

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX,
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Laboratoire CEMHTI

THÈSE présentée par :

Marina BOYER

Soutenue le : **22 septembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Synthèse de nouvelles céramiques
polycristallines transparentes
par cristallisation complète du verre**

THÈSE dirigée par :

M. Mathieu ALLIX

Chargé de Recherche, CEMHTI (Orléans)

RAPPORTEURS :

M. Michel MORTIER

Directeur de Recherche, IRCP (Paris)

M. Denis PELLOQUIN

Directeur de Recherche, CRISMAT (Caen)

JURY :

Mme Caroline ANDREAZZA

Professeur, ICMN (Orléans)

Mme Monique COMTE

Ingénieur, Corning (Avon)

M. Christophe DUJARDIN

Professeur, ILM (Lyon)

M. Yannick LEDEMI

Chercheur Associé, COPL (Laval – Canada)

M. Michel MORTIER

Directeur de Recherche, IRCP (Paris)

M. Denis PELLOQUIN

Directeur de Recherche, CRISMAT (Caen)

M. Mathieu ALLIX

Chargé de Recherche, CEMHTI (Orléans)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « (Vitro-)céramiques transparentes et structures » du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation) à Orléans, avec le soutien financier de la Région Centre Val de Loire et de l'Institut National de Chimie que je me dois de remercier pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je remercie sincèrement MM. Denis Pelloquin et Michel Mortier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci également à M. Christophe Dujardin pour la présidence du jury, à Mmes Monique Comte et Caroline Andreazza ainsi qu'à M. Yannick Ledemi pour l'examen minutieux de ces travaux.

Je tiens à remercier l'équipe de direction du laboratoire, avec à sa tête Catherine Bessada, pour leur accueil et l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su donner au CEMHTI.

Je remercie également Guy Matzen, responsable de l'équipe, pour sa vision au long terme et les conseils pertinents qu'il m'a donné.

Un immense merci à Mathieu Allix qui a su me faire partager sa passion pour la cristallographie et les nouvelles phases cristallines (malgré leur intérêt quelques fois limité). Plus généralement, je te remercie pour tes grandes qualités scientifiques et humaines. Merci Mathieu, je n'aurais pu avoir de meilleur directeur de thèse.

Merci à toute l'équipe:

- Manu pour sa patience sur Jana06, son goût (partagé uniquement par moi) pour l'esthétique, nos trois années de cohabitation...,
- Cécile pour ses splendides micrographies MET et nos escapades à Rouen ou au Japon,
- Sandra pour son amour du sport et des défis (vive les semi-marathons!),
- Marina (la petite) pour m'avoir fait partager son métier de maître de conf (j'en profite pour remercier Jean Claude et Patrice qui ont partagé mes après-midi de travaux pratiques à l'IUT),
- Louis pour son goût pour les grands instruments,
- Sébastien qui m'a tout appris sur le lévitateur,
- Kholoud et son polissage plus que parfait,
- Alberto pour ces "Jajaja, my life is crazy"...

Cette thèse a fait l'objet de nombreuses collaborations, et je remercie sincèrement toutes les personnes qui ont pris part à mes travaux:

- Matthew Suchomel pour la diffraction synchrotron,
- Florence Porcher et Emmanuelle Suard pour la diffraction des neutrons,
- Denis Pelloquin et les laboratoires ICMN (Orléans) et GPM (Rouen) pour la microscopie électronique en transmission,
- François Xavier Lefevre pour le MEB,
- Audrey Sauldubois pour le PIPS,
- Ana Isabel Becerro, Yannick Ledemi et l'équipe du CBM (Orléans) pour les mesures de luminescence,
- l'équipe de Christophe Dujardin pour les mesures de scintillation,
- Guillaume Bonnefont pour les tests de RIT,
- toute l'équipe de Guilin menée par Xiaojun Kuang pour les mesures de conductivités et leur accueil chaleureux lors de mon court séjour là-bas.

Je souhaite aussi remercier les deux stagiaires, Julia Lodi et Anne-Lise Orange, que j'ai eu la chance d'encadrer pendant ma thèse. Merci à elles pour avoir balayé en long en large et en travers les différentes substitutions dans les mélilitites.

Durant ces trois années j'ai rencontré des personnes qui furent plus que des collègues, je remercie tout le labo pour la bonne ambiance qui y règne. Merci à ceux qui ont partagé mes pauses café (Mister D., Séverine, Philippe, Nicole, Patrick S,...). Merci aux sportifs qui m'ont suivi sur certaines courses (Sandra, Nico, Ben, Rudy, Guillaume, Ahmed...), les grimpeurs qui m'ont fait découvrir l'escalade (Didier, Maxime, Fleur, Virginie et Alex), les membres $\pm$ de l'ADSO (Kelly, Martin sans oublier les doctorants des autres labo) et tous ceux que j'oublie.

Merci aux personnes que j'ai croisées durant toutes mes études qui m'ont transmis leur passion pour la chimie puis pour les céramiques. Un grand merci à ma famille pour le soutien que vous m'avez toujours accordé, et une dernière pensée toute particulière pour mes grands-parents qui auraient été si fiers.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Références	4
 CHAPITRE I : VERS DE NOUVELLES CERAMIQUES TRANSPARENTES	 7
I.1. Les milieux transparents	9
I.2. Céramiques polycristallines et transparence	12
I.3. Diffusion de la lumière dans une céramique	12
I.4. Les matériaux transparents à base d'oxydes	16
I.4.1. Les verres	16
I.4.2. Les monocristaux	16
I.4.3. Les vitrocéramiques	17
I.4.4. Les céramiques polycristallines	20
I.4.4.a. Elaboration par frittage	20
I.4.4.b. Elaboration par cristallisation complète d'un verre	22
Références	29
 CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	 35
II.1. Synthèse des céramiques transparentes	37
II.1.1. Élaboration du verre	37
II.1.2. Du verre à la céramique	38
II.2. Méthodes de caractérisation	39
II.2.1 Analyse thermique : par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	39
II.2.2. Caractérisations structurales	40
II.2.2.a. Diffraction sur poudre	40
➤ Diffraction des rayons X au laboratoire	40
➤ Diffraction par rayonnement synchrotron	42
➤ Diffraction des neutrons	43
➤ Diffraction électronique	44
II.2.2.b. Résolution structurale	45
II.2.3. Observation de la microstructure	47
II.2.3.a. Microscopie électronique à balayage	47
II.2.3.b. Microscopie électronique en transmission	48

II.2.4. Caractérisations optiques	51
II.2.4.a. Mesure de la transmittance	51
II.2.4.b. Mesure des propriétés de luminescence	51
II.2.4.c. Mesure des propriétés de scintillation	54
II.2.5. Caractérisation de la conductivité ionique	55
II.2.6. Autres caractérisations	57
II.2.6.a. Mesure de la densité par poussée d'Archimède	57
II.2.6.b. Mesure de l'état d'oxydation par XANES	58
Références	59

CHAPITRE III : VOIES D'AMELIORATION DES CERAMIQUES DE BaAl_4O_7

61

III.1. BaGa_4O_7 : une nouvelle phase cristalline obtenue par cristallisation directe à partir du milieu fondu	64
III.1.1. Synthèse de BaGa_4O_7 par cristallisation du milieu fondu	64
III.1.2. Détermination structurale	66
III.1.3. Description structurale de la nouvelle phase BaGa_4O_7	71
III.1.4. Essai de synthèse par voie solide	74
III.1.5. Propriétés de luminescence de BaGa_4O_7	76
III.1.6. Conclusion	81
III.2. Céramiques transparentes biphasiques de BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4	82
III.2.1. Synthèse des céramiques	83
III.2.2. Caractérisation Structurale	84
III.2.3. Caractérisation Microstructurale	88
III.2.4. Mécanisme de Cristallisation	92
III.2.5. Etude de la transparence	97
III.2.6. Propriétés de Scintillation	100
III.2.7. Conclusion	103
III.3. Conclusion du chapitre	104
Références	106

CHAPITRE IV : CERAMIQUES TRANSPARENTES A BASE DE TERRES RARES : $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$

111

IV.1. Les méllites stœchiométriques $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ pour des applications en optique active	114
IV.1.1. Synthèse des céramiques transparentes de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$	114
IV.1.2. Caractérisations structurale	117

IV.1.2.a. Elaboration de nouvelles m��lilites $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = Er, Tm et Yb) par cristallisation du verre	119
IV.1.2.b. Résolution de la structure des m��lilites : $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = Er, Tm et Yb)	122
➤ Description de la surstructure	126
➤ Observation de la surstructure en STEM-HAADF	128
IV.1.3. Caractérisation de la microstructure	131
IV.1.4. Caractérisations Optiques	131
IV.1.4.a. Transparence	131
IV.1.4.b. Luminescence	137
➤ Emission de lumière blanche à partir de la matrice $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$: sous excitation UV	137
▪ Céramiques de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$: Dy^{3+}	138
▪ Céramiques de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ co-dopées par Tb^{3+} et Eu^{3+}	140
➤ Emission de lumière visible à partir de la matrice $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$: sous excitation infrarouge	143
IV.1.5. Conclusion	146
IV.2. Les m��lilites non-stœchiométriques $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ avec une remarquable conductivité ionique	148
IV.2.1. Synthèse des céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$	149
IV.2.2. Détermination structurale	152
IV.2.2.a. Etude du degré d'oxydation par XANES des céramiques $\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,6}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,6}$	152
IV.2.2.b. Résolution de la structure de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$	153
IV.2.3. Caractérisation de la microstructure	160
IV.2.4. Evolution en température	163
IV.2.5. Propriétés de conductivité ionique des céramiques transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$	164
IV.2.6. Evolution microstructurale après mesure de conductivité ionique	167
IV.2.7. Conclusion	171
IV.3. Conclusion du chapitre	172
Références	174
CONCLUSION GENERALE	181
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	184

Introduction

Les matériaux transparents sont amenés à se développer rapidement pour répondre à de nombreux défis sociétaux: production d'énergie^{1,2} (laser de puissance pour atteindre la température nécessaire à la fusion thermonucléaire), santé³⁻⁵ (laser pour opération chirurgicale, imagerie médicale par tomographie à émission de positron ou par scannographie X), sécurité⁶ (blindage transparent, dôme de missile transparent aux rayons infrarouges), développement industriel⁷ (usinage de matériaux par laser), miniaturisation des appareils (lentilles optiques pour objectif d'appareils photo), etc.

Les faibles propriétés mécaniques des verres, et les coûts prohibitifs de synthèse des monocristaux font la part belle aux céramiques polycristallines transparentes.⁸⁻¹³ Cependant, la production de céramiques polycristallines transparentes est loin d'être simple. En plus d'un choix de compositions relativement restreint, la synthèse requiert des procédés d'élaboration particulièrement complexes et coûteux (habituellement basés sur le frittage à haute température et sous forte pression) pour éliminer les porosités et éviter la formation de phases secondaires qui diffuseraient la lumière et de ce fait affecteraient la transparence.^{14,15} Ces limitations mènent à la recherche de nouvelles méthodes d'élaboration de céramiques polycristallines transparentes.¹⁶⁻¹⁸

Au laboratoire CEMHTI, un mode de synthèse alternatif, innovant et relativement simple à mettre en œuvre est développé depuis quelques années pour élaborer des céramiques polycristallines transparentes : la cristallisation congruente et complète d'un verre. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des céramiques transparentes en particulier grâce à l'absence de porosité, inhérente à la fabrication du verre parent. Un second avantage réside dans la capacité de ce procédé à accéder à de nouvelles phases cristallines. En effet, la cristallisation du verre est réalisée à relativement basse température (700 à 1 100 °C pour nos oxydes) permettant de stabiliser des phases cristallines plus ou moins métastables et qui sont parfois inaccessibles par réaction à l'état solide requérant des températures bien plus élevées.¹⁹

Le potentiel du procédé de cristallisation congruente et complète du verre a été démontré il y a à peine quatre ans avec la découverte de la céramique BaAl_4O_7 qui, malgré ses deux polymorphes orthorhombiques et des tailles de cristallites micrométriques, présente une transparence remarquable dans le visible et le proche infrarouge.^{20,21} L'intérêt de cette méthode a ensuite été confirmé par la synthèse de céramiques polycristallines transparentes telles qu'avec les phases isotropes $\text{Sr}_3(\text{Al}/\text{Ga})_2\text{O}_6$ et $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$ ou non-isotrope $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$.²²⁻²⁴ Pour cette dernière et malgré sa biréfringence liée à sa structure hexagonale la transparence atteint un niveau de transparence record, pour une céramique oxyde polycristalline (jusqu'à 90 % de transmittance).

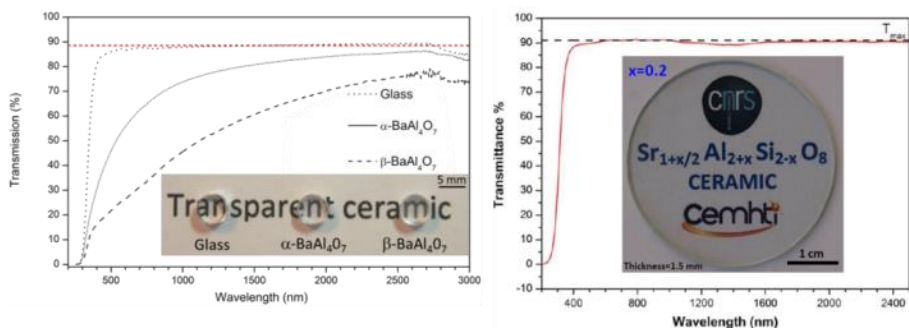


Figure 1: Courbes de transmittance et photographies des céramiques polycristallines de BaAl_4O_7 (à gauche) et $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ (à droite).

Les travaux présentés dans ce mémoire font suite à ces premiers résultats très prometteurs. Ils s'inscrivent dans l'axe "céramiques polycristallines transparentes" qui est devenu la thématique de recherche majeure de l'équipe.

Le premier chapitre décrira les principaux paramètres régissant la transparence des matériaux ainsi que les voies actuellement mises en œuvre pour contrer les effets de diffusion de la lumière (perte de transparence) dans les céramiques.

Le deuxième chapitre exposera les méthodes de synthèse (vitrification / cristallisation) et de caractérisation (structure, microstructure, propriétés optiques, conductivité ionique) des céramiques polycristallines transparentes élaborées au sein de l'équipe.

Les troisième et quatrième chapitres présenteront les avancées récentes de la synthèse de céramiques transparentes par cristallisation du verre. Dans un premier temps, deux études ont été menées pour améliorer la vitrification de la composition BaAl_4O_7 . La première a consisté à abaisser la température de fusion de BaAl_4O_7 en substituant l'aluminium par du gallium, la seconde à se décaler de la limite du domaine vitrifiable en augmentant la quantité d'oxyde de baryum dans le verre. Des résultats surprenants ont été obtenus avec la cristallisation d'une nouvelle phase (BaGa_4O_7) ou encore avec la synthèse de céramiques biphasiques BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4 dont la transparence est fortement améliorée par rapport à la céramique de BaAl_4O_7 grâce à la cristallisation d'une seconde phase BaAl_2O_4 , limitant la croissance des grains biréfringents de BaAl_4O_7 .

Dans un second temps, des céramiques polycristallines transparentes appartenant à la famille des mélilites, de formule générale $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (RE : *rare earth*), ont été synthétisées par cristallisation complète du verre. Ces composés contiennent une grande quantité d'ions de terres rares et peuvent être dopés facilement et en grande proportion, ce qui génère de remarquables propriétés de luminescence mises en évidence dans le cadre de nos travaux avec la production de lumière blanche. Cette nouvelle famille de céramiques polycristallines transparentes ouvre la voie à d'autres applications où l'absence totale de porosité ainsi que l'élaboration de nouvelles phases cristallines inaccessibles par réaction à l'état solide sont des facteurs clés. Ces possibilités seront démontrées dans le cas de céramiques transparentes qui présentent une importante conductivité ionique.

Références

- (1) Weisse, J. Fusion Thermonucléaire. *Techniques de l'ingénieur*. July 10, 2000.
- (2) [Http://www-lmj.cea.fr/fr/lmj/la_chaine_laser.htm](http://www-lmj.cea.fr/fr/lmj/la_chaine_laser.htm) Consulté En Juillet 2016, 2016.
- (3) Greskovich, C.; Duclos, S. Ceramic Scintillators. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 69–88.
- (4) Duclos, S. J.; Greskovich, C. D.; Lyons, R. J.; Vartuli, J. S.; Hoffman, D. M.; Riedner, R. J.; Lynch, M. J. Development of the HiLight (TM) Scintillator for Computed Tomography Medical Imaging. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.* **2003**, *505* (1–2), 68–71.
- (5) Bass, L. S.; Treat, M. R. Laser Tissue Welding: A Comprehensive Review of Current and Future Clinical Applications. *Lasers Surg. Med.* **1995**, *17* (4), 315–349.
- (6) Klement, R.; Rolc, S.; Mikulikova, R.; Krestan, J. Transparent Armour Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28* (5), 1091–1095.
- (7) Dit, I. Le Laser À Fibre S'impose En Micro-Usinage. *Techniques de l'Ingénieur*.
- (8) Richardson, M.; Gaume, R. Transparent Ceramics for Lasers - A Game-Changer. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2012**, *91* (4), 30–33.
- (9) Partridge, G. Inorganic Materials .4. Transparent Ceramics and Glass-Ceramics. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (11), 553–556.
- (10) Won, R. View from...ASSP 2008 - Ceramic Future. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (4), 216–217.
- (11) Boccaccini, A.; Silva, D. Industrial Developments in the Field of Optically Transparent Inorganic Materials: A Survey of Recent Patents. *Recent Patents on Materials Science* **2008**, *1* (1), 56–73.
- (12) Chen, I. W.; Wang, X. H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth. *Nature* **2000**, *404* (6774), 168–171.
- (13) Ikesue, A.; Aung, Y. L. Ceramic Laser Materials. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (12), 721–727.
- (14) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Transparent Compact Ceramics: Inherent Physical Issues. *Opt. Mater.* **2009**, *31* (8), 1144–1150.
- (15) Messing, G. L.; Stevenson, A. J. Toward Pore-Free Ceramics. *Science* **2008**, *322* (5900), 383–384.
- (16) Wang, S. F.; Zhang, J.; Luo, D. W.; Gu, F.; Tang, D. Y.; Dong, Z. L.; Tan, G. E. B.; Que, W. X.; Zhang, T. S.; Li, S.; et al. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications. *Progress in Solid State Chemistry* **2013**, *41* (1–2), 20–54.
- (17) Sarthou, J.; Aballéa, P.; Patriarche, G.; Serier-Brault, H.; Suganuma, A.; Gredin, P.; Mortier, M. Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF₂ Optical Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (6), 1992–2000.
- (18) Michel Mortier; Gredin P.; Aballea P.; Suganuma A. Transparent Metal Fluoride Ceramic, European Patent, 2014.
- (19) Veron, E.; Garaga, M. N.; Pelloquin, D.; Cadars, S.; Suchomel, M.; Suard, E.; Massiot, D.; Montouillout, V.; Matzen, G.; Allix, M. Synthesis and Structure Determination of CaSi₁/3B₂/3O₈/3: A New Calcium Borosilicate. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4250–4258.
- (20) Allix, M.; Alahrache, S.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Porcher, F.; Cardinal, T.; Matzen, G. Highly Transparent BaAl₄O₇ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (41), 5570–5575.
- (21) Alahrache, S. Aluminate Transparent Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics. *International patent, WO2013079707* **2013**.
- (22) Alahrache, S.; Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Meneses, D. D. S.; Becerro, A. I.; Ocana, M.; Moretti, F.; Patton, G.; Dujardin, C.; et al. Perfectly Transparent Sr₃Al₂O₆ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization. *Chem. Mat.* **2013**, *25* (20), 4017–4024.

-
- (23) Bertrand, A.; Carreaud, J.; Chenu, S.; Allix, M.; Véron, E.; Duclère, J.-R.; Launay, Y.; Hayakawa, T.; Genevois, C.; Brisset, F.; et al. Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications. *Advanced Optical Materials* **2016**.
- (24) Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Genevois, C.; Porcher, F.; Matzen, G.; Massiot, D.; Allix, M. Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (2), 508–514.

Chapitre I : Vers de nouvelles céramiques transparentes

Les céramiques polycristallines transparentes constituent une classe émergente de matériaux photoniques qui concurrence la technologie monocristal pour des applications optiques. Ces nouveaux matériaux offrent de nombreux avantages, notamment de mise en forme et de production à grande échelle, et ils acceptent des taux de dopage en ions actifs plus élevés que les monocristaux, permettant d'atteindre voire de surpasser leurs performances optiques.¹ Pour obtenir de telles céramiques, il est important de comprendre précisément les facteurs qui influent sur la transparence, afin de sélectionner avec soin les matériaux et méthodes d'élaboration les plus adaptés.

Ce premier chapitre a pour objectif d'exposer les problématiques liées à l'élaboration de ces céramiques en listant les principaux facteurs limitant la transparence et les meilleures méthodes actuellement utilisées pour faire face à ces difficultés et obtenir des matériaux transparents.

1.1. Les milieux transparents

Un matériau apparaît transparent lorsqu'il présente une large fenêtre de transmission continue ou non dans le domaine visible. Cette fenêtre est délimitée par deux bornes qui sont liées pour les courtes longueurs d'onde à l'énergie de coupure ou *bandgap* optique et aux grandes longueurs d'onde à l'absorption multiphonon.

Aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire aux hautes énergies, pour qu'un photon traverse un milieu sans être absorbé, ce dernier doit avoir une énergie inférieure à celle nécessaire pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.² Selon la relation de Planck, l'énergie d'un photon est égal à $E = hc/\lambda$ (avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde), soit $E_g(eV) = \frac{1241,25}{\lambda(nm)}$. Un matériau est donc transparent dans le visible, c'est-à-dire pour une longueur d'onde supérieure à 400 nm, lorsque la largeur de sa bande interdite correspond à une énergie supérieure à celle d'un photon de 400 nm, soit 3,1 eV. Ainsi, lorsque la bande interdite (*bandgap*) est suffisamment importante, le matériau est transparent, ce qui limite les matériaux transparents aux systèmes isolants et à quelques semi-conducteurs (tels que les TCO *transparent conductive oxide*). Pour ces derniers, un dopage (de type p ou n) est nécessaire afin de conserver un *bandgap* optique large ($\geq 3,1$ eV) mais qui introduit des niveaux d'énergie proche de la bande de conduction et/ou de valence, autorisant la conductivité électronique.³

La frontière supérieure du domaine de transparence est liée quant à elle à l'absorption multiphonon qui est l'absorption du rayonnement par les vibrations des liaisons chimiques du matériau ainsi que par leurs harmoniques.⁴ La longueur d'onde d'absorption d'une liaison est déterminée par la formule $\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$, avec μ la masse réduite des deux atomes impliqués dans la liaison ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$) et k une constante liée à la force de la liaison. La frontière d'absorption multiphonon est de ce fait déplacée vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la masse des éléments constitutifs de la liaison sous réserve d'une faible variation de la force de liaison. Cela explique que les chalcogénures ($m_{Se} = 79$ et $m_{Te} = 128 \text{ g.mol}^{-1}$) soient transparents jusque dans l'infrarouge moyen, tandis que les oxydes ou fluorures ($m_O = 16$ et $m_F = 19 \text{ g.mol}^{-1}$) ne sont transparents que jusque dans le proche infrarouge (NIR : *Near Infra Red*). Les chalcogénures présentent par contre un *bandgap* moins important, ce qui les rend généralement opaques dans le domaine visible. La Figure I.1 présente les domaines de transparence de différentes familles de verre.

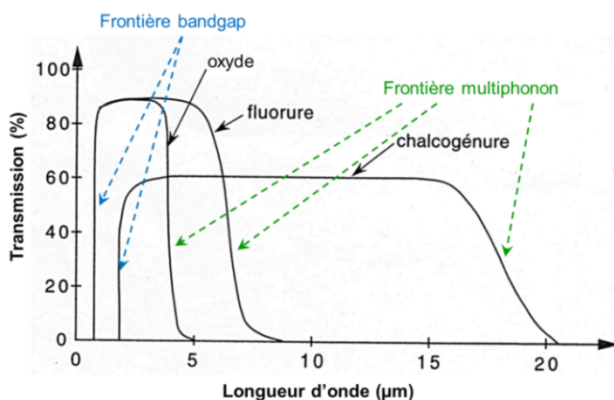


Figure I.1 : Courbes de transmission de différentes familles de verres.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons principalement à la transparence dans le domaine visible de céramiques oxydes. Les verres et céramiques d'oxydes sont des matériaux avec un *bandgap* important et une absorption multiphonon pour des longueurs d'onde relativement élevées (proche IR). Les photons de la lumière visible ne sont donc absorbés ni par les électrons, ni par les vibrations du réseau, rendant ainsi ces matériaux transparents dans le domaine visible.

La transmittance maximale que peut atteindre un tel matériau est également dépendante de la capacité du milieu à ne pas réfléchir la lumière

à sa surface, c'est-à-dire à laisser pénétrer et à ressortir la lumière.⁵ La réflexion sur une surface R est directement liée à l'indice de réfraction n par la relation $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ dans le cas d'un rayonnement incident perpendiculaire au matériau. Les pertes totales R_s dues à la réflexion sur les deux faces et aux réflexions multiples à l'intérieur du matériau sont reliées par : $R_s = \frac{2R}{1+R}$.

La transmittance maximale T_{max} est alors donnée par $T_{max} = 1 - R_s$ ou plus simplement $T_{max} = \frac{2n}{n^2+1}$ d'où une transmittance élevée pour un faible indice de réfraction. Cette transmittance maximale ne pourra être atteinte que pour un matériau sans défauts, c'est-à-dire lorsqu'il ne présente aucun phénomène d'absorption ou de diffusion de la lumière. De plus, l'indice de réfraction d'un milieu varie avec la longueur d'onde incidente, ce qui contribue à modifier la valeur de la transmittance maximale du matériau.

Enfin, la transparence est liée à l'épaisseur de l'échantillon t par la relation $= T_{max}e^{-\beta t}$, où β est un coefficient de perte au sein du milieu. Ces pertes sont dues aux phénomènes de diffusion et ou absorption de la lumière. Les bandes d'absorption sont propres à l'existence de transitions électroniques dans le matériau. Les matériaux seront donc sélectionnés avec soin pour éviter la présence de telles transitions dans le domaine visible. Pour une épaisseur et un indice de réfraction donnés, l'amélioration de la transparence nécessitera de minimiser le coefficient de perte en limitant la diffusion de la lumière.

Pour résumer, un matériau transparent doit donc comporter :

- un *bandgap* important afin d'être transparent aux petites longueurs d'onde,
- une faible énergie de phonon permettant de conserver la transparence aux grandes longueurs d'ondes,
- un indice de réfraction faible pour limiter la réflexion de la lumière à sa surface. Cette réflexion peut cependant être contrée par le dépôt sur la surface de couches antireflets,^{6,7} d'autant plus que de nombreuses applications optiques nécessitent un indice de réfraction important,
- un coefficient de perte minimisé correspondant à une faible diffusion de la lumière par le milieu, ainsi qu'une absence de bandes d'absorption dans le domaine visible.

Les trois premières caractéristiques ainsi que les bandes d'absorption dues aux transitions électroniques sont intrinsèques à chaque matériau et les compositions devront donc être sélectionnées en tenant compte de celles-

ci. La diffusion de la lumière est liée quant à elle au procédé de fabrication et pourra donc être limitée en déterminant le procédé de synthèse et les conditions opératoires les plus appropriés à chaque matériau.

I.2. Céramiques polycristallines et transparence

La transparence est une propriété très recherchée dans les matériaux, que ce soit pour un critère purement esthétique ou plus généralement pour des applications optiques (lentilles, écrans, fenêtres,...) et/ou photonique (milieux amplificateur laser, scintillateurs,...). Les matériaux présentant habituellement un certain degré de transparence sont le plus souvent des milieux désordonnés tels que les verres ou certains polymères. En effet, dans ces deux cas, le matériau a un coefficient de perte (β) très faible en raison de l'homogénéité de la composition et de l'absence de centres diffusants tels que les pores, les phases secondaires, les joints de grains ou les défauts cristallins (dislocations, macles,...).

Les céramiques ont des propriétés intrinsèques très intéressantes⁸ dans des domaines variés : optique (luminescence, phosphorescence, scintillation,...)⁹, transport de charges (conductivité électronique,¹⁰ ionique,¹¹ supraconductivité,¹² ou au contraire un caractère isolant,¹³...), mécanique (dureté,¹⁴ résistance à l'usure,¹⁵...), résistance chimique (tenue à la corrosion,¹⁶...), résistance thermique (matériaux réfractaires,^{17,18} barrière thermique,¹⁹...).

Il apparaît ainsi particulièrement intéressant de développer des céramiques polycristallines transparentes qui associent les propriétés spécifiques des céramiques et les avantages d'un milieu transparent.²⁰⁻²² De nombreuses applications peuvent découler de ces céramiques transparentes. Citons dans un premier temps les applications nécessitant de bonnes propriétés thermiques et/ou mécaniques, en particulier les armures transparentes²³⁻²⁵ (hublots réfractaires pour fours hautes températures, fenêtres blindées, protections pour des optiques, écrans incassables,...). Avec l'essor des matériaux pour l'optique/photonique, les céramiques transparentes se sont fortement développées dans ce second domaine^{26,27} (lentilles, milieux amplificateurs lasers, scintillateurs,...).

I.3. Diffusion de la lumière dans une céramique

Une céramique polycristalline est classiquement constituée d'un assemblage de cristallites de tailles, formes et compositions variées. Cet assemblage comporte également de nombreux défauts tels que pores et joints de grains.

Une céramique traditionnelle n'est donc pas transparente en raison de ces défauts qui constituent autant de centres diffusants au sein de sa structure.

La suppression des centres diffusants dans une céramique (Figure I.2) est un véritable défi car leur présence, même en faible quantité, est suffisante pour que le milieu ne soit pas transparent.^{5,24,25} Ces centres diffusent la lumière en raison d'un changement brutal de l'indice de réfraction.

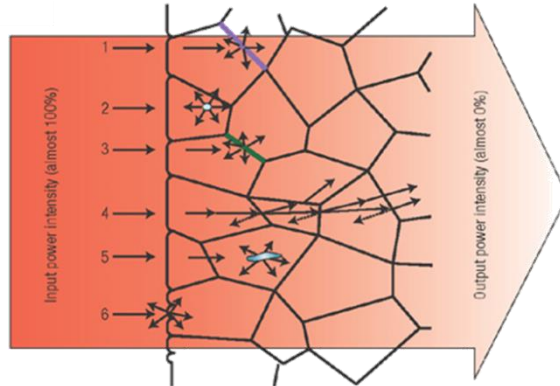


Figure I.2 : Schéma des principaux centres de diffusion dans une céramique polycristalline transparente. Diffusion de la lumière due aux : (1) joints de grains, (2) porosités, (3) et (5) phases secondaires, (4) double réfraction, (6) rugosité de surface. (figure d'après Ikesue²⁷)

La principale source de diffusion de la lumière dans une céramique polycristalline, et certainement la plus difficile à supprimer, est la porosité résiduelle. Le rayonnement incident est fortement diffusé lors du passage d'un grain de la céramique à un pore. Il est admis qu'une porosité supérieure à 0,1 % est suffisante pour rendre une céramique opaque.^{5,28}

Un deuxième critère important pour la transparence est l'obtention d'une céramique ne présentant qu'une seule phase,^{20,29} là encore afin d'éviter la diffusion de la lumière suite à un changement d'indice de réfraction lors du passage du rayonnement d'une phase à une autre. Une attention toute particulière sera donc portée sur la pureté des précurseurs ainsi que sur la qualité des joints de grains. Il est en effet courant qu'une phase secondaire vienne cristalliser au niveau des joints de grains diffusant alors la lumière.

La structure cristalline doit également être faiblement anisotrope pour éviter tout changement d'indice de réfraction entre deux grains ayant des orientations cristallographiques différentes. Ainsi un matériau de structure cristalline cubique ou tout du moins ayant une très faible biréfringence (matériau quasi isotrope) sera plus facilement transparent.³⁰

La qualité de l'état de surface est aussi à considérer. Une étape de polissage peut cependant permettre de s'affranchir de la rugosité de surface.

Un dernier paramètre important est la taille des grains de la céramique. Plusieurs théories existent,³⁰ leur pertinence variant selon le type de système (taille de grain / longueur d'onde) considéré. La théorie utilisée lorsque la taille des grains est très petite devant la longueur d'onde incidente est la théorie de Rayleigh.³¹ Cette théorie prédit que plus la taille des grains est petite, plus la diffusion de la lumière sera faible, selon la relation: $I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2R} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^2$ avec θ l'angle de diffusion, R la distance entre deux particules, d le diamètre des grains et n l'indice de réfraction du milieu.

Le modèle de la diffusion de Mie³² est un modèle général dont découle la théorie de Rayleigh (Figure I.3). Ce modèle indique que plus le grain devient grand, moins la lumière sera diffusée. Ce modèle est assez compliqué à mettre en œuvre et surtout s'applique à des grains sphériques, ce qui est rarement le cas dans les céramiques.

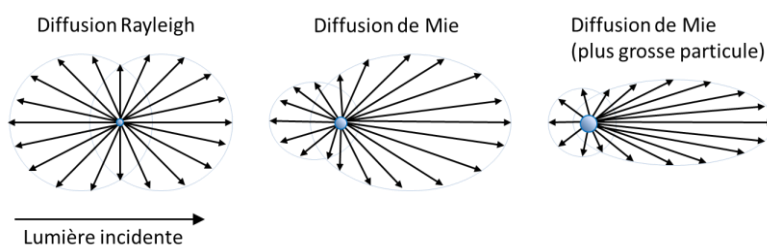


Figure I.3 : Intensité de diffusion de la lumière selon les théories de Mie et Rayleigh.³³

Au-delà, pour des tailles de grains encore plus importantes, ce sont les règles de l'optique géométrique qui prévalent, avec des phénomènes de réflexion spéculaire et de diffraction de la lumière décrit principalement par la loi de Snell-Descartes: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ (Figure I.4).³⁴ Dans ce cas, chaque interface diffracte le rayonnement, ce qui pousse à limiter le nombre de joints de grains en augmentant la taille de chaque cristallite pour diminuer la diffusion.

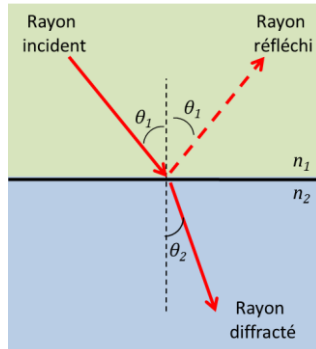


Figure I.4 : Représentation de la loi de Snell-Descartes. Au niveau de l'interface, le faisceau incident arrive avec un angle θ_1 par rapport à la normale à la surface. Ce faisceau est soit réfléchi selon un même angle θ_1 (réflexion spéculaire) soit diffracté selon un angle θ_2 .

Pour résumer, concernant la taille des grains (Figure I.5), un grain diffuse faiblement le rayonnement incident lorsqu'il est soit très petit (diffusion Rayleigh), soit très grand par rapport à la longueur d'onde (loi de l'optique géométrique). Cela implique que le phénomène de diffusion est le plus important lorsque la taille du grain est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement incident.

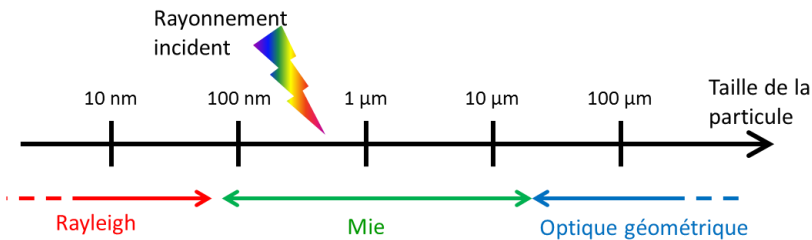


Figure I.5 : Mode de diffusion de la lumière (visible) en fonction de la taille des particules.

La transparence est une grandeur facilement quantifiable, néanmoins la qualification de la transparence est beaucoup plus subjective. De nombreux auteurs considèrent un matériau comme transparent lorsqu'il est possible de lire un texte au travers.^{5,29,35} D'autres auteurs ont quant à eux une définition bien plus stricte puisqu'ils proposent de réserver le qualificatif "transparent" aux céramiques qui présentent au minimum 95 % de leur transmittance théorique (cette valeur limite étant requise pour des céramiques utilisées dans les lasers).^{14,36} Les céramiques ayant une transparence inférieures à 95 % sont alors considérées comme translucides. Dans les études qui vont suivre, nous nous sommes intéressés à des

matériaux non isotropes, de ce fait leur transmittance est limitée dans le domaine visible. Ainsi par la suite, nous qualifierons les céramiques de transparentes dès qu'il sera possible de lire un texte à travers la céramique posée sur la feuille.

I.4. Les matériaux transparents à base d'oxydes

I.4.1. Les verres

Le matériau transparent le plus simple à obtenir est très certainement le verre.^{8,37,38} Celui-ci est généralement élaboré en figeant le désordre structural d'un liquide, c'est-à-dire en refroidissant brusquement le mélange en fusion. Cela conduit à un état métastable de la matière. La transparence est obtenue grâce à l'absence de centres de diffusion de la lumière résultant d'un milieu isotrope et homogène en composition, ne présentant ni porosités, ni barrières physiques telles que des joints de grains.

Les procédés de fabrication du verre, découverts il y a déjà plusieurs milliers d'années, sont aujourd'hui bien établis. Il est possible d'obtenir des verres facilement, pour un faible coût, avec des mises en forme variées.³⁹ Cependant, du fait de leurs caractéristiques structurales, les verres ont de faibles propriétés mécaniques: faible ténacité liée à une propagation aisée des fissures et absence de plasticité.

Pour des applications en optique active, le verre présente de larges bandes d'émission dues à une multitude d'environnements possibles pour les éléments dopants.⁴⁰ Les bandes d'émission des verres présentent cependant une intensité plus faible que celles des céramiques car la symétrie autour de l'ion actif est mal définie. Ce phénomène peut être partiellement compensé en incorporant une quantité importante d'éléments dopants dans le verre (jusqu'à une dizaine de pourcents). Néanmoins, l'obtention de propriétés optiques plus performantes (bandes d'émission fines et intenses) nécessite de privilégier une structure ordonnée.

I.4.2. Les monocristaux

À la vue des différentes théories de diffusion de la lumière présentées ci-dessus, le moyen le plus simple pour obtenir la transparence tout en ayant de bonnes propriétés optiques (bandes d'émission fines et intenses) est de choisir un milieu cristallin tout en évitant la présence d'interfaces dans le milieu et donc d'élaborer des monocristaux. Ce procédé permet de ne faire croître qu'un seul grain, ce qui évite tout problème de diffusion de la lumière par les défauts décrits précédemment (Figure I.6). De plus,

l'élaboration d'un cristal unique permet d'obtenir des matériaux transparents y compris dans le cas de symétries non isotropes (monocristal de saphir de symétrie hexagonale par exemple⁴¹). Grâce à son ordre quasi parfait, le monocristal présente d'excellentes propriétés optiques.⁴²⁻⁴⁴ Il pourrait être la solution ultime pour toutes les applications optiques nécessitant des milieux transparents, mais les difficultés liées à sa synthèse (conditions opératoires, coût, mise en forme) ainsi que le faible taux de dopage possible en ion actif (quelques pourcents, généralement entre 0,5 et 2 %) poussent à chercher de nouveaux procédés d'élaboration pour obtenir des matériaux transparents à moindre coût.^{27,45}



Figure 1.6 : Monocristal de YAG: $Y_3Al_5O_{12}$ obtenu par la méthode de Czochralski selon la direction [111]. Le tirage est effectué avec une vitesse de 2 à 4 mm par heure, 3 jours de tirage sont nécessaires pour obtenir un monocristal de 240 mm de long avec un diamètre de 80 mm.⁴⁴

1.4.3. Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux composites élaborés par cristallisation du verre. Elles sont composées de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse, ce qui offre des combinaisons de propriétés spécifiques en couplant celles intrinsèques aux céramiques d'une part et aux verres d'autre part.⁴⁶⁻⁴⁹ De plus, l'élaboration et la mise en forme de ces matériaux sont facilitées grâce au passage par l'état vitreux ce qui évite la formation de porosités. Le contrôle de la microstructure est toutefois primordial pour atteindre les propriétés voulues.

Les verres sont des matériaux métastables qui ont tendance à cristalliser puisque leur énergie interne est supérieure à celle du cristal. A température ambiante le temps nécessaire pour qu'un verre cristallise est infiniment grand, mais en élevant la température la vitesse de cristallisation peut être fortement augmentée.

Le mécanisme de cristallisation d'un verre est classiquement divisé en deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline. La nucléation (homogène ou hétérogène) conduit à la formation de germes initiaux, elle est induite par un traitement thermique légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse du verre (Figure I.7). La nucléation homogène est un processus interne qui s'effectue aléatoirement et de façon spontanée au cœur de l'échantillon. Elle va conduire à une cristallisation en volume du verre, favorisant une répartition homogène des cristaux dans la matrice vitreuse et permettant de contrôler finement la croissance cristalline tant que les étapes de nucléation et de croissance peuvent être séparées. La nucléation hétérogène est malheureusement le phénomène prépondérant. Elle est initiée par une surface ou une hétérogénéité (impureté, interface,...) provoquant une cristallisation inhomogène du verre.

La seconde étape de la cristallisation est la croissance cristalline qui intervient une fois qu'un germe s'est formé.^{46,50} Les germes vont alors croître jusqu'à la taille de cristaux désirée grâce à ce second traitement thermique, réalisé à une température supérieure favorisant la croissance cristalline (Figure I.7). Ce phénomène est alors régi par la vitesse de diffusion des espèces au sein du verre, ce qui conditionne la vitesse de croissance des cristaux. Même si les étapes de nucléation et de croissance cristalline sont deux processus bien distincts, il est courant qu'elles se recouvrent, entraînant un procédé en une seule étape où la nucléation et la croissance s'effectuent simultanément.

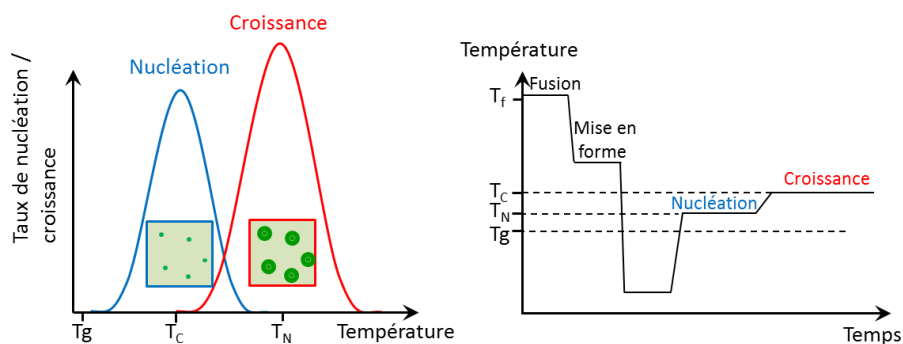


Figure I.7 : A gauche, courbes des vitesses de nucléation et de croissance cristalline en fonction de la température, les deux étapes présentent peu de recouvrement. A droite, procédé traditionnel d'élaboration des vitrocéramiques en séparant les étapes de nucléation et de croissance cristalline.

Ce n'est que dans les années 50 que D. Stookey a découvert que l'ajout d'agents favorisant la nucléation (tels que TiO_2 , ZrO_2 , ou des particules

métalliques Ag, Cu, Pt) permettait de cristalliser un verre en volume grâce à une nucléation hétérogène contrôlée.⁵¹ Ces "agents nucléants" ont entraîné le développement rapide de vitrocéramiques commerciales grâce à la maîtrise de la microstructure par le contrôle de la taille et du nombre de cristaux dans la matrice vitreuse. Les vitrocéramiques présentent des avantages de mise en forme (proche de celle du verre), ce qui permet de les produire à grande échelle et sous des formes variées pour de faibles coûts de fabrication. Des vitrocéramiques, alliant transparence, faible coefficient de dilatation thermique (les cristaux ayant alors un coefficient de dilatation négatif) et résistance à des températures de plusieurs centaines de degrés, ont ainsi été produites à grande échelle pour de nombreuses applications telles que les miroirs de télescopes ou plaques et récipients de cuisson.

Lorsque la taille des cristaux est suffisamment petite ($< 70 \text{ nm}$)⁵² et/ou quand les indices de réfraction du cristal et du verre sont très proches,⁴⁸ la vitrocéramique peut atteindre une transparence quasi parfaite (Figure I.8). De plus, la cristallisation se produit à relativement basse température par rapport à une synthèse par voie solide, ce qui limite la diffusion des atomes dans le matériau et conduit à la cristallisation de phases métastables qui ne peuvent être obtenues que par ce procédé.⁵³ Celui-ci présente donc plusieurs avantages, mais en raison d'une cristallisation qui reste partielle (en général 30 à 70 % de phase cristalline) et d'un faible degré de cristallinité, les vitrocéramiques atteignent difficilement les qualités optiques requises pour des applications photoniques, même si quelques effets lasers,⁵⁴ d'optiques non linéaires⁵⁵ ou encore de scintillations⁵⁶ sont rapportés.

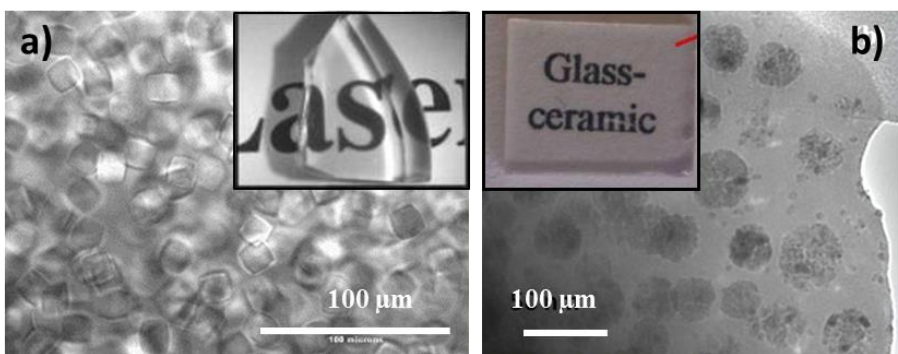


Figure I.8 : a) Vitrocéramique de $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$. Un indice de réfraction similaire pour les cristaux et la phase vitreuse permet d'obtenir une vitrocéramique transparente⁴⁸ comme présentée en insert de la micrographie. b) Vitrocéramique de $\text{GeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ obtenue par décomposition spinodale du verre. Seules les sphères riches en gallium cristallisent limitant la croissance des cristaux à un diamètre d'environ $50 \mu\text{m}$, évitant une trop forte diffusion de la lumière.⁵⁷

I.4.4. Les céramiques polycristallines

I.4.4.a. Elaboration par frittage

Depuis quelques décennies, et face aux coûts de synthèse parfois prohibitifs des monocristaux, des céramiques polycristallines transparentes sont développées.^{21,26,58,59} Leur élaboration est basée sur des techniques de frittage poussé (sous fortes pression et température).²⁰ Le principe consiste à appliquer un traitement thermique et une forte pression, afin de compacter les poudres précurseurs, ou directement la poudre du composé désiré, pour supprimer au maximum la porosité. Ces techniques s'appliquent principalement à des composés de structure cubique (dans le but d'éviter la diffusion de la lumière) tels que les grenats^{60,61} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), spinelles²⁵ (MgAl_2O_4), sesquioxides^{62,63} ($(\text{Lu}/\text{Y})_2\text{O}_3$), pyrochlore ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)⁶⁴ ou encore la zircone stabilisée avec Y_2O_3 (YSZ)^{28,65}. Quelques autres structures non isotropes sont rapportées, avec des céramiques transparentes d' Al_2O_3 hexagonale^{5,66} pour lesquelles la transparence est obtenue en contrôlant la taille des grains (nanométrique) et la densité de la céramique pour limiter au mieux la diffusion de la lumière.

Afin d'atteindre des taux de porosité inférieurs à quelques ppm, requis pour l'obtention d'une céramique transparente, il est nécessaire d'utiliser des techniques de frittage avancées.^{20,67} Parmi les plus courantes, on peut citer :

- Le frittage sous pression à chaud : HP (*Hot Pressure sintering*).⁶⁸ Cette méthode combine les actions de la pression et de la température pour augmenter la densification du matériau et obtenir une céramique transparente.
- Le pressage isostatique à chaud : HIP (*Hot Isostatic Pressing*)^{69,70} est une version améliorée du HP. Un gaz permet d'appliquer la pression simultanément sur toutes les surfaces du matériau, contrairement au HP qui n'applique qu'une pression uniaxiale.
- Le frittage flash : SPS (*Spark Plasma Sintering*).^{71,72} Le chauffage n'est dans ce cas pas amené au moyen de résistances, mais il est obtenu par le passage d'un courant intense à travers le moule. Cette technique permet de chauffer uniformément la poudre en évitant les gradients de température et d'atteindre des vitesses de frittage bien plus élevées, ce qui diminue considérablement le temps de réaction et la taille des grains de la céramique. Cependant, des problèmes de pollution limitent la transparence de la céramique finale, avec principalement la diffusion du carbone provenant du moule en graphite.

- Le frittage sous vide⁷³ permet de supprimer un maximum de pores en retirant le gaz présent, mais il est généralement suivi d'une deuxième étape de frittage à chaud pour densifier au mieux la microstructure.
- Enfin le frittage par micro-ondes⁷⁴ permet comme avec le frittage SPS de diminuer la température et la durée de frittage, mais seuls les matériaux sensibles à ces ondes pourront être utilisés.

Ces techniques de frittage permettent d'obtenir des céramiques avec des transparences remarquables et des dimensions importantes (Figure I.9). Cependant les équipements nécessaires pour la production de telles céramiques sont conséquents et onéreux. De nouvelles méthodes d'élaboration de céramiques transparentes apparaissent avec des méthodes de mise en forme du cru (*green body*) par voie humide avec des céramiques de Yb:CaF₂.^{75,76}

Afin de limiter la diffusion de la lumière, le choix des précurseurs est primordial. En effet leur pureté, taille (nanométrique) et distribution granulométrique ont d'importantes conséquences sur la transparence de la céramique résultante.⁷⁷⁻⁷⁹ Enfin, les paramètres de frittage (durée, température, pression, atmosphère) doivent être finement contrôlés afin d'atteindre une densification élevée et ainsi parvenir à de hauts niveaux de transparence par frittage.^{80,81}

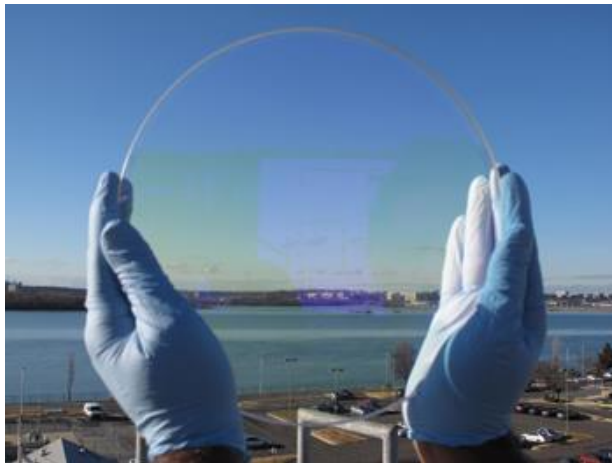


Figure I.9 : Céramique transparente de MgAl₂O₄ obtenue par frittage isostatique à chaud, la dernière étape de densification consiste en un chauffage entre 1 300 et 1 800 °C durant 5 h sous une pression de 200 MPa.⁸²

I.4.4.b. Elaboration par cristallisation complète d'un verre

➤ Premières céramiques transparentes obtenues par cristallisation complète du verre : BaAl_4O_7

En s'inspirant de la voie vitrocéramique, le CEMHTI a développé une méthode de synthèse originale pour élaborer des céramiques transparentes: la cristallisation congruente et complète d'un verre. Lors de sa thèse sur la cristallisation de verres d'aluminates,⁸³ Salaheddine Alahraché a montré pour la première fois qu'un verre pouvait cristalliser entièrement en une céramique transparente avec la découverte de la phase cristalline BaAl_4O_7 .^{84,85}

Dans le système $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, il est effectivement possible de synthétiser le verre de composition molaire 33,33 $\text{BaO} - 66,67 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Ce mélange fond à une température d'environ 2 100 °C et forme un verre après une trempe très rapide, nécessaire pour figer la structure vitreuse. Une analyse thermique du verre met alors en évidence deux pics exothermiques (Figure I.10) correspondant respectivement à la cristallisation du polymorphe basse température ($\alpha\text{-BaAl}_4\text{O}_7$) à 975 °C, puis de sa transformation en polymorphe haute température ($\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$) vers 1 110 °C. Les deux polymorphes de symétrie orthorhombique n'avaient jamais été rapportés auparavant, notamment en raison de l'impossibilité de les synthétiser par voie solide. La phase BaAl_4O_7 est en effet métastable et sa température de décomposition se situe autour de 1 300 °C.

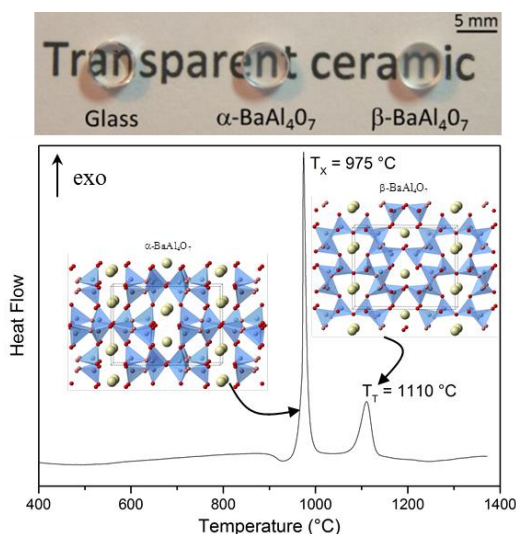


Figure I.10 : Haut: photographie du verre et des deux céramiques de BaAl_4O_7 . Bas : Analyse thermique du verre, les structures orthorhombiques des deux polymorphes sont représentées.

Dans cette étude, le résultat le plus surprenant est certainement que les deux polymorphes forment des céramiques polycristallines qui présentent de la transparence dans le visible jusqu'au proche infrarouge (Figure I.11) et ce malgré une structure non isotrope et des tailles de cristallites micrométriques. En effet, hormis quelques exemples de céramiques polycristallines non cubiques relevés dans la littérature mais dont les cristaux sont nanométriques,^{5,66} il est extrêmement rare d'obtenir de la transparence lorsque la structure est biréfringente. L'avantage principal de la cristallisation complète du verre est révélé par l'étude de la microstructure, grâce au passage par l'état vitreux aucune porosité n'est présente ce qui permet d'augmenter considérablement la transparence de la céramique.

La transparence de BaAl_4O_7 peut également s'expliquer en partie grâce à la faible biréfringence de sa structure. Malgré la symétrie orthorhombique des deux polymorphes, leur biréfringence est de l'ordre de 0,01, ce qui évite une forte diffusion de la lumière lors du passage du rayonnement à travers différentes orientations des cristallites, mais explique la faible diffusion observées entre les courbes de transmittance du verre et des céramiques (Figure I.11).

Il est également important que le verre et la céramique aient des densités similaires afin que des contraintes puis des fissures n'apparaissent pas durant la cristallisation. Ce qui est bien le cas de ce matériau dont les différentes valeurs de densité à considérer restent relativement proches ($d_{\text{verre}} = 3,70$, $d_{\alpha\text{-BaAl}_4\text{O}_7} = 3,71$ et $d_{\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7} = 3,64$).

Des observations plus fines de la microstructure au niveau des joints de grains montrent des interfaces très fines où aucune phase secondaire ne vient cristalliser. Cela est possible uniquement lorsque le verre cristallise de façon congruente, c'est-à-dire que le verre et les cristaux présentent exactement la même composition. C'est d'ailleurs le point le plus contraignant de la synthèse de céramiques transparentes par cristallisation du verre puisque cela impose de n'ajouter aucun additif qui pourrait favoriser l'élaboration du verre. Ces additifs permettraient d'abaisser la température de fusion et la vitesse de trempe mais malheureusement viendraient limiter la transparence finale de la céramique suite à la présence de phases secondaires. Le nombre de compositions potentielles en est ainsi considérablement réduit puisque seules les compositions susceptibles de former un verre pourront être utilisées.

Cette méthode innovante de synthèse de céramique est une véritable rupture technologique. Elle permet d'élaborer de nouveaux matériaux

présentant de la transparence, et ce malgré des symétries non nécessairement cubiques et des tailles de grain micrométriques dans le cas présenté.

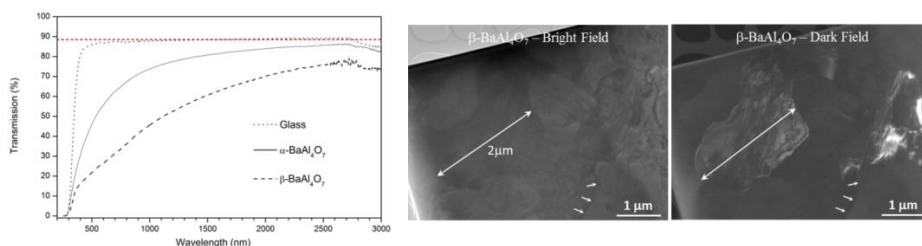


Figure 1.11 : Gauche : courbes de transmittance du verre et des deux polymorphes de BaAl_4O_7 . Droite : observations au MET de la microstructure de BaAl_4O_7 en modes champ clair et champ sombre.

Dans le cas de la céramique de BaAl_4O_7 , lorsque la phase haute température (β) est dopée avec de l'euporium, elle émet de la lumière bleue après excitation par des rayonnements UV ou ionisants (γ ou X). La scintillation de $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$, c'est-à-dire la propriété d'émettre de la lumière sous rayonnement ionisant, a été étudiée dans le cadre de la thèse de Gaël Patton (ILM, Lyon).^{86,87} La phase $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7\text{:Eu}$ montre un comportement de scintillation remarquable qui peut être comparé à celui des meilleurs matériaux scintillateurs commerciaux tels que le monocristal d'iodure de césium dopé au thallium (CsI:TI). En effet, le rendement de scintillation de $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7\text{:Eu}$ est seulement de 30 % inférieur à celui du CsI:TI , mais il est compensé par un déclin ne présentant pas ou peu de composante lente ainsi que par un niveau de rémanence un ordre de grandeur inférieur, ce qui améliore grandement le temps de réponse comparé au CsI:TI . De plus, BaAl_4O_7 présente une meilleure stabilité vis-à-vis de son environnement (non hygroscopique), par rapport au CsI:TI .

➤ Céramiques de structure cubique : $\text{Sr}_3(\text{Al/Ga})_2\text{O}_6$

Pour obtenir une céramique présentant un haut niveau de transparence dans le visible, l'utilisation de symétrie cubique est à privilégier. Les compositions $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ présentent une symétrie cubique et peuvent vitrifier grâce à la méthode de chauffage laser sous lévitation (décrite dans la partie expérimentale), ce qui en fait des candidates potentielles pour réaliser des céramiques transparentes par cristallisation du verre. Des traitements thermiques appropriés (5h à 840 °C et 2h30 à 750 °C respectivement) permettent de cristalliser entièrement les verres de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ en céramiques polycristallines hautement transparentes.⁸⁸ La transparence de ces céramiques est remarquable

puisqu'elle atteint 87 % pour $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (soit la transmittance maximale donnée par son indice de réfraction) dans le visible jusqu'au proche infrarouge (Figure I.12).

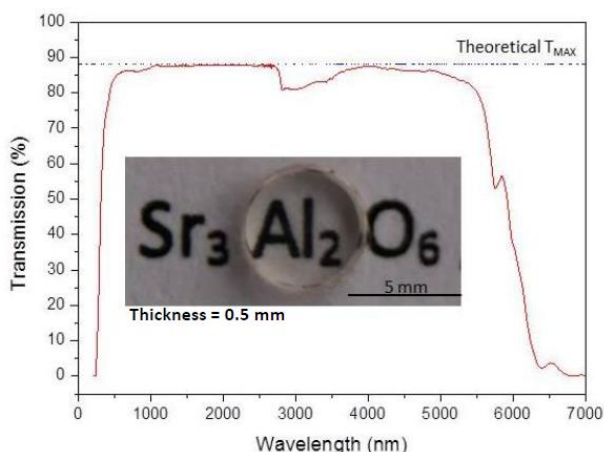


Figure I.12 : Courbe de transmittance et photographie de la céramique polycristalline de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, la ligne en pointillé correspond à la transmittance maximale qui peut être obtenue pour un indice de réfraction de 1,70.

➤ Céramiques à biréfringence modulable : $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$

La synthèse des compositions BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3(\text{Ga}/\text{Al})_2\text{O}_6$ a ouvert la voie vers développement de nouveaux matériaux transparents par cristallisation complète et congruente du verre. Cette méthode de synthèse simple et peu coûteuse pourra être développée au plan industriel si la composition est facilement vitrifiable. Or, pour ces trois premiers matériaux, l'absence d'éléments formateurs (du réseau vitreux) rend très difficile la vitrification du composé. La formation du verre nécessite des températures de fusion et des vitesses de trempe très élevées d'où l'utilisation d'un procédé de laboratoire (lévitateur aérodynamique couplé au chauffage laser) conduisant à des échantillons sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Afin de faciliter la formation du verre, des compositions riches en silice ont ensuite été étudiées, sur le joint entre SrAl_2O_4 et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec la mise en évidence d'une nouvelle solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ où $0 \leq x \leq 1$. Le verre peut être synthétisé d'autant plus facilement, sous forme d'une pièce de grande taille, qu'il contient une quantité importante de silice c'est-à-dire lorsque x prend une valeur comprise entre 0 et 0,4.

Kholoud Al Saghir a montré lors de sa thèse^{89,90} qu'il était possible d'obtenir une céramique polycristalline extrêmement transparente (jusqu'à 90% de transmittance, ce qui en fait, à notre connaissance, la céramique

polycristalline oxyde avec la transmittance la plus élevée rapportée à ce jour) sur des pièces de plusieurs centimètres de diamètre et ce malgré une symétrie hexagonale (Figure I.13). Ce résultat a été obtenu en partie grâce à une cristallisation orientée à partir de la surface, ce qui permet d'aligner les grains et ainsi d'éviter le changement d'orientation et donc d'indice de réfraction lorsque le rayon de lumière passe d'un grain à un autre, d'où une diffusion quasi nulle. Mais surtout, la transmittance peut être améliorée en modifiant le taux de substitution x . Elle devient maximale dans la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ pour $x = 0,2$. En effet, en augmentant le taux de substitution, un nouveau site strontium apparaît dans la structure afin de compenser la substitution $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, ce qui amène un désordre chimique au niveau des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . Des calculs menés par une approche DFT (théorie fonctionnelle de la densité) et basés sur le désordre des unités SiO_4 et AlO_4 observé en RMN (résonance magnétique nucléaire) montrent que dans ce cas, la biréfringence de la structure est inversement proportionnelle au taux de désordre. Ainsi lorsque le désordre chimique est important, la biréfringence diminue, ce qui améliore la transparence de la céramique de $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$.⁹⁰

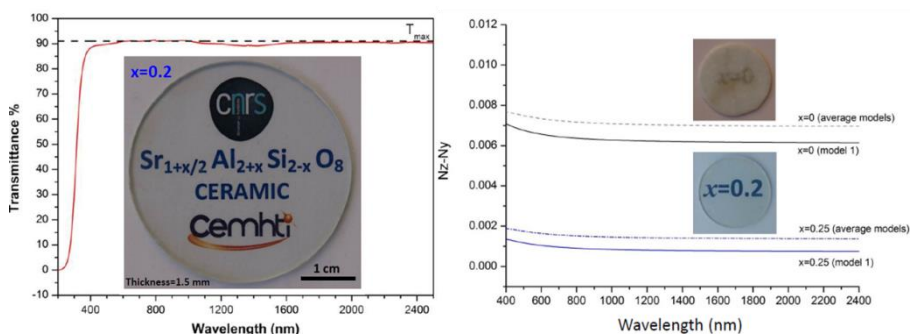


Figure I.13 : Gauche : Courbe de transmittance de la céramique $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ pour $x = 0,2$ et photographie de la céramique correspondante (5 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur). Droite : Différence entre les indices de réfraction suivant les axes y et z calculés par DFT pour deux céramiques ($x = 0$ et $x = 0,25$).

➤ Céramiques de tellurite : $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$

Récemment une équipe du laboratoire SPCTS de Limoges a mis au point une nouvelle céramique polycristalline transparente de tellurite (TNB: 75 TeO_2 - 12,5 Nb_2O_5 - 12,5 Bi_2O_3) par le procédé de cristallisation complète et congruente du verre.⁹¹ Là encore, la cristallisation du verre a mené à la découverte d'une nouvelle céramique: $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$, de symétrie cubique et qui présente une transmittance de 70 % de 500 à 5 500 nm, quasiment identique à celle de son verre parent. De façon remarquable, la très faible

diffusion de la lumière au sein de la céramique permet de lire un texte placé à 15 cm de la céramique (Figure I.14).

Bien que cette céramique soit un oxyde son *bandgap* est plus faible que celui des aluminates et aluminosilicates présentés plus haut, lui conférant une coloration jaune due à l'absorption des longueurs d'onde les plus courtes (en dessous de 500 nm). Cet inconvénient est compensé par une faible température de fusion (850 °C) suivie d'un refroidissement lent, ce qui permet d'élaborer des verres de grandes tailles et/ou ayant des formes variées (fibre par exemple). La cristallisation survient elle aussi à basse température (400 °C), cependant au-delà de 480 °C des transitions de phases se produisent, rendant la céramique opaque.

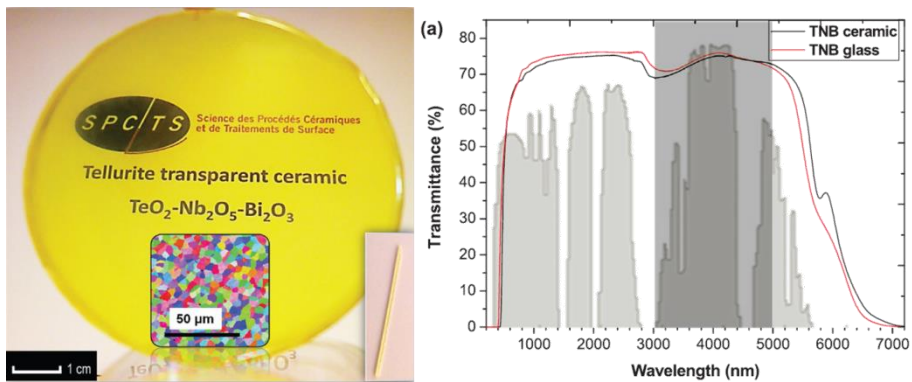


Figure I.14 : A gauche : Céramique polycristalline transparente de $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$ de 6 cm de diamètre. Le texte est placé à 15 cm derrière la céramique. Une cartographie MEB-EBSD est présentée montrant les domaines cristallins. En encart est insérée une photographie d'une fibre de cette céramique de diamètre 400 μm . A droite : Courbes de transmittance du verre (en rouge) et de la céramique (en noir).

Le procédé innovant de cristallisation complète à partir d'un verre est une méthode alternative et complémentaire aux différentes techniques présentées plus tôt dans ce chapitre pour le développement de céramiques transparentes. En effet, la cristallisation complète d'un verre pour synthétiser des céramiques transparentes ne s'adresse pas aux mêmes compositions que celles des céramiques élaborées par les techniques de frittage usuelles. Grâce aux précédents travaux entrepris sur le sujet, les facteurs clés qui gouvernent l'élaboration de céramiques transparentes par cristallisation complète du verre ont pu être établis.

Cette nouvelle approche des céramiques transparentes s'avérant très séduisante sur le plan scientifique (en particulier au niveau des études structurales) et très prometteuse au niveau des applications (matériaux

pour l'optique), une nouvelle thèse a été lancée pour résoudre certains problèmes encore en suspens et pour étudier de nouveaux domaines de compositions particulièrement adaptés pour les propriétés optiques. Dans le cadre de cette thèse, j'avais deux objectifs : dans un premier temps faciliter la synthèse du verre de BaAl_4O_7 dans le but d'augmenter la taille des échantillons, puis dans un second temps élaborer de nouvelles céramiques polycristallines transparentes à base de terres rares pour améliorer les propriétés optiques. Au cours de mes travaux, j'ai même eu l'opportunité d'élargir mon sujet de thèse à des céramiques transparentes conductrices ioniques.

Références

- (1) Shoji, I.; Kurimura, S.; Sato, Y.; Taira, T.; Ikesue, A.; Yoshida, K. Optical Properties and Laser Characteristics of Highly Nd³⁺-Doped Y₃Al₅O₁₂ Ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (7), 939–941.
- (2) Duffy, J. A. Ultraviolet Transparency of Glass: A Chemical Approach in Terms of Band Theory, Polarisability and Electronegativity. *Phys. Chem. Glasses* **2001**, 42 (3), 151–157.
- (3) Bergerot, L. Etude de L'élaboration D'oxyde Transparent Conducteur de Type-P En Couches Minces Pour Des Applications À L'électronique Transparente Ou Au Photovoltaïque, Université Grenoble Alpes, 2015.
- (4) Thomas, M.; Joseph, R.; Tropf, W. Infrared Transmission Properties of Sapphire, Spinel, Yttria, and Alon. *Appl. Optics* **1988**, 27 (2), 239–245.
- (5) Apetz, R.; van Bruggen, M. P. B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86 (3), 480–486.
- (6) Wilson, S. J.; Hutley, M. C. The Optical Properties of "Moth Eye" Antireflection Surfaces. *Optica Acta: International Journal of Optics* **1982**, 29 (7), 993–1009.
- (7) Gombert, A.; Glaubitt, W.; Rose, K.; Dreibholz, J.; Blasi, B.; Heinzel, A.; Sporn, D.; Doll, W.; Wittwer, V. Antireflective Transparent Covers for Solar Devices. *Sol. Energy* **2000**, 68 (4), 357–360.
- (8) Fantozzi, G.; Niepce, J.-C.; Bonnefont, G. *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*; Dunod, 2013.
- (9) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Berlin; New York, 1994.
- (10) Tschope, A.; Sommer, E.; Birringer, R. Grain Size-Dependent Electrical Conductivity of Polycrystalline Cerium Oxide I. Experiments. *Solid State Ion.* **2001**, 139 (3–4), 255–265.
- (11) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. Materials for Fuel-Cell Technologies. *Nature* **2001**, 414 (6861), 345–352.
- (12) Anderson, P. The Resonating Valence Bond State in La₂CuO₄ and Superconductivity. *Science* **1987**, 235 (4793), 1196–1198.
- (13) Adams, T. B.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Giant Barrier Layer Capacitance Effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics. *Adv. Mater.* **2002**, 14 (18), 1321–+.
- (14) Veprék, S. The Search for Novel, Superhard Materials. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17 (5), 2401–2420.
- (15) Haubner, R.; Wilhelm, M.; Weissenbacher, R.; Lux, B. Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications. In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*; Jansen, M., Ed.; Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2002; Vol. 102, pp 1–45.
- (16) Jacobson, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mat.* **2010**, 22 (3), 660–674.
- (17) Kingery, W. Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1955**, 38 (1), 3–15.
- (18) Aliprandi, G. *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*; Ed. Septima, 1996.
- (19) Cao, X. Q.; Vassen, R.; Stoeber, D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24 (1), 1–10.
- (20) Wang, S. F.; Zhang, J.; Luo, D. W.; Gu, F.; Tang, D. Y.; Dong, Z. L.; Tan, G. E. B.; Que, W. X.; Zhang, T. S.; Li, S.; et al. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications. *Progress in Solid State Chemistry* **2013**, 41 (1–2), 20–54.
- (21) Chen, S.; Wu, Y. New Opportunities for Transparent Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2013**, 92 (2), 32–37.
- (22) Orera, V. M.; Merino, R. I. Ceramics with Photonic and Optical Applications. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **2015**, 54 (1), 1–10.

- (23) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Advanced Spinel and Sub-Mu M Al(2)O(3) for Transparent Armour Applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29 (2), 275–281.
- (24) Chen, I. W.; Wang, X. H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth. *Nature* **2000**, 404 (6774), 168–171.
- (25) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Transparent Compact Ceramics: Inherent Physical Issues. *Opt. Mater.* **2009**, 31 (8), 1144–1150.
- (26) Won, R. View from...ASSP 2008 - Ceramic Future. *Nat. Photonics* **2008**, 2 (4), 216–217.
- (27) Ikesue, A.; Aung, Y. L. Ceramic Laser Materials. *Nat. Photonics* **2008**, 2 (12), 721–727.
- (28) Anselmi-Tamburini, U.; Woolman, J. N.; Munir, Z. A. Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (16), 3267–3273.
- (29) Ikesue, A.; Kinoshita, T.; Kamata, K.; Yoshida, K. Fabrication and Optical-Properties of High-Performance Polycrystalline Nd-Yag Ceramics for Solid-State Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78 (4), 1033–1040.
- (30) Klimke, J.; Trunec, M.; Krell, A. Transparent Tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, 94 (6), 1850–1858.
- (31) F.R.S, L. R. XXXIV. On the Transmission of Light through an Atmosphere Containing Small Particles in Suspension, and on the Origin of the Blue of the Sky. *Philosophical Magazine Series 5* **1899**, 47 (287), 375–384.
- (32) Mie, G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys.-Berlin* **1908**, 25 (3), 377–445.
- (33) Théorie de Mie. *Wikipédia*; 2016.
- (34) Henry, M. Optique Géométrique. Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale. August 10, 1981.
- (35) Peuchert, U.; Okano, Y.; Menke, Y.; Reichel, S.; Ikesue, A. Transparent Cubic-ZrO(2) Ceramics for Application as Optical Lenses. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29 (2), 283–291.
- (36) Kochawattana, S.; Stevenson, A.; Lee, S.-H.; Ramirez, M.; Gopalan, V.; Dumm, J.; Castillo, V. K.; Quarles, G. J.; Messing, G. L. Sintering and Grain Growth in SiO2 Doped Nd : YAG. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28 (7), 1527–1534.
- (37) Haussonne, J.-M. *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*; PPUR presses polytechniques, 2005.
- (38) Gilbert Fantozzi, Jean-Claude Nièpce et Sophie Le Gallet. *Science & Technologies Céramiques*; EDP Sciences, 2011.
- (39) Barton, J.; Guillemet, C. *Le verre, science et technologie*; EDP sciences, 2005.
- (40) Tanabe, S.; Hayashi, H.; Hanada, T.; Onodera, N. Fluorescence Properties of Er³⁺ Ions in Glass Ceramics Containing LaF₃ Nanocrystals. *Opt. Mater.* **2002**, 19 (3), 343–349.
- (41) Maiman, T. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **1960**, 187 (4736), 493–494.
- (42) Chen, Z.; Yang, L.; Hang, Y.; Wang, X. Preparation and Characterization of Highly Transparent Ce³⁺ Doped Terbium Gallium Garnet Single Crystal. *Optical Materials* **2015**, 47, 39–43.
- (43) Galazka, Z.; Irmscher, K.; Uecker, R.; Bertram, R.; Pietsch, M.; Kwasniewski, A.; Naumann, M.; Schulz, T.; Schewski, R.; Klimm, D.; et al. On the Bulk Beta-Ga₂O₃ Single Crystals Grown by the Czochralski Method. *J. Cryst. Growth* **2014**, 404, 184–191.
- (44) Sun, C.; Xue, D. Chemical Bonding Theory of Single Crystal Growth and Its Application to φ 3'' YAG Bulk Crystal. *CrystEngComm* **2014**, 16 (11), 2129–2135.
- (45) Lu, J.; Prabhu, M.; Song, J.; Li, C.; Xu, J.; Ueda, K.; Kaminskii, A. A.; Yagi, H.; Yanagitani, T. Optical Properties and Highly Efficient Laser Oscillation of Nd : YAG Ceramics. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* **2000**, 71 (4), 469–473.
- (46) Beall, G. H.; Pinckney, L. R. Nanophase Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82 (1), 5–16.

- (47) Maruyama, N.; Honma, T.; Komatsu, T. Enhanced Quantum Yield of Yellow Photoluminescence of Dy³⁺ Ions in Nonlinear Optical Ba₂TiSi₂O₈ Nanocrystals Formed in Glass. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (2), 246–252.
- (48) Berthier, T.; Fokin, V. M.; Zanutto, E. D. New Large Grain, Highly Crystalline, Transparent Glass-Ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354* (15–16), 1721–1730.
- (49) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Caurant, D. *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*; EDP Sciences, 2013.
- (50) Holand, W.; Beall, G. H. *Glass Ceramic Technology*; John Wiley & Sons, 2012.
- (51) Lahl, N.; Singh, K.; Singheiser, L.; Hilpert, K.; Bahadur, D. Crystallisation Kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ Glasses (A = Ba, Ca, Mg). *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (12), 3089–3096.
- (52) Bocker, C.; Bhattacharyya, S.; Hoeche, T.; Ruessel, C. Size Distribution of BaF₂ Nanocrystallites in Transparent Glass Ceramics. *Acta Mater.* **2009**, *57* (20), 5956–5963.
- (53) Roskosz, M.; Toplis, M. J.; Richet, P. Crystallization of Highly Supercooled Silicate Melts. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8* (12), 1224–1228.
- (54) Müller, G.; Neuroth, N. Glass Ceramics — a Laser Host Material. *Optics & Laser Technology* **1973**, *5* (3), 106–107.
- (55) Xue, B.; Calvez, L.; Nazabal, V.; Zhang, X. H.; Delaizir, G.; Monnier, J.; Martinelli, G.; Quiquempois, Y. Mechanical Milling and SPS Used to Obtain GeS₂-Beta GeS₂ Infrared Glass-Ceramic. *J. Non-Cryst. Solids* **2013**, *377*, 240–244.
- (56) Fu, J.; Kobayashi, M.; Sugimoto, S.; Parker, J. M. Scintillation from Eu²⁺ in Nanocrystallized Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92* (9), 2119–2121.
- (57) Chenu, S.; Véron, E.; Genevois, C.; Matzen, G.; Cardinal, T.; Etienne, A.; Massiot, D.; Allix, M. Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics. *Advanced Optical Materials* **2014**, *2* (4), 364–372.
- (58) Boccaccini, A.; Silva, D. Industrial Developments in the Field of Optically Transparent Inorganic Materials: A Survey of Recent Patents. *Recent Patents on Materials Science* **2008**, *1* (1), 56–73.
- (59) Richardson, M.; Gaume, R. Transparent Ceramics for Lasers - A Game-Changer. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2012**, *91* (4), 30–33.
- (60) Ikesue, A.; Furusato, I.; Kamata, K. Fabrication of Polycrystalline, Transparent Yag Ceramics by a Solid-State Reaction Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78* (1), 225–228.
- (61) Wen, L.; Sun, X. D.; Xiu, Z.; Chen, S. W.; Tsai, C. T. Synthesis of Nanocrystalline Ytria Powder and Fabrication of Transparent YAG Ceramics. *J. European Ceram. Soc.* **2004**, *24* (9), 2681–2688.
- (62) Lu, J.; Takaichi, K.; Uematsu, T.; Shirakawa, A.; Musha, M.; Ueda, K.; Yagi, H.; Yanagitani, T.; Kaminskii, A. A. Promising Ceramic Laser Material: Highly Transparent Nd³⁺: Lu₂O₃ Ceramic. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (23), 4324–4326.
- (63) Lu, J. R.; Takaichi, K.; Uematsu, T.; Shirakawa, A.; Musha, M.; Ueda, K.; Yagi, H.; Yanagitani, T.; Kaminskii, A. A. Yb³⁺: Y₂O₃ Ceramics - a Novel Solid-State Laser Material. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **2002**, *41* (12A), L1373–L1375.
- (64) Wang, Z.; Zhou, G.; Qin, X.; Zhang, F.; Ai, J.; Liu, P.; Wang, S. Fabrication and Phase Transition of La₂-xLuxZr₂O₇ Transparent Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34* (15), 3951–3958.
- (65) Casolco, S. R.; Xu, J.; Garay, J. E. Transparent/Translucent Polycrystalline Nanostructured Ytria Stabilized Zirconia with Varying Colors. *Scr. Mater.* **2008**, *58* (6), 516–519.
- (66) Krell, A.; Blank, P.; Ma, H. W.; Hutzler, T.; van Bruggen, M. P. B.; Apetz, R. Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86* (1), 12–18.

- (67) Chaim, R.; Levin, M.; Shlayer, A.; Estournes, C. Sintering and Densification of Nanocrystalline Ceramic Oxide Powders: A Review 2. *Adv. Appl. Ceram.* **2008**, 107 (3), 159–169.
- (68) Chaklade.ac. Reactive Hot Pressing - a New Ceramic Process. *Nature* **1965**, 206 (4982), 392–393.
- (69) A Muta, Y Tsukuda. Method for Sintering Very Pure Yttria Compacts to Transparency. US 3764643 A.
- (70) Bocanegra-Bernal, M. H. Hot Isostatic Pressing (HIP) Technology and Its Applications to Metals and Ceramics. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39 (21), 6399–6420.
- (71) Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41 (3), 763–777.
- (72) Kim, B.-N.; Hiraga, K.; Morita, K.; Yoshida, H. Spark Plasma Sintering of Transparent Alumina. *Scr. Mater.* **2007**, 57 (7), 607–610.
- (73) Podowitz, S. R.; Gaume, R.; Feigelson, R. S. Effect of Europium Concentration on Densification of Transparent Eu:Y₂O₃ Scintillator Ceramics Using Hot Pressing. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93 (1), 82–88.
- (74) Cheng, J.; Agrawal, D.; Zhang, Y.; Roy, R. Microwave Reactive Sintering to Fully Transparent Aluminum Oxynitride (ALON) Ceramics. *Journal of Materials Science Letters* **2001**, 20 (1), 77–79.
- (75) Michel Mortier; Gredin P.; Aballea P.; Suganuma A. Transparent Metal Fluoride Ceramic, European Patent, 2014.
- (76) Sarthou, J.; Aballéa, P.; Patriarche, G.; Serier-Brault, H.; Suganuma, A.; Gredin, P.; Mortier, M. Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF₂ Optical Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, 99 (6), 1992–2000.
- (77) Coble, R. L. Effects of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* **1973**, 56 (9), 461–466.
- (78) Bjørk, R.; Tikare, V.; Frandsen, H. L.; Pryds, N. The Effect of Particle Size Distributions on the Microstructural Evolution During Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, 96 (1), 103–110.
- (79) Krell, A.; Klimke, J. Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89 (6), 1985–1992.
- (80) Messing, G. L.; Stevenson, A. J. Toward Pore-Free Ceramics. *Science* **2008**, 322 (5900), 383–384.
- (81) Coble, R. L. Sintering Alumina: Effect of Atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society* **1962**, 45 (3), 123–127.
- (82) Kim, W.; Villalobos, G.; Baker, C.; Frantz, J.; Shaw, B.; Bayya, S.; Bowman, S.; Sadowski, B.; Hunt, M.; Rock, B.; et al. Overview of Transparent Optical Ceramics for High-Energy Lasers at NRL. *Applied Optics* **2015**, 54 (31), F210.
- (83) Alahraché, S. Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale. phdthesis, Université d'Orléans, 2011.
- (84) Allix, M.; Alahrache, S.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Porcher, F.; Cardinal, T.; Matzen, G. Highly Transparent BaAl₄O₇ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass. *Adv. Mater.* **2012**, 24 (41), 5570–5575.
- (85) Alahrache, S. Aluminate Transparent Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics. *International patent, WO2013079707* **2013**.
- (86) Patton, G. Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs. phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- (87) Patton, G.; Moretti, F.; Belsky, A.; Saghir, K. A.; Chenu, S.; Matzen, G.; Allix, M.; Dujardin, C. Light Yield Sensitization by X-Ray Irradiation of the BaAl₄O₇:Eu²⁺ ceramic

- Scintillator Obtained by Full Crystallization of Glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (45), 24824–24829.
- (88) Alahrache, S.; Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Meneses, D. D. S.; Becerro, A. I.; Ocana, M.; Moretti, F.; Patton, G.; Dujardin, C.; et al. Perfectly Transparent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization. *Chem. Mat.* **2013**, 25 (20), 4017–4024.
- (89) Al Saghir, K. Transparent Ceramics by Full Crystallization from Glass : Application to Strontium Aluminosilicates. phdthesis, Université d'Orléans, 2014.
- (90) Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Genevois, C.; Porcher, F.; Matzen, G.; Massiot, D.; Allix, M. Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (2), 508–514.
- (91) Bertrand, A.; Carreaud, J.; Chenu, S.; Allix, M.; Véron, E.; Duclère, J.-R.; Launay, Y.; Hayakawa, T.; Genevois, C.; Brisset, F.; et al. Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications. *Advanced Optical Materials* **2016**.

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Ce chapitre est dédié à la présentation des moyens de synthèse et de caractérisation des céramiques développées dans le cadre de ma thèse. De nombreuses techniques de caractérisation ont été employées et feront l'objet d'une description succincte de même que les paramètres utilisés.

II.1. Synthèse des céramiques transparentes

Les céramiques qui seront présentées dans les chapitres 3 et 4 ont été obtenues par cristallisation complète du verre parent. Dans un premier temps, il convient donc d'élaborer le verre.

II.1.1. Élaboration du verre

L'obtention d'une céramique polycristalline transparente par cristallisation complète du verre nécessite classiquement la cristallisation d'une seule phase cristalline. Le verre parent et la céramique résultante doivent donc présenter la même composition chimique, on parle alors de cristallisation congruente. Pour respecter cette composition parfaitement définie de la céramique, aucun agent vitrifiant ne peut être ajouté au mélange précurseur. Les systèmes retenus dans ce travail (aluminates et gallates de strontium) ont par contre des températures de fusion élevées ($T_f > 1\,600\text{ °C}$) ainsi qu'une forte tendance à la cristallisation. Par conséquent, afin d'éviter cette cristallisation, il est nécessaire d'utiliser des vitesses de trempe très importantes (plusieurs centaines de degrés par seconde). Ces contraintes de synthèse ne permettent pas l'utilisation de fours de trempe conventionnels.

La méthode de synthèse retenue est une technique de vitrification performante alliant la puissance d'un chauffage laser CO_2 émettant dans l'infrarouge ($\lambda = 10,6\text{ }\mu\text{m}$) et permettant d'atteindre des températures de fusion extrêmement élevées (supérieures à $3\,000\text{ °C}$). De plus l'absence de contact, entre l'échantillon et la buse, obtenue grâce à la lévitation aérodynamique, évite l'apparition de points de cristallisation hétérogènes ainsi qu'une éventuelle pollution en raison d'un contact du matériau avec les parois d'un creuset. Ce dispositif de fusion par chauffage laser couplé à la lévitation aérodynamique est une spécificité du CEMHTI, en particulier avec son implantation sur de nombreuses techniques de spectroscopie (Raman, Infrarouge, Résonance magnétique nucléaire...) pour l'étude *in situ* à haute température des matériaux à l'état solide ou fondu.

La synthèse du verre se déroule comme suit : après un broyage intime des précurseurs (sous forme d'oxydes ou de carbonates), la poudre obtenue est compactée avec une presse uniaxiale en une pastille de 1 mm d'épaisseur. Une partie de la pastille est ensuite introduite dans une buse traversée par un flux d'argon ascendant qui met l'échantillon en lévitation. Ce dernier prend naturellement la forme d'une bille lors de la fusion (Figure II.1). Deux lasers placés au-dessus et au-dessous de la buse, assurent un chauffage homogène du mélange de poudre. Après la fusion, le chauffage est maintenu quelques secondes afin de favoriser une bonne homogénéisation du liquide. Les lasers sont ensuite coupés, ce qui conduit à une trempe avec une vitesse importante (de l'ordre de 300 °C/s) permettant l'obtention d'un verre. L'inconvénient majeur de cette technique est lié aux caractéristiques de fonctionnement du dispositif qui limitent la taille des échantillons à des billes de quelques millimètres de diamètre.

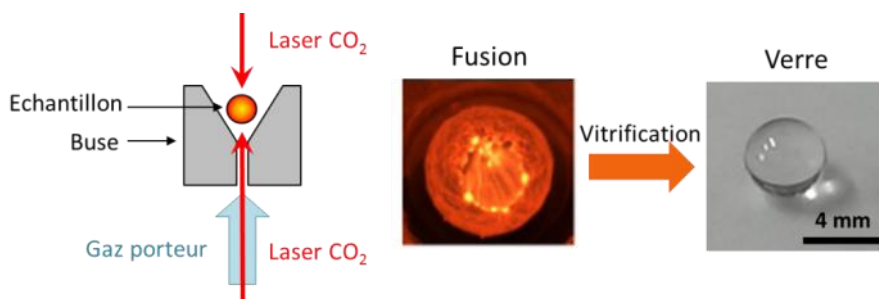


Figure II.1 : à gauche, schéma du système de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage laser. Au centre, photographie d'une sphère d'oxyde fondu et à droite d'une bille de verre produite par ce procédé.

II.1.2. Du verre à la céramique

La seconde étape de synthèse de la céramique polycristalline consiste en un traitement thermique du verre parent qui conduit à la réorganisation des atomes et à l'obtention de cristaux (passage d'un ordre à courte distance à une structure ordonnée à longue distance). Cette étape sera appelée par la suite recuit de cristallisation. Ce recuit s'effectue en un seul palier de température, dans un four standard, sous air et à pression ambiante, jusqu'à la cristallisation complète du verre, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'une céramique polycristalline (verre totalement cristallisé). Les températures de transition vitreuse et de cristallisation étant très proches pour les composés

étudiés, il semble difficile de dissocier les étapes de nucléation et de croissance cristalline.

Les températures de cristallisation sont déterminées dans un premier temps par analyse thermique. De nombreux essais sont ensuite nécessaires afin de définir précisément un couple température/durée de recuit permettant de conserver la transparence du verre lors de la cristallisation. Pour un meilleur contrôle du processus de cristallisation, la température du palier de recuit est choisie généralement un peu au-dessous de la température de cristallisation (prise au début du pic de cristallisation, point *onset*) déterminée par analyse thermique de manière à avoir une vitesse de croissance cristalline faible et des temps de cristallisation relativement longs. De plus, afin d'éviter un choc thermique qui risquerait d'endommager les échantillons, une rampe de 10 °C/min est classiquement utilisée lors de la montée et de la descente en température. Le contrôle de la croissance cristalline est une condition essentielle pour éviter tout défaut potentiellement source de diffusion (croissance anormale des grains, joints de grains épais, ...).

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1 Analyse thermique : par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Une des premières mesures effectuée après la synthèse du verre et avant l'étape de cristallisation est la détermination des températures de transition vitreuse et de cristallisation du verre même si, comme cela a été détaillé dans le paragraphe précédent, cette température sera à ajuster et à associer à une durée de traitement thermique.

L'analyse par DSC est une méthode qui permet de déterminer la quantité de chaleur échangée entre l'échantillon et l'extérieur lorsque celui-ci subit une transformation physique (cristallisation, transition de phase...). Lors des transformations endothermiques (fusion, transition vitreuse), le composé absorbe de la chaleur tandis que pour une réaction exothermique (cristallisation), il en dégage.

Les expériences réalisées dans le cadre de mon travail ont été menées sur un appareil Setaram MULTI HTC 1600 qui permet de mesurer des

changements d'état jusqu'à 1 600 °C. Comme tout appareil de DSC classique, il est équipé de deux chambres dont l'une contient un creuset vide qui sert de référence et la seconde un creuset rempli de poudre de verre. Ces deux creusets sont chauffés simultanément à la même température mais, lors des transformations physiques de la matière (cristallisation, fusion), le creuset contenant l'échantillon nécessitera une quantité d'énergie différente pour être maintenu à la température du creuset référence. Cette différence d'énergie est alors tracée en fonction de la température et permet de déterminer les températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion du composé.

Pour chaque analyse, environ 200 mg d'échantillon, sous forme de poudre de verre, sont placés sous atmosphère inerte (argon) et sont soumis à un cycle thermique composé d'une rampe de montée et d'une rampe de descente en température à la vitesse de 10 °C/min.

II.2.2. Caractérisations structurales

L'ordre à grande distance observé dans les céramiques (structures cristallines) est un élément clé pour comprendre les propriétés observées dans ces matériaux. La structure sera caractérisée par des méthodes d'affinement à partir de différents jeux de données de diffraction.

II.2.2.a. Diffraction sur poudre

➤ Diffraction des rayons X au laboratoire

Après élaboration de la céramique suite à la cristallisation du verre, la diffraction des rayons X (DRX) permet dans un premier temps d'identifier les phases cristallines présentes. Les diffractogrammes sont acquis grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur lynxEye XE (détecteur linéaire d'ouverture maximale de 3° (2 θ)). Le diffractomètre fonctionne en géométrie Bragg-Brentano, en mode θ - θ . Dans ce mode, la source de rayons X (anticathode de cuivre) ainsi que le détecteur bougent simultanément d'un angle θ , le porte échantillon restant fixe. Le rayonnement X de l'anticathode de cuivre consiste en un doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ avec $\lambda(K\alpha_1) = 1,54060 \text{ \AA}$ et $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$. En routine, les diffractogrammes sont acquis entre 13 et 70° (2 θ) avec un pas de 0,02° pour un temps d'acquisition de 0,5 s par pas. Pour les affinements structuraux, les

diffractogrammes sont enregistrés sur une plus large gamme angulaire (entre 8 et 130° (2 θ)), avec un pas de 0,01° et un temps de comptage de 3 s par pas pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Des études *in situ* sont réalisées grâce à deux fours Anton Paar (modèles HTK1200N et HTK16) montés à l'emplacement du porte échantillon du diffractomètre. Comme leur nom l'indique, ils permettent d'acquérir des diffractogrammes depuis la température ambiante jusqu'à 1200 et 1600 °C respectivement. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un creuset en alumine à l'intérieur du four HTK12 ou sur un ruban de platine pour le modèle HTK16. Ces deux fours montés sur le diffractomètre permettent notamment de suivre les cinétiques de cristallisation du verre et ainsi de déterminer la nature des accidents thermiques (pics de cristallisation) observés en DSC.

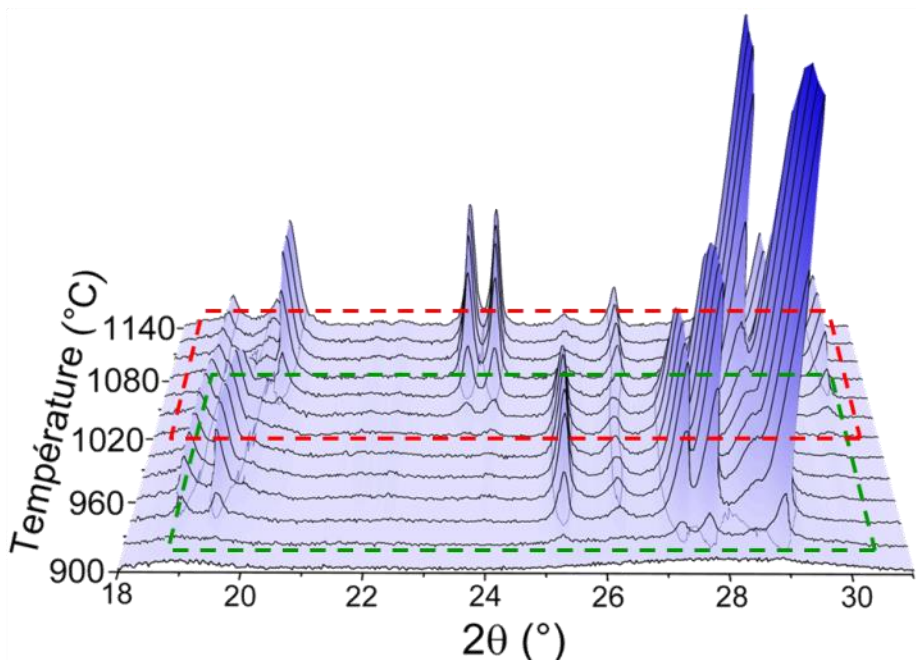


Figure II.2 : Diffraction de rayons X acquies *in situ* lors du chauffage d'un verre de composition 35 BaO – 65 Al₂O₃. On peut voir se former deux phases cristallines distinctes à partir de 920 °C (en vert) puis 1050 °C (en rouge).

Ces analyses de laboratoire sont suffisantes lorsque la structure de la céramique est connue. Cependant, pour améliorer la résolution (lorsque les phases cristallines présentent une faible symétrie ou de grands paramètres

de maille, c'est-à-dire de nombreux recouvrements des raies de diffraction) ou pour détecter des éléments légers, des études plus poussées par diffraction du rayonnement synchrotron et/ou neutrons sont nécessaires.

➤ Diffraction par rayonnement synchrotron

Dans cette thèse, la diffraction par rayonnement synchrotron s'est notamment avérée nécessaire pour déterminer la structure de nouvelles phases cristallines peu symétriques ou présentant des pics de surstructure de faible intensité.

Les expériences ont été réalisées sur la ligne 11BM à l'Advanced Photon Source (APS) de l'Argonne National Laboratory (Argonne, IL, USA) en collaboration avec Matthew R. Suchomel. Les caractéristiques de cette ligne permettent d'atteindre une résolution ainsi qu'un rapport signal sur bruit bien supérieurs à la diffraction effectuée avec un diffractomètre de laboratoire. En effet, le rayonnement synchrotron de la ligne 11BM a un flux qui atteint 5×10^{11} photons par seconde, ainsi qu'une résolution pouvant descendre jusqu'à $\frac{\Delta Q}{Q} = 2 \times 10^{-4}$ (soit $0,0001^\circ$, $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$). En raison de la différence de longueur d'onde $\lambda = 0,41422 \text{ \AA}$ (contre $1,54051 \text{ \AA}$ au laboratoire), le domaine angulaire exploré par le diffractomètre du laboratoire est plus de deux fois moins étendu que celui accessible sur la ligne 11BM : $Q_{\max}(\text{laboratoire}) = 7,4 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_{\max}(\text{synchrotron}) = 15,2 \text{ \AA}^{-1}$. Ces caractéristiques permettent d'atteindre une résolution bien supérieure (Figure II.3) et ainsi de faciliter la détermination des modèles structuraux qui requiert des informations pour de petites distances interréculaires (grand Q).

Les expériences de diffraction du rayonnement synchrotron sont réalisées en mode transmission, pour cela les échantillons sous forme de poudre sont insérés dans des tubes en kapton. Le diamètre de ces tubes est déterminé pour une absorption proche de 1. La faible longueur d'onde ($\lambda = 0,41422 \text{ \AA}$) étant encore un atout puisqu'elle limite l'absorption des échantillons. Les diffractogrammes sont acquis sur la gamme angulaire comprise entre 1 et 60° (2θ) avec un pas de $0,001^\circ$ et un temps total d'acquisition d'une heure.

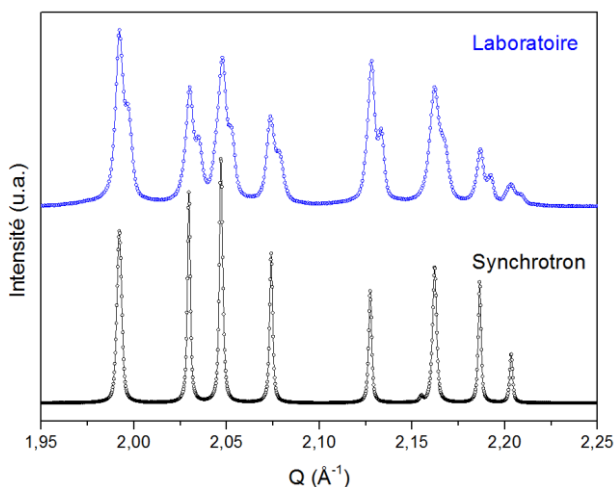


Figure II.3 : Comparatif des diffractogrammes de rayons X laboratoire et synchrotron acquis dans les conditions précisées précédemment pour les affinements structuraux. 40 s sont nécessaires avec le rayonnement synchrotron (pas de $5 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$), contre 10 min avec le diffractomètre laboratoire (pas de $1,4 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$) pour enregistrer la gamme angulaire 1,95 à $2,25 \text{\AA}^{-1}$. Les intensités sont normalisées pour éviter d'écraser les pics du diffractogramme acquis au laboratoire. Les pics dédoublés du diffractogramme de laboratoire sont dus à la radiation $\text{Cu K}\alpha$ non monochromatique dont les composantes $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ occasionnent deux longueurs d'onde incidentes.

➤ Diffraction des neutrons

La diffraction neutronique peut permettre, par rapport à la diffraction sur poudre des rayons X, d'améliorer la détection des éléments légers, de différencier ceux dont les numéros atomiques sont proches ainsi que les isotopes mais aussi facilite la détermination des facteurs d'agitation thermique. En effet, contrairement à la diffraction des rayons X dont le rayonnement diffracté est lié à la densité électronique, les neutrons interagissent avec le noyau atomique. Ainsi l'amplitude de diffraction ne varie pas de manière linéaire avec le numéro atomique de l'élément. Comparée à la diffraction des rayons X, la diffraction neutronique permet de ce fait d'augmenter la sensibilité pour les éléments légers (oxygène dans notre étude) et de différencier deux éléments voisins dans le tableau périodique. Un autre avantage est lié à l'indépendance entre la longueur de diffusion et l'angle de diffraction, ce qui amène une conservation des intensités des pics de diffraction aux grands angles et facilite ainsi la détermination des facteurs d'agitation thermique. Cependant, pour conserver des temps d'acquisition raisonnable, cette technique requiert de

travailler avec des volumes d'échantillons importants (plusieurs cm^3). D'autre part, la contribution instrumentale à la largeur des réflexions est nettement plus importante que pour la diffraction des rayons X (perte en résolution). Les mesures ont été effectuées sur les diffractomètres 3T2 ($\lambda \approx 1,22$ ou $1,90 \text{ \AA}$) du laboratoire Léon Brillouin à Saclay dont la responsable de ligne est Florence Porcher, ainsi que sur la ligne D2B ($\lambda \approx 1,59 \text{ \AA}$) de l'institut Laue Langevin à Grenoble en collaboration avec Emmanuelle Suard.

➤ Diffraction électronique

La diffraction électronique vient compléter ces techniques de diffraction. Pour un microscope électronique en transmission fonctionnant à 200 kV, la longueur d'onde des électrons (autour de $2,5 \text{ pm}$) est d'un ordre de grandeur inférieur à celle du rayonnement synchrotron. Cela permet d'accéder facilement aux paramètres de maille et aux conditions de réflexion nécessaires pour identifier les groupes d'espace compatibles.

Pour cela, il est nécessaire d'orienter le cristal selon un ou plusieurs axes de zone à l'aide d'un porte échantillon à double inclinaison. On appelle axe de zone une orientation particulière du cristal présentant une symétrie finie et pour laquelle plusieurs familles de plans cristallographiques sont en conditions de Bragg, c'est-à-dire en conditions de diffraction (Figure II.4.a). Ces plans réticulaires dits "en zone" contiennent tous une direction commune et cet axe orienté parallèlement au faisceau d'électrons incidents est appelé axe de zone. L'analyse de la position des taches de diffraction par rapport au faisceau transmis va nous permettre de reconstruire le réseau réciproque et ainsi remonter aux éléments de symétrie et aux groupes d'espace compatibles.

Cette technique a l'avantage de pouvoir réaliser des clichés de diffraction électronique sur des zones dont la taille est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Dans le cas de matériaux multiphasiques ou comportant localement des défauts, on peut donc isoler le signal de diffraction de chacune des phases contrairement à la diffraction X ou de neutrons qui moyenne le signal à l'échelle de l'échantillon (Figure II.4.b).

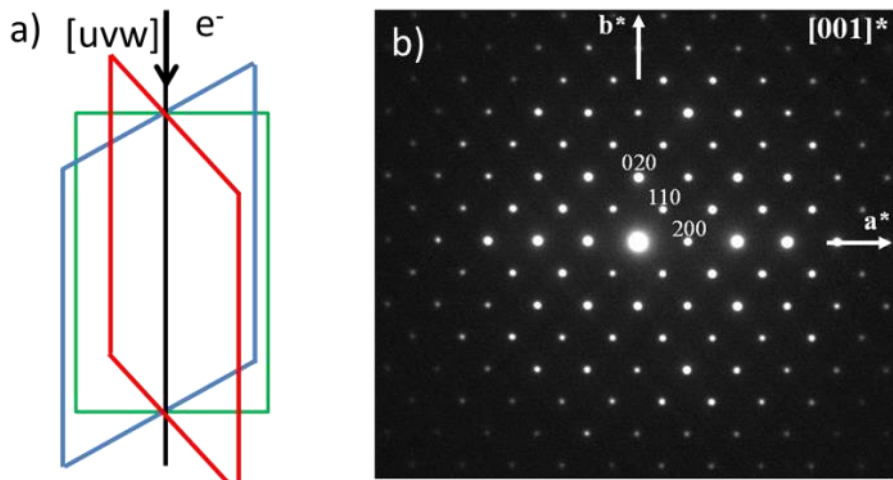


Figure II.4: a) Schéma du faisceau électronique parallèle aux plans cristallographiques (représentés en vert, bleu et rouge) qui sont en conditions de diffraction, c'est-à-dire en axe de zone. b) Cliché de diffraction électronique d'un cristal de BaGa₄O₇ orienté selon la direction [001]*.

II.2.2.b. Résolution structurale

La résolution structurale est une étape clé dans la compréhension des propriétés physiques observées. Les structures seront déterminées par des méthodes *ab initio* de type charge flipping^{1,2} à partir des diffractogrammes de poudre, puis ajustées par affinement Rietveld. Les étapes clés des résolutions structurales menées dans le cadre de cette thèse sont exposées ci-dessous.

Dans le cas où le composé a une phase isostructurale trouvée dans une base de données ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), un fichier cif (*Crystallographic International File*) peut être utilisé comme modèle de départ. Par contre, lorsqu'aucune phase isostructurale ne permet d'indexer les réflexions observées, la structure sera résolue en suivant la démarche présentée ci-dessous.

La première étape de la résolution structurale consiste à déterminer la maille élémentaire de la structure cristalline. Pour ce faire deux méthodes peuvent être utilisées: soit en reconstruisant le réseau réciproque observé par diffraction électronique, soit en utilisant des diffractogrammes de qualité et les logiciels d'auto indexation tels que Dicvol³ ou Treor⁴,

accessibles dans la suite WinPlotR⁵ du logiciel FullProf.⁶ L'indexation consiste à associer à chaque distance interréticulaires mesurée des indices de Miller *hkl*.

Un premier affinement peut ensuite être mené sur le diffractogramme de rayons X par la méthode LeBail⁷. Ce premier affinement permet d'évaluer les contributions relatives aux paramètres d'enregistrement (bruit de fond, décalage du zéro...) et de déterminer précisément les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies. Finalement le choix entre un ou plusieurs groupes d'espace équivalents peut être effectué à partir des conditions d'existence des réflexions.

Lorsque le diffractogramme expérimental est correctement simulé, la détermination structurale proprement dite (localisation des atomes dans la maille) peut être effectuée par des méthodes directes ou indirectes. Dans nos études, nous avons utilisé la méthode de Charge Flipping^{8,9} du logiciel Superflip^{1,2} implémenté dans Jana2006.¹⁰ Les atomes sont localisés en fonction des densités de charge observées sur les cartes de Fourier, et les résultats sont d'autant plus fiables que l'intensité des réflexions est déterminée sans ambiguïté (pics non convolués). Les atomes les plus lourds sont généralement localisés sans ambiguïté. Les atomes plus légers (dans notre cas l'oxygène) ayant des densités électroniques bien plus faibles sont quant à eux positionnés plus difficilement et ne sont dans un premier temps pas pris en compte.

Un premier affinement structural (méthode Rietveld) est mené à partir d'un modèle partiel pour ajuster les positions des premiers atomes (cations). Ce modèle est ensuite complété à partir de cartes de Fourier différence (à partir des données de diffraction synchrotron ou neutron), la nature des atomes étant définie par les longueurs de liaisons et les polyèdres de coordination. Pour les structures présentant des singularités (écart à la stœchiométrie, présence de défauts ponctuels dans la structure), il est souvent nécessaire de compléter cette analyse par un affinement Rietveld effectué sur des données collectées par diffraction des neutrons. Les cartes de Fourier différence ainsi obtenues permettent notamment de localiser plus précisément les atomes d'oxygène.

Finalement un dernier affinement combiné prenant en compte simultanément les données de diffraction de neutrons et synchrotron est effectué. Il permet d'affiner précisément la position des atomes, leur taux d'occupation ainsi que leurs facteurs de déplacements atomiques. Le modèle est alors validé par l'examen des facteurs de confiance (R_{wp} , R_p ou GOF). Ces facteurs sont calculés à la fin de chaque cycle d'affinement pour estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Ils doivent donc se rapprocher de 1, et sont donnés par les relations suivantes:

- Le résidu du profil : $R_p = 100 \times \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$
- Le résidu pondéré du profil : $R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i W_i Y_i^2}}$
- Le *goodness of fit* (GOF) : $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$

Où l'intensité observée et calculée à l'angle $2\theta_i$ est respectivement Y_i et Y_{ci} . W_i correspond au poids associé à l'intensité observée et R_{exp} au résidu attendu de l'expérience.

La cohérence des valeurs des distances interatomiques déterminées par affinement vis-à-vis de celles obtenues classiquement dans les mêmes polyèdres de coordination permet elle aussi de valider le modèle, ou encore par l'étude des valeurs sommées des valences de liaison (*bond valence sum* : BVS)¹¹ qui doivent correspondre au degré d'oxydation des cations.

II.2.3. Observation de la microstructure

Le contrôle de la microstructure est un élément clé dans la synthèse de céramiques polycristallines transparentes. Deux outils permettent de l'observer finement : les microscopes électroniques à balayage et en transmission (MEB et MET). Dans les deux cas, un faisceau incident d'électrons est envoyé sur l'échantillon conduisant à différentes interactions électron-matière.

II.2.3.a. Microscopie électronique à balayage

Dans un MEB, le faisceau d'électrons forme une sonde électronique qui balaie l'échantillon. Les électrons incidents peuvent venir arracher des électrons de faible énergie (électrons secondaires, mode SE : *Secondary Electron*) aux atomes proches de la surface, électrons qui vont former une image topologique, c'est-à-dire du relief de la surface. Les électrons

incidents peuvent aussi entrer en collision avec les atomes situés un peu plus profondément dans l'échantillon. Cette interaction, quasi élastique, conduit à la réémission de ces électrons selon une direction proche de leur direction d'origine, ce sont les électrons rétrodiffusés (mode BSE: *Back Scattering Electron*). Le coefficient de rétrodiffusion est fonction du numéro atomique de l'atome rencontré, d'où une image en contraste chimique à partir des électrons rétrodiffusés. Enfin, un électron incident peut aussi entraîner l'ionisation d'un atome de l'échantillon qui lors de sa désexcitation radiative va émettre un photon X dont l'énergie est caractéristique de cet atome. Un détecteur EDX (*Energy Dispersive X-ray*) permet de collecter ces photons X et ainsi d'obtenir un spectre représentatif de la composition chimique de l'échantillon.

Avant observation, les échantillons sont tout d'abord polis mécaniquement avec des papiers abrasifs recouverts de carbure de silicium d'une granulométrie allant de P180 à P4800 (granulométrie moyenne 80 et 5 μm respectivement). Les joints de grains sont ensuite révélés par un recuit d'une heure à une température légèrement inférieure ($\approx 50^\circ\text{C}$) à celle utilisée lors de l'étape de cristallisation du verre. Finalement, une fine couche de carbone est déposée sur l'échantillon afin de permettre aux charges de s'écouler. Les zones observables ont des dimensions de l'ordre de quelques micromètres à quelques millimètres.

Deux microscopes ont été utilisés durant ces études, un MEB Philips 40XL (canon tungstène) et un MEB FEG (*Field Emission Gun*) Carl ZEISS SUPRA 55 qui présente une brillance plus importante ainsi qu'une meilleure résolution. Les analyses réalisées sur ce dernier appareil ont été conduites par François Xavier Lefevre du laboratoire CRISMAT à Caen.

II.2.3.b. Microscopie électronique en transmission

Pour observer plus finement la microstructure et la structure (décrit dans la partie diffraction), le MET est un outil de choix. Le faisceau d'électrons incidents vient traverser l'échantillon, ce qui nécessite une épaisseur très fine de l'échantillon (20 à 80 nm). Plusieurs modes de préparation sont possibles. Le plus simple dans le cas des céramiques est d'observer des éclats de poudre. Cette première méthode nous a permis de conduire rapidement les premières observations. Ensuite, et pour observer de plus

larges zones, nous avons choisi de réaliser des lames minces par polissage mécanique puis amincissement ionique. La préparation est dans ce cas minutieuse. Il est tout d'abord nécessaire de polir l'échantillon mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 50 μm , puis un amincissement par bombardement d'ions argon (*Precision Ion Polishing System* : PIPS de Gatan) est effectué jusqu'à percer l'échantillon. Au bord de ce trou les zones sont suffisamment minces pour être observées.

La microstructure des échantillons a été étudiée par microscopie conventionnelle sur un MET CM20 équipé d'un filament LaB_6 et fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV (MET du laboratoire ICMN - Orléans). Deux modes imagerie ont été utilisés : l'imagerie en champ clair et en champ sombre (Figure II.5), ainsi que de la diffraction électronique et de l'analyse EDX. L'imagerie en champ clair permet de détailler la microstructure de l'échantillon, à savoir la taille, la morphologie, la dispersion et la cristallinité des différentes phases en présence. Pour cela, à l'aide d'un diaphragme objectif, on sélectionne uniquement le faisceau transmis, c'est-à-dire les électrons qui ont traversé l'échantillon sans subir de phénomène de diffraction. L'image ainsi formée présente un contraste sombre pour les zones cristallines en conditions de diffraction et un contraste clair pour les zones qui ne sont pas en conditions de diffraction, qu'elles soient cristallines ou amorphes. On peut aussi faire de l'imagerie en sélectionnant un ou plusieurs faisceaux diffractés, c'est de l'imagerie dite en champ sombre. Dans ce mode, les régions à l'origine de ce ou ces faisceaux diffractés sélectionnés apparaissent claires. On peut donc faire une imagerie sélective et obtenir les mêmes informations qu'en champ clair mais pour une phase donnée dans un matériau qui peut être multiphasé. La diffraction électronique, quant à elle, nous permet de déterminer si une phase est cristalline ou non mais aussi de remonter à la symétrie et aux paramètres de mailles des phases présentes. Le phénomène de diffraction des électrons est d'autant plus important que le numéro atomique de l'élément est élevé.

Pour accéder à des informations structurales à l'échelle atomique, de l'imagerie en mode TEM et en mode STEM-HAADF a été effectuée sur un MET ARM200F JEOL équipé d'un canon FEG, d'une lentille objective UHR et d'un correcteur d'aberration sphérique sur la sonde. Ce microscope est localisé au GPM à Rouen et les études ont été menées par Cécile Genevois

de notre équipe. L'imagerie Haute Résolution TEM s'obtient en orientant le cristal selon un plan dense (voir le paragraphe II.2.2.1.d) et en combinant tous les faisceaux diffractés ou du moins plusieurs. L'imagerie STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field) est construite en mode balayage/transmission par collection des électrons diffusés aux grands angles. Pour cela, une très fine sonde électronique vient balayer l'échantillon et les électrons ayant diffusé à un angle supérieur à 30 mrad sont collectés sur un détecteur annulaire. L'intensité observée est proportionnelle à tZ^x , avec t l'épaisseur, Z le numéro atomique et x allant de 1,6 à 2. Le contraste obtenu est ainsi directement relié au numéro atomique de l'atome observé, on parle d'imagerie en contraste chimique. Pour obtenir des images à la résolution atomique, il est nécessaire d'orienter le cristal afin que les colonnes d'atomes soient parallèles au faisceau incident.

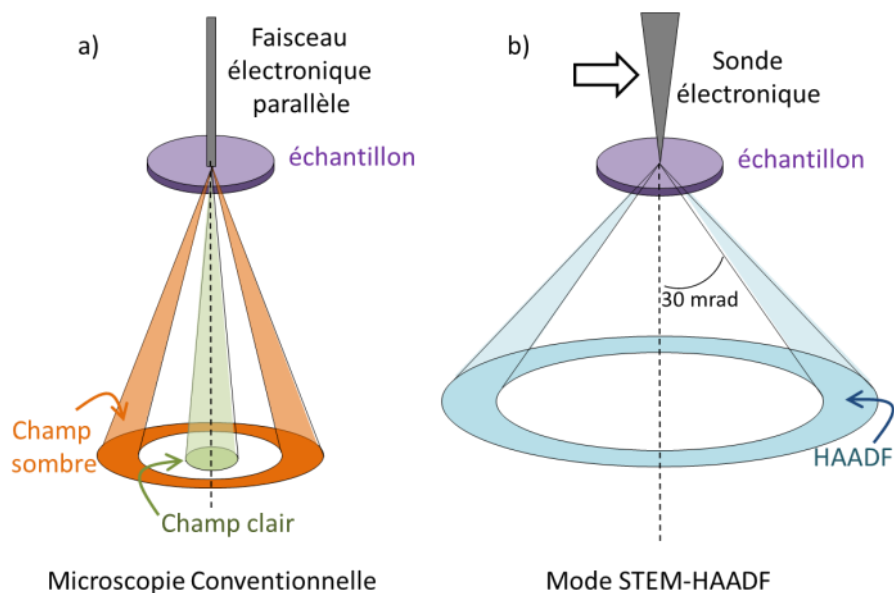


Figure II.5 : Schéma de principe du MET. a) En mode imagerie conventionnelle avec un faisceau incident parallèle d'électrons. En vert et orange sont sélectionnés les faisceaux pour les modes champ clair et champ sombre respectivement. b) En mode STEM-HAADF. Le faisceau électronique est cette fois une sonde qui balaie l'échantillon. Les électrons collectés sont ceux diffusés avec un angle supérieur à 30 mrad.

Enfin, des mesures *in situ* en température ont été effectuées sur un MET Jeol 2010 équipé d'un porte échantillon chauffant pouvant monter à

1 000 °C. Ces expériences ont été menées par Denis Pelloquin du laboratoire CRISMAT à Caen, dans le cadre du réseau METSA.

II.2.4. Caractérisations optiques

II.2.4.a. Mesure de la transmittance

La transparence est évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau. Cet appareil permet de mesurer l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon ainsi que celle du faisceau transmis par un échantillon référence (dans notre cas un porte échantillon vide). Pour cela, il est nécessaire de polir optiquement les deux faces parallèles de l'échantillon afin de supprimer les contributions relatives aux défauts de surface. La transmittance est alors calculée par la relation $T = I/I_0$ avec I l'intensité mesurée en sortie d'échantillon et I_0 en sortie de référence. La mesure de la transparence est réalisée sur une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (200 à 3200 nm). Le spectrophotomètre Cary 5000, que nous avons utilisé, est équipé de deux détecteurs: un photomultiplicateur pour la gamme de l'UV-Visible (jusqu'à 800 nm) et un détecteur en sulfure de plomb pour l'infrarouge. Un léger écart est toujours observé lors du changement de détecteur, ce qui se traduit par un décalage sur les courbes de transmittance aux environs de 800 nm.

La transmittance étant toujours liée à l'épaisseur, chaque courbe sera normalisée pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur en utilisant la formule suivante:¹²

$$T_{norm} = (100 - (R_s \times 100)) \times \left(\frac{T_{exp}}{100 - (R_s \times 100)} \right)^{e_{norm}/e_{exp}}$$

Avec T la transmittance normalisée (norm) ou expérimentale (exp), R_s la réflexion spéculaire et e l'épaisseur.

II.2.4.b. Mesure des propriétés de luminescence

La luminescence, ou plus précisément la photoluminescence, est un phénomène d'émission de lumière sous excitation par absorption de photons. Dans notre cas, nos céramiques sont dopées par substitution avec une faible quantité (quelques pourcents) de lanthanides (europium,

terbium, dysprosium, ytterbium ou encore erbium) qui sont des ions optiquement actifs. Un rayonnement UV ou proche IR permet d'exciter les électrons de la couche 4f de ces lanthanides et lors de la désexcitation, ils émettent des photons lumineux caractéristiques du niveau d'énergie excité.

Deux cas ont été étudiés, tout d'abord une émission à travers un transfert d'énergie depuis un ion sensibilisateur qui consiste à envoyer un photon de plus forte énergie (c'est-à-dire de plus courte longueur d'onde, généralement de l'UV) que l'énergie d'excitation du lanthanide, pour produire une émission à plus haute longueur d'onde (dans notre cas dans le domaine visible) lors de sa désexcitation. La seconde méthode dite *up conversion* ou conversion ascendante consiste à envoyer au minimum deux photons de faible énergie (ici de l'IR) qui, en combinant leur énergie, peuvent exciter un niveau plus élevé. Lors de la désexcitation un seul photon d'énergie supérieure est réémis à une longueur d'onde plus courte (ici dans le domaine du visible), voir Figure II.6.c.

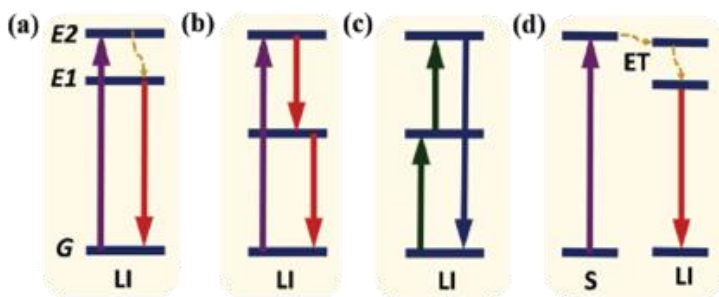


Figure II.6 : Schémas de principe de la luminescence d'un ion sous excitation (figure d'après Bai¹³). Procédés de (a) down-shifting, (b) down-conversion, (c) up conversion et (d) émission à travers un transfert d'énergie depuis un ion sensibilisateur. Les flèches ascendantes et descendantes indiquent respectivement l'excitation et l'émission. La flèche en pointillé montre des procédés de relaxation d'énergie non radiative. LI et S correspondent respectivement aux ions luminescent et sensibilisateur. ET signifie qu'un transfert d'énergie à lieu entre deux ions.

Chaque ion a une longueur d'onde d'absorption et d'émission caractéristique liée à ces différents états excités. La Figure II.7, présente les niveaux d'énergie des différents lanthanides.

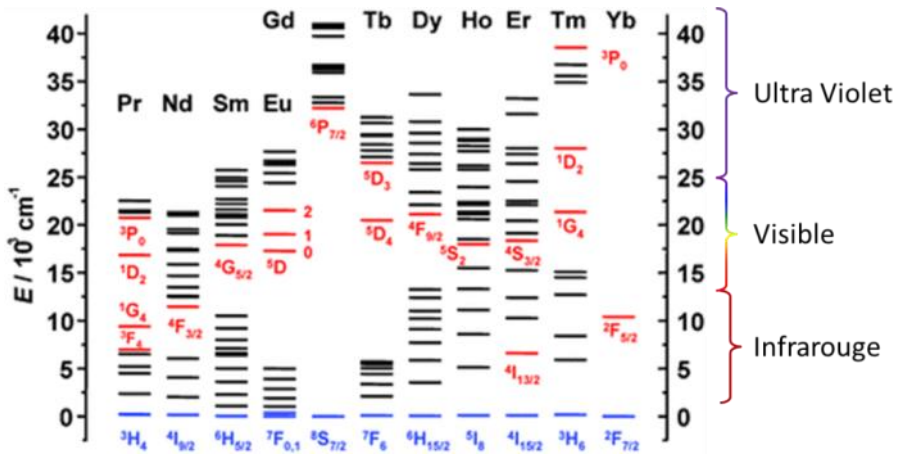


Figure II.7 : Diagramme des niveaux d'énergie des lanthanides. Les niveaux en bleu sont les niveaux fondamentaux, et en rouge les niveaux à partir desquels ont lieu les principales transitions radiatives connues.¹⁴

Lorsque les ions sont suffisamment proches, des transferts d'énergie inter-ions ont lieu. Ces transferts peuvent se révéler très utiles dans le cas où ils permettent d'augmenter l'intensité lumineuse émise, c'est-à-dire qu'un ion sert d'antenne, absorbe l'énergie incidente (photon) puis la transfère à son voisin qui lui va émettre un photon en se désexcitant. Ou au contraire, cette proximité peut se révéler complètement néfaste dans le cas où seuls des transferts non radiatifs sont obtenus. Ce phénomène d'extinction est généralement observé lorsque la concentration en ions dopants est trop importante (*concentration quenching*).

Les spectres de luminescence sous excitation UV (excitation et émission) ont été enregistrés sur un spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog3 par Ana Isabel Becerro de l'Institut des sciences des matériaux de Séville. Les mesures de rendement quantique sont quant à elles obtenues sur le même appareil équipé d'une sphère d'intégration modèle G8, GMP SA de Renens, au CBM à Orléans. L'intensité des spectres d'émission est ensuite intégrée entre 400 et 700 nm pour calculer les coordonnées de chromaticité (xy) définies par la Commission internationale de l'éclairage (CIE). Cela permet de visualiser sur un diagramme de chromaticité la couleur de la lumière émise par l'échantillon (Figure II.8). Finalement la température de la couleur blanche émise (CCT pour *correlated colour temperature*) est calculée grâce à

l'équation de McCamy¹⁵ en utilisant la formule : $CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520,33$ avec $n = \frac{x-x_e}{y-y_e}$ ($x=0,332$ et $y=0,186$).

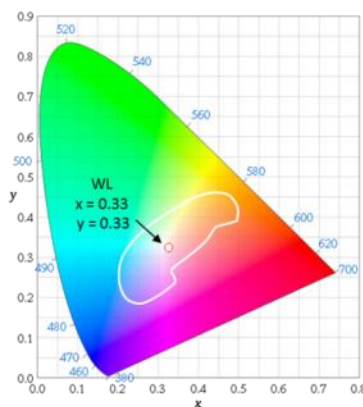


Figure II.8 : Diagramme de chromaticité. Le point WL (White Light) correspond à la lumière blanche théorique ($x = 0,33$ et $y = 0,33$). La ligne blanche permet de visualiser les coordonnées de chromaticité qui délimitent la région de la lumière blanche.

L'observation de l'émission par le procédé d'*up conversion* a quant à elle été réalisée en collaboration avec Yannick Ledemi du Centre d'optique photonique et laser (COPL) de l'Université Laval à Québec (Qc, Canada). Les spectres sont enregistrés grâce à un spectrofluorimètre Horiba Jobin-Yvon Nanolog équipé d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur PMT R2658. Les échantillons sont excités par source diode laser 975 nm pigtailed fonctionnant à 50 mW.

II.2.4.c. Mesure des propriétés de scintillation

La scintillation est un phénomène d'émission de lumière lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement ionisant (rayonnement X ou γ dans notre cas). Les mesures de scintillation ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Gaël Patton, avec Federico Moretti et Christophe Dujardin à l'Institut Lumière Matière de Lyon.

Deux études différentes sont menées, avec en premier lieu une mesure du rendement de scintillation. Du fait de leurs petites tailles (billes obtenues par chauffage laser en lévitation), les échantillons sont irradiés par un rayonnement γ de faible énergie produit par une source ^{241}Am avec une énergie de 59 keV. Cette source permet une meilleure absorption en comparaison des sources au ^{137}Cs qui ont des énergies beaucoup plus hautes (662 keV). Les photons émis sont ensuite analysés à l'aide d'un photomultiplicateur Photonis XP2020Q.

La seconde étude consiste à mesurer la thermoluminescence stimulée. Les échantillons sont tout d'abord refroidis à 85 K et irradiés par une source de rayons X (anode de tungstène à 30 kV). Les échantillons sont ensuite réchauffés jusqu'à 650 K avec une vitesse de 1 K/s et la lumière émise, lors de l'ouverture des pièges durant la remontée en température, est détectée par un photomultiplicateur. Cette étude permet de mettre en évidence les différents pièges présents dans la structure et leur profondeur.

II.2.5. Caractérisation de la conductivité ionique

La conductivité ionique est caractérisée par spectroscopie d'impédance. Cette méthode permet de mesurer les propriétés de conduction (électronique et ionique) d'un composé et de déterminer les différentes contributions à la conductivité totale du matériau (conductivité intrinsèque du grain, joints de grains, défauts, ...).

Deux électrodes en platine sont placées respectivement sur chacune des deux faces d'un échantillon ayant la forme d'un disque. Une tension alternative ($E(\omega)$) de faible amplitude et de fréquence variable ($f = 0,1$ à 10^7 Hz, reliée à la pulsation ω par $\omega = 2\pi f$) est alors appliquée à l'échantillon. Le courant alternatif analysé ($I(\omega)$) a une amplitude qui est fonction de l'impédance ($Z(\omega)$) du système et qui peut être déphasée d'un temps φ . Cette impédance peut s'écrire sous la forme :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z' + jZ''$$

avec Z' et Z'' les parties réelles et imaginaires de l'impédance. Les données recueillies sont alors représentées dans un diagramme de Nyquist qui prend la forme $-Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$, voir Figure II.9. Ce diagramme permet de représenter aisément les différentes contributions (grains, joints de grains, électrodes, défauts...) qui prennent la forme de demi-cercles.

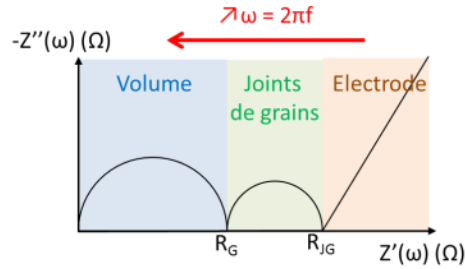


Figure II.9 : Diagramme d'impédance complexe d'une céramique polycristalline.

Ces demi-cercles sont plus ou moins convolués et le logiciel Zview permet de séparer chaque contribution. Dans le domaine des hautes fréquences, le demi-cercle d'impédance observé est caractéristique de la résistance intrinsèque des grains. Les moyennes fréquences mettent en évidence la résistance des défauts principalement liés aux joints de grains, mais aussi aux fissures, pores ou encore phases secondaires. Enfin, l'électrode donne une réponse au niveau des basses fréquences.

La principale grandeur à déterminer sur un diagramme de Nyquist est la résistance intrinsèque du grain (R_G) et celle des joints de grains (R_{JG}). Elles sont définies par l'intersection de chaque demi-cercle avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire $Z_R(\omega) = R$. La conductivité intrinsèque au grain (σ_G) et du joint de grains (σ_{JG}) sont alors liées à leur résistance (R_G et R_{JG}) et au facteur de forme de l'échantillon par la relation : $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$ avec σ la conductivité en $S \cdot cm^{-1}$, R la résistance en ohm, l l'épaisseur de l'échantillon en cm et S la surface de l'échantillon en cm^2 . La conductivité totale est alors donnée par $\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_G} + \frac{1}{\sigma_{JG}}$, ce phénomène étant thermiquement activé, elle suit une loi de type Arrhenius : $\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$, avec E_a l'énergie d'activation. Pour chaque température mesurée, le logarithme de la conductivité peut alors être tracé en fonction de l'inverse de la température sous la forme d'une droite (Figure II.10).¹⁶⁻¹⁸

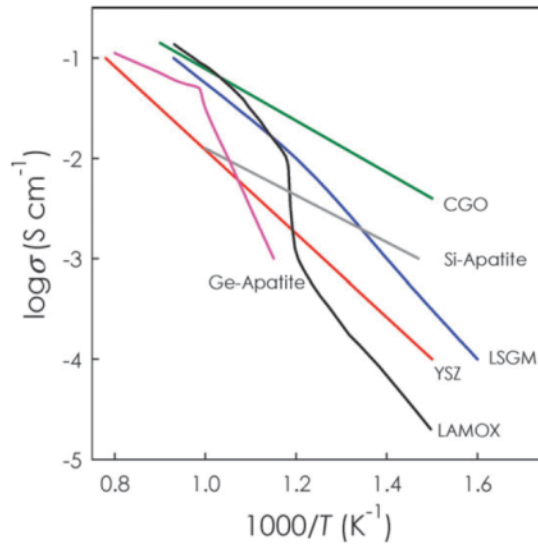


Figure II.10 : Conductivité totale de matériaux conducteurs ioniques d'intérêt.¹⁶ YSZ: $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$; CGO: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$; LSGM: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$; LAMOX: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; Si-apatite: $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$; et Ge-apatite: $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$.

II.2.6. Autres caractérisations

II.2.6.a. Mesure de la densité par poussée d'Archimède

La densité de nos matériaux (verre céramique) est déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède. Cette méthode consiste à mesurer la masse d'un échantillon (non poreux et stable vis-à-vis du solvant) dans l'air (m) et une fois immergé dans un solvant (m_{app}). L'échantillon est attaché à un fil (relié à une balance) pour la mesure dans le solvant. Il subit alors les forces liées à son poids ($\vec{P}$), à la poussée d'Archimède ($\vec{P}_A$) et à la tension du fil ($\vec{T}$), voir Figure II.11. La tension du fil peut être assimilée au poids apparent de l'échantillon une fois immergé dans le solvant.

Ainsi la masse volumique de l'échantillon est calculée par la relation :

$$\rho_{ech} = \frac{m}{m - m_{app}} \times \rho_{solvant}$$
 Le solvant utilisé est de l'éthanol absolu dont la densité est de 789,24 g/L à 20 °C.

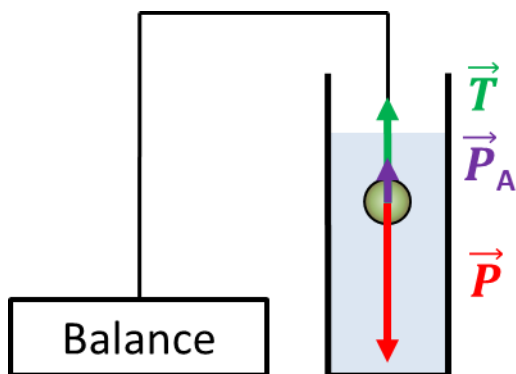


Figure II.11 : Schéma de la mesure de densité par la méthode de la Poussée d'Archimède.

II.2.6.b. Mesure de l'état d'oxydation par XANES

L'étude du degré d'oxydation du terbium et de l'euprium de nos céramiques est menée à partir d'expériences de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Les expériences XANES consistent à mesurer l'absorption d'un rayonnement X à proximité du seuil d'énergie de l'ion considéré. L'étude a été réalisée sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL en collaboration avec Louis Hennet de notre équipe. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon avec une énergie (longueur d'onde) variable encadrant le seuil d'énergie de l'ion considéré (seuils L_3 du terbium III à 7515 eV¹⁹ et de l'euprium III à 6983 eV²⁰).

Une première chambre à ionisation permet de mesurer l'intensité I_0 du faisceau avant absorption. Le faisceau traverse ensuite l'échantillon (dilué dans du nitrure de bore afin d'atteindre un saut d'énergie au niveau du seuil de 1) avant de passer dans une seconde chambre à ionisation qui mesure l'intensité I du faisceau après absorption partielle par l'échantillon. Après avoir tracé la courbe $I/I_0 = f(E)$, il est possible de déconvoluer les pics correspondant à chaque état d'oxydation du système. Une référence contenant une quantité bien connue pour les différents degrés d'oxydation permet ensuite de relier l'aire des pics à la proportion des états d'oxydation.

Références

- (1) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* 2007, 40, 786–790.
- (2) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Palatinus, L. Charge Flipping Combined with Histogram Matching to Solve Complex Crystal Structures from Powder Diffraction Data. *Z. Kristall.* 2007, 222 (2), 47–53.
- (3) Boultif, A.; Louer, D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method. *J. Appl. Crystallogr.* 1991, 24, 987–993.
- (4) Werner, P.; Eriksson, L.; Westdahl, M. Treor, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* 1985, 18 (OCT), 367–370.
- (5) Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. WinPLOT: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. In *Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2*; Delhez, R., Mittemeijer, E. J., Eds.; Trans Tech Publications Ltd: Zurich-Uetikon, 2001; Vol. 378–3, pp 118–123.
- (6) Rodriguezcarvajal, J. Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B* 1993, 192 (1–2), 55–69.
- (7) Lebail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. Abinitio Structure Determination of Lisbwo6 by X-Ray-Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23 (3), 447–452.
- (8) Oszlanyi, G.; Suto, A. Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping. *Acta Crystallogr. Sect. A* 2004, 60, 134–141.
- (9) Oszlanyi, G.; Suto, A. Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping. II. Use of Weak Reflections. *Acta Crystallogr. Sect. A* 2005, 61, 147–152.
- (10) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Kristall.* 2014, 229 (5), 345–352.
- (11) Brown, I.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal-Structure Database. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 1985, 41 (AUG), 244–247.
- (12) Lallemant, L.; Garnier, V.; Bonnefont, G.; Marouani, A.; Fantozzi, G.; Bouaouadja, N. Effect of Solid Particle Impact on Light Transmission of Transparent Ceramics: Role of the Microstructure. *Optical Materials* 2014, 37, 352–357.
- (13) Bai, G.; Tsang, M.-K.; Hao, J. Luminescent Ions in Advanced Composite Materials for Multifunctional Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26 (35), 6330–6350.
- (14) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. *Chemical Society Reviews* 2005, 34 (12), 1048.
- (15) Mccamy, C. Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates. *Color Res. Appl.* 1992, 17 (2), 142–144.
- (16) Malavasi, L.; Fisher, C. A. J.; Islam, M. S. Oxide-Ion and Proton Conducting Electrolyte Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39 (11), 4370–4387.
- (17) Mahato, N.; Banerjee, A.; Gupta, A.; Omar, S.; Balani, K. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. *Prog. Mater. Sci.* 2015, 72, 141–337.
- (18) Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* 1990, 2 (3), 132–138.
- (19) Potdevin, A.; Chadeyron, G.; Briois, V.; Leroux, F.; Mahiou, R. Modifications Involved by Acetylacetone in Properties of Sol-Gel Derived Y3Al5O12: Tb3+ - II: Optical Features. *Dalton Trans.* 2010, 39 (37), 8718–8724.
- (20) Sampaio, D. V.; Souza, N. R. S.; Santos, J. C. A.; Silva, D. C.; Fonseca, E. J. S.; Kucera, C.; Faugas, B.; Ballato, J.; Silva, R. S. Translucent and Persistent Luminescent SrAl2O4:Eu2+ Dy3+ Ceramics. *Ceram. Int.* 2016, 42 (3), 4306–4312.

Chapitre III : Voies d'amélioration des céramiques de BaAl_4O_7

Récemment, l'élaboration d'une céramique transparente par cristallisation complète et congruente (c'est-à-dire de même composition) du verre de composition BaAl_4O_7 ^{1,2} a ouvert de nouvelles possibilités quant à l'obtention de céramiques transparentes. Cette nouvelle phase présente de remarquables propriétés de scintillation qui s'approchent de celles des meilleurs matériaux scintillateurs commerciaux.³

Cependant, la synthèse du verre initial nécessite de passer par la fusion du mélange des précurseurs (carbonate de baryum et oxyde d'aluminium) se situant à une température d'environ 2 100 °C. Une trempe rapide (300 °C/s) est ensuite nécessaire pour parvenir à la vitrification de l'aluminate de baryum. Les caractéristiques d'un four de trempe classique ne sont pas adaptées à la synthèse de ce verre (température et vitesse de trempe trop faibles), d'où l'utilisation d'un système de vitrification plus performant : un chauffage laser couplé à un léviteur aérodynamique (décrit dans la partie expérimentale). Ce procédé, quoique très performant ($T_{\text{max}} = 3\,000\text{ °C}$, vitesse de trempe de 300 °C/s), ne permet cependant d'élaborer que de petites quantités de verre, c'est-à-dire des billes de quelques millimètres de diamètre (Figure III.1).



Figure III.1 : Photographie des billes de verre et céramiques de BaAl_4O_7 (formes α et β), après polissage pour obtenir un disque de 1 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre.

Cette contrainte de taille limite le développement des céramiques transparentes de BaAl_4O_7 malgré des propriétés de scintillation remarquables (rendement de scintillation de 30 % inférieur au CsI:Tl , mais niveau de rémanence un ordre de grandeur inférieur, améliorant le temps de réponse).³ L'objectif de ce travail est de parvenir à des conditions de synthèse du verre parent plus aisées et réalisables dans un four de trempe, dans le but d'élaborer des céramiques de tailles plus importantes.

Un verrou technologique important doit par contre être surmonté : pour conduire à une céramique transparente, le composé doit vitrifier sans ajout

d'agents qui facilitent la synthèse du verre par la diminution de la température de fusion (tels que des agents fondants : Na_2O , K_2O), qui amèneraient de la diffusion de la lumière suite à la formation de phases parasites. Des substitutions avec des agents formateurs de réseau (B_2O_3 ou SiO_2) ont aussi été essayées pour faciliter la vitrification, mais sans succès. Deux voies seront présentées dans ce chapitre. La première consiste à abaisser la température de fusion du mélange vitrifiable en remplaçant l'alumine (Al_2O_3) par de l'oxyde de gallium (Ga_2O_3).⁴ La seconde consiste à s'éloigner de la limite du domaine vitrifiable, correspondant au composé BaAl_4O_7 , en augmentant la quantité d'oxyde de baryum dans le verre ce qui devrait faciliter la vitrification.⁵

III.1. BaGa_4O_7 : une nouvelle phase cristalline obtenue par cristallisation directe à partir du milieu fondu

Substituer les atomes d'aluminium d'une structure par des atomes de gallium est une méthode qui permet d'abaisser la température de fusion du composé tout en conservant généralement les mêmes caractéristiques structurales. Ainsi, par exemple, les températures de fusion des grenats diminuent d'environ 150 °C entre l'aluminate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($T_f = 1\,930\text{ °C}$) et le gallate $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($T_f = 1\,790\text{ °C}$), tout en conservant une structure cristallographique identique.⁶ Cette technique a été appliquée pour tenter de synthétiser la phase analogue à BaAl_4O_7 : BaGa_4O_7 .

III.1.1. Synthèse de BaGa_4O_7 par cristallisation du milieu fondu

Les poudres de précurseurs de carbonate de baryum et d'oxyde de gallium (Strem Chemicals avec une pureté de 99,9 %) sont broyées et mélangées intimement, en respectant un rapport 1:2, auxquelles est ajouté un excès de 2 % massique de BaCO_3 pour compenser la volatilisation de BaO lors de la fusion. Le mélange est chauffé à 1 250 °C pendant 12 h dans un creuset en platine afin d'éliminer le dioxyde de carbone contenu dans BaCO_3 et de faire réagir la totalité de l'oxyde de baryum et une partie de l'oxyde de gallium dans un oxyde mixte (BaGa_2O_4), ce qui permet de limiter la volatilisation de l'oxyde de baryum lors du traitement à haute température qui va suivre. Après un dernier broyage, le mélange est finalement fondu à 1 475 °C pendant 15 min. Bien que le creuset soit trempé dans l'eau, le verre ne peut être obtenu, le liquide cristallisant systématiquement lors du

refroidissement. Il faut noter que la vitesse de trempe du léviteur aérodynamique couplé au chauffage laser est elle aussi insuffisante pour vitrifier le mélange $\text{BaO} - 2 \text{Ga}_2\text{O}_3$. Le solide formé est fortement contraint à cause d'une cristallisation dendritique (aiguilles visibles à l'œil nu) et seule une poudre peut être extraite du creuset (en encart de la Figure III.2).

La poudre synthétisée est analysée par diffraction des rayons X (Figure III.2). Le diffractogramme obtenu ne correspond à aucun des deux polymorphes de BaAl_4O_7 , ni même à une phase répertoriée dans la base de données ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) contenant uniquement des atomes de baryum, gallium et oxygène. Cependant, sans restriction sur les éléments le diffractogramme correspond à la phase $\text{Ba}_3\text{Sb}_{0,5}\text{Ga}_{10,5}\text{O}_{20}$ (JCPDF 047-0536) dont la structure n'est pas rapportée. La phase $\text{Ba}_3\text{Sb}_{0,5}\text{Ga}_{10,5}\text{O}_{20}$ présente une maille monoclinique $12/m$ et des paramètres $a = 15,15$, $b = 11,71$, $c = 5,14 \text{ \AA}$ et $\beta = 91,07^\circ$. Le décalage observé entre les réflexions du composé synthétisé et celles de $\text{Ba}_3\text{Sb}_{0,5}\text{Ga}_{10,5}\text{O}_{20}$ est attribué à des paramètres de maille différents. Une étude par EDX a permis de vérifier que le rapport molaire de Ba/Ga est bien égal à $\frac{1}{4}$. La phase obtenue par cristallisation à partir du liquide, en l'absence de phases secondaires, correspond donc bien à la composition BaGa_4O_7 .

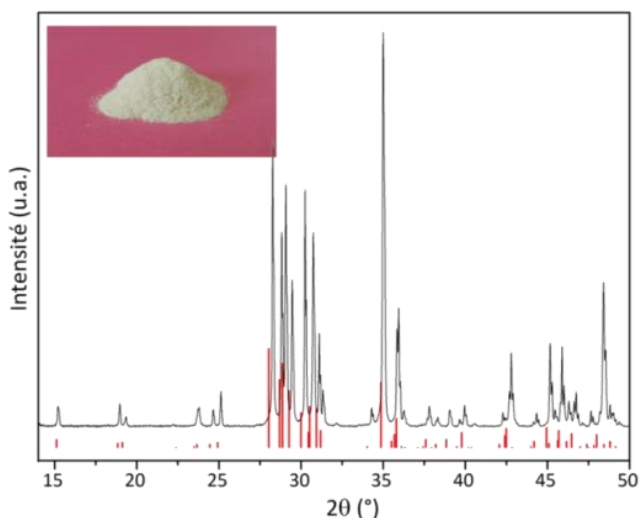


Figure III.2 : Diffractogramme de rayon X de la nouvelle phase, dont les réflexions correspondent à la structure de $\text{Ba}_3\text{Ga}_{10,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_{20}$. En encart est présentée une photographie de la poudre obtenue après fusion de $\text{BaO} - 2 \text{Ga}_2\text{O}_3$, refroidissement et broyage.

III.1.2. Détermination structurale

En raison de paramètres de maille importants ($> 15 \text{ \AA}$ pour a) et de la faible symétrie de la maille monoclinique, ce nouveau composé est ensuite caractérisé par diffraction du rayonnement synchrotron sur la ligne 11BM de l'Advanced Photon Source à Argonne, avec une longueur d'onde de $0,41422 \text{ \AA}$. Pour commencer, les premières réflexions du diffractogramme sont indexées par l'intermédiaire des méthodes DICVOL⁷ et TREOR,⁸ afin de déterminer une maille cristalline. Les deux programmes convergent vers une solution unique qui consiste en une maille monoclinique $I2/m$ avec pour paramètres $a \approx 15,05 \text{ \AA}$, $b \approx 11,7 \text{ \AA}$, $c \approx 5,15 \text{ \AA}$ et $\beta \approx 91,07^\circ$, vérifiant la similarité avec la structure de $\text{Ba}_3\text{Ga}_{10,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_{20}$ référencée dans la base de données ICDD. En rentrant ces paramètres dans la base de données ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), il apparaît une correspondance avec une structure de type $A_3BC_{10}O_{20}$ où généralement A , B et C sont respectivement des atomes bivalents ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), tétravalents ou pentavalents ($B = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Sb}$ ou Bi) et trivalents ($C = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$).⁹⁻¹⁸

Cette structure, de type $A_3BC_{10}O_{20}$, peut être décrite selon l'axe c comme des colonnes d'octaèdres $(B/C)O_6$ (sites $C1$ et $C2$) reliés par leurs arêtes. Perpendiculairement à l'axe a , les tétraèdres $(C)O_4$ (sites $C3$ et $C4$), partagent leurs sommets pour former des feuillets. La structure est complétée par les atomes A qui occupent le centre de canaux pentagonaux (site $A2$) et hexagonaux (site $A1$) formés par la succession de tétraèdres $(C3/C4)O_4$ et d'octaèdres $(B/C1/C2)O_6$ (Figure III.3).

Un premier affinement LeBail est effectué sur le diffractogramme du rayonnement synchrotron à partir de la maille monoclinique $I2/m$ obtenue précédemment. Il donne des facteurs de confiance satisfaisants ($R_{wp} = 8,35 \%$; $R_p = 6,03 \%$ et $\chi^2 = 2,80$), confirmant les similarités avec la structure $A_3BC_{10}O_{20}$.

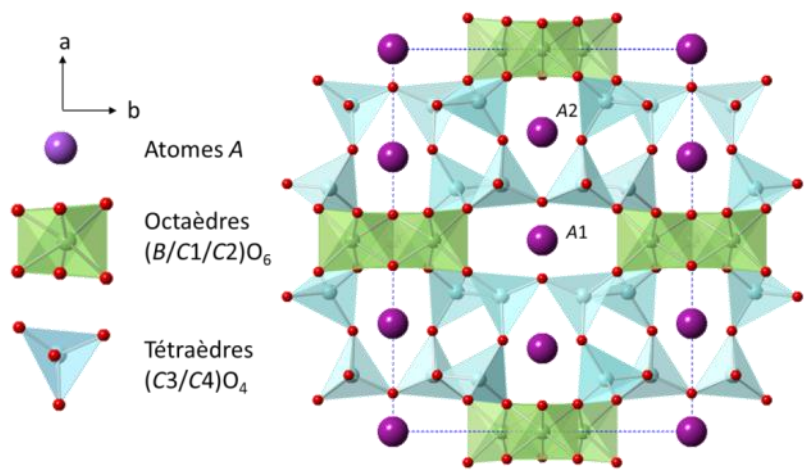


Figure III.3 : Projection de la structure de $A_3BC_{10}O_{20}$ selon l'axe c . Les atomes A sont représentés par les sphères violettes dans les canaux pentagonaux (A2) et hexagonaux (A1), formés par les tétraèdres $(C3/C4)O_4$ en bleu et les octaèdres $(B/C1/C2)O_6$ en vert.

Un composé appartenant à la structure $A_3BC_{10}O_{20}$ a particulièrement retenu notre attention : $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$ (ICSD 50956 – PDF 89-4705).¹² Il est en effet le seul à contenir simultanément des atomes de baryum et de gallium. Dans ce composé, les sites bismuth sont situés dans les canaux pentagonaux à proximité (0,5 Å) des sites baryum (Ba2) avec lesquels ils occupent à part égale (50/50) ces canaux. Les atomes B correspondent dans ce cas aux atomes de gallium (Table III.1).

Table III.1 : Paramètres structuraux du modèle de départ: $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$ (ICSD 50956 – PDF 89-4705).¹²

atome	site	x	y	z	occupation
Ba1	2a	0	0	0	1
Ba2	4i	0,282(1)	0	0,034(1)	0,5
Bi1	4i	0,289(1)	0	0,940(1)	0,5
Ga1	2b	0	0,5	0	1
Ga2	4h	0	0,636(1)	0,5	1
Ga3	8j	0,354(1)	0,362(1)	0,010(1)	1
Ga4	8j	0,136(1)	0,288(1)	0,978(1)	1
O1	4i	0,433(1)	0	0,833(3)	1
O2	4i	0,900(1)	0	0,419(3)	1
O3	8j	0,237(1)	0,367(1)	0,889(2)	1
O4	8j	0,418(1)	0,249(1)	0,843(2)	1
O5	8j	0,853(1)	0,148(1)	0,871(2)	1
O6	8j	0,928(1)	0,382(1)	0,813(2)	1

Un affinement Rietveld est ensuite réalisé avec la structure de $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$ comme modèle de départ et en considérant que les sites *A*, *B* et *C* sont complètement occupés par des atomes de baryum (site *A*) et de gallium (sites *B* et *C*), conduisant à la composition initiale $\text{Ba}_3\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$. A partir de cet affinement, l'observation des cartes de Fourier différence ($F_{\text{observée}} - F_{\text{calculée}}$) révèle la présence de deux pics de densité électronique autour des atomes de Ba2 (Figure III.4). Ces densités résiduelles sont attribuées à deux nouveaux sites cristallographiques 4i en position $(x, \frac{1}{2}, z)$. Compte tenu des valeurs des distances observées (longueur des liaisons avec l'oxygène variant de 1,98 à 2,23 Å) qui sont typiques d'une liaison Ga-O (1,8 - 2 Å), comparées à des liaisons Ba-O supérieures à 2,5 Å, ces sites sont considérés comme occupés par du gallium (sites supplémentaires Ga5 et Ga6). Ces atomes de gallium sont cependant trop proches des atomes Ba2, ce qui suggère une occupation mixte du tunnel pentagonal, déjà observée dans le cas de $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$. L'affinement des taux d'occupation de ces trois atomes conduit respectivement à des valeurs de 93,1(2) %, 8,2(2) % et 6,3(2) % pour Ba2, Ga5 et Ga6, ce qui est cohérent avec une occupation totale des canaux pentagonaux soit par un atome de baryum (Ba2), soit par la coexistence de deux atomes de gallium (Ga5 et Ga6). Cette occupation mixte amène à une composition intermédiaire de $\text{Ba}_{2,86}\text{Ga}_{11,29}\text{O}_{20}$, ou