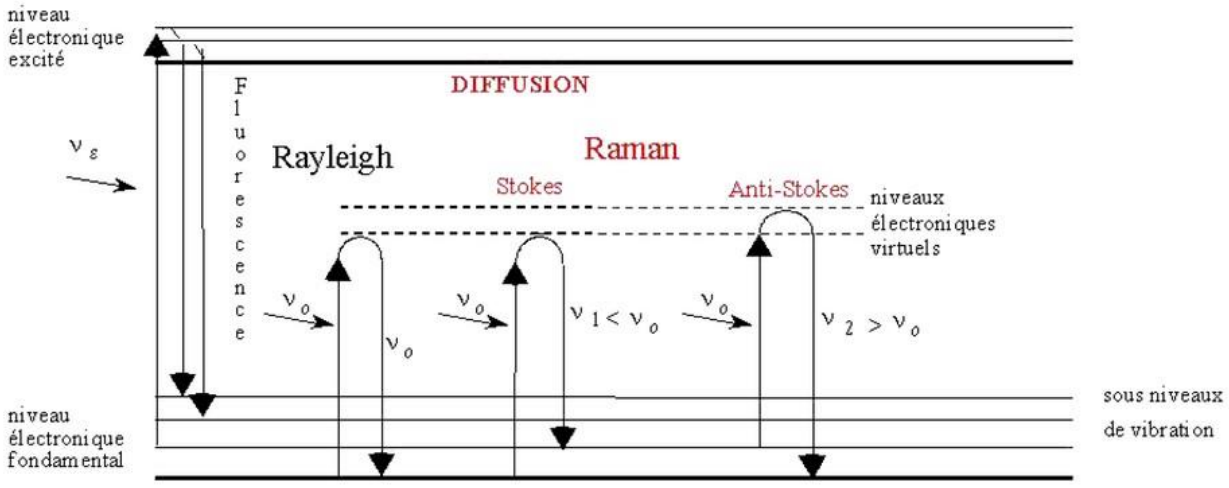


Figure 1 : Description du principe de diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés d'un système atomique

En fonction de ΔE, nous pouvons alors distinguer trois situations. Soit le système retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0$. La diffusion est dite élastique, c'est l'effet Rayleigh. Soit le système ne retrouve ce niveau énergétique et la diffusion est alors inélastique. Dans ce cas de

BY-NC-ND

figure deux possibilités s'offrent à ce système. Elle peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur, le photon perd donc de l'énergie qui est absorbée par le système, c'est la diffusion Raman Stokes. A l'inverse, le système peut se retrouver sur un niveau énergétique inférieur et dans ce cas le système perd de l'énergie au profit du photon, c'est la diffusion Raman anti-Stokes (Figure 1).

Ainsi, nous retrouvons bien la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. En revanche, il est nous est maintenant possible d'expliquer la disymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i. Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents. Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies E_0, E_i… peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. Les populations du niveau de départ, N_i, et du niveau d'arrivée, N_f, sont ainsi reliées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieures, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes. Ainsi, en introduisant les intensités dans le rapport des populations de niveaux énergétiques en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}) nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{anti-Stokes}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right)^4 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Laquelle donne le rapport des intensités des deux composantes par l'oscillateur pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est $\Delta\nu$.

BY-NC-ND

Règles de sélection

Au moment dipolaire il est possible d'associer un moment de transition tel que :

$$\mu_{if} = \int \varphi_f^* \mu \varphi_i d\tau$$

où φ_i est la fonction de l'état i, φ_f celle de l'état f et μ l'opérateur du moment dipolaire. Dans la théorie de l'effet Raman, on définit de façon analogue un moment dipolaire induit $[P_v]$:

$$[P_v] = \int \Psi_f^* P \Psi_i dq$$

$$[P_v] = [\alpha_0] \vec{E} \int \Psi_f^* \Psi_i dq + \left(\frac{\partial [\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \vec{E} \int \Psi_f^* q \Psi_i dq$$

où Ψ_i est la fonction d'onde de l'état i, Ψ_f celle de l'état f, toutes deux associées à l'opérateur P. L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle. Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si i=f (ou $\Delta\nu = 0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend pas de la polarisabilité $[\alpha_0]$. En revanche, le second terme est nul si :

$$\int \Psi_f^* q \Psi_i dq \neq 0$$

autrement dit, si f = i ±1 (ou $\Delta\nu = \pm 1$ dans l'hypothèse harmonique), et si :

$$\left(\frac{\partial [\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0$$

ce qui veut dire que le tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration. L'intensité de la diffusion Raman sera donc proportionnelle au carré de cette variation.

BY-NC-ND

Annexe 1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental typique est constitué de trois parties principales :

- *une source excitatrice monochromatique* : nous utilisons comme source excitatrice une source laser à argon ionisé STABILITE 2017 de SPECTRA PHYSIC (λ_0=514.532nm).Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

- *un système dispersif* : le spectromètre utilisé est un triple monochromateur XY de JOBIN-YVON pouvant fonctionner en mode additif ou en mode soustractif. Il est constitué d'un prémonochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh et d'un spectrographe. Le prémonochromateur est constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Le réseau sépare le faisceau en différentes longueurs d'onde λ. Le faisceau polychromatique est alors focalisé sur la fente qui permet selon les réglages d'éliminer certaines longueurs d'onde (notamment celle de la raie Rayleigh). Le faisceau arrive alors sur le second réseau du prémonochromateur dont le rôle est de compenser la dispersion en longueur d'onde du premier réseau. Le faisceau est alors focalisé au travers d'une fente vers le troisième réseau du système dispersif, le spectrographe, puis amené au système de détection. Certains paramètres de ce système sont ajustables, en effet il est possible de modifier la largeur des différentes fentes traversées et en conséquence la largeur spectrale utilisée, laquelle est aussi liée à la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident λ_0.

- *un système de détection* : nous utilisons un système CCD (Charge Coupled Device) SPECTRUM ONE refroidi par azote liquide. Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron crée par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre.

BY-NC-ND

Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe).

Enfin, afin de pouvoir exploiter ce phénomène de diffusion Raman nous avons besoin d'un dispositif de microscopie confocale : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident. L'intérêt d'un microscope confocal réside dans sa résolution spatiale très fine, ce qui permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du μm^3.

Annexe 2. Loi de Scherrer

La taille moyenne des grains peut être estimée à partir de la loi de Scherrer qui lie la largeur intégrale β des pics de diffraction, à la taille des grains T (en nm), pour une longueur d'onde incidente λ (en Å), à un angle de diffraction ϑ (en degré), par la relation suivante,

$$\Delta 2\vartheta = \beta = \frac{\lambda}{T cos(\vartheta)} \quad \text{Avec} \quad \beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(2\vartheta) d(2\vartheta)}{I_{max}}$$

Avec $I(2\vartheta)$, l'intensité totale sous le pic de diffraction considéré.

I_{max}, L'amplitude maximale du pic de diffraction considéré.

BY-NC-ND

Annexe 3. Protocole de préparation de poudre de NBT par une méthode hydrothermale

La soude joue ici une double fonction : comme source de sodium pour la formation de NBT, mais aussi en assurant le rôle d'agent alcalin minéralisateur (action de HO^-). Elle permet de travailler dans un milieu fortement alcalin et ainsi de favoriser la redissolution des hydroxydes de titane et de bismuth, en formant des hydroxo-complexes plus solubles et par ailleurs de former les groupements hydroxyde indispensables à la polymérisation inorganique. L'agent alcalin intervient donc dans les phénomènes de dissolution/recristallisation. La teneur en agent alcalin est remarquablement élevée dans les synthèses hydrothermales et de multiples études ont mis en évidence la nécessité d'imposer une forte teneur en hydroxyde de sodium afin d'obtenir la phase pérovskite et ceci s'explique par le fort pouvoir solvatant de l'eau qui altère fortement l'activité chimique des ions $Na^+_{(solv)}$ et $HO^-_{(solv)}$.

Cependant, des problèmes d'homogénéités des produits obtenus ont été mis en évidence par diffraction des rayons X. Un réajustement du protocole a donc été nécessaire et une étape d'homogénéisation a été ajoutée ; cette étape consiste à maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant 12h, avant autoclavage. La Figure 3 présente de manière schématique les différentes étapes du protocole retenu et optimisé. Il consiste en l'hydrolyse préalable du nitrate de bismuth pentahydraté, puis à l'ajout goutte à goutte de n-butoxyde de titane (IV) de manière à obtenir une suspension turbide et à viser une concentration finale de 0,2 $mol.L^{-1}$ en titane (IV). Le rapport molaire Bi/Ti est égal à 0,5 ce qui permet d'introduire les précurseurs en respectant la stœchiométrie de la formule brute de la pérovskite NBT. Enfin, l'ajout des pastilles d'hydroxyde de sodium dans le mélange réactionnel permet d'obtenir une concentration finale en agent alcalin de 12 $mol.L^{-1}$. Le mélange réactionnel est agité sous air pendant 12 h avant d'être autoclavé dans un réacteur en Téflon® et scellé dans une bombe en acier. L'autoclave est ensuite chauffé à 200°C pour une durée de 24 h. La suspension produite au terme de ce traitement thermique est filtrée sur verre fritté et la phase solide est soigneusement lavée avec de l'eau osmosée afin d'éliminer l'excédent d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le pH du filtrat revienne à une valeur

BY-NC-ND

proche de la neutralité. La poudre est alors séchée dans une étuve sous vide à 40°C pendant une nuit.

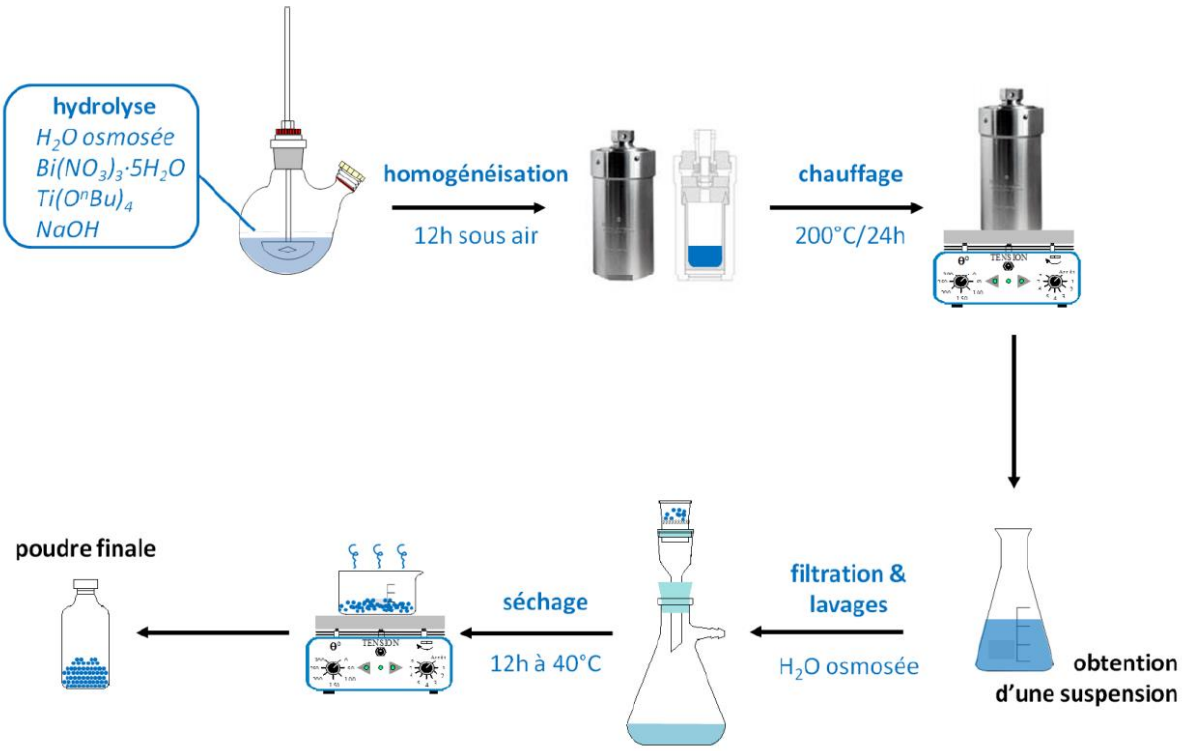


Figure 3 : Schéma représentant les étapes d'une synthèse par voie hydrothermale.
Le terme « O^iBu » est utilisé pour désigner les ligands n-butylate

BY-NC-ND

Verres, vitrocéramiques et céramiques à base d'oxyde de tellure pour l'optique

Afin de répondre à une demande croissante dans le domaine des télécommunications, de nombreuses recherches sont axées sur le développement de systèmes « tout optique » ou électro–optiques pour la détection, le stockage et le transfert ultra-rapides de l'information. Or, les dispositifs actuels souffrent de temps de réponse « longs» (10^{-9} à 10^{-10} s) par rapport à ceux mettant en jeu des phénomènes d'optique non linéaire (10^{-12} s voire 10^{-15} s), notamment la Génération de Seconde Harmonique (SHG). Parmi un vaste choix de matériaux optiquement non linéaires, les verres à base de TeO_2 sont des candidats intéressants en raison de leur réponse non linéaire élevée (50 fois supérieure à la silice vitreuse) ainsi que de leur large domaine de transparence dans le visible ainsi que le proche IR. Par ailleurs, les verres présentent des qualités essentielles pour le développement de ces dispositifs : facilité d'élaboration, faible coût et grande diversité de composition contrairement aux monocristaux. Or, l'absence de susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans les matériaux vitreux, du fait de leur isotropie, rend les verres inaptes à générer un doublage de fréquence d'un faisceau lumineux. Au cours de cette thèse, nous avons donc mis en œuvre la réalisation de vitrocéramiques transparentes, par cristallisation in situ ou dispersion de cristaux non centrosymétriques (permettant de générer de la SHG), et ce, par diverses techniques non conventionnelles, les verres tellurites étudiés présentant une cristallisation préférentielle de surface, liée à une nucléation hétérogène. Aussi l'élaboration de céramiques transparentes par cristallisation congruente d'un verre a été explorée.

TeO_2, verre, vitrocéramique, céramique, optique non-linéaire, cristallisation, spectroscopie Raman, Génération de Seconde Harmonique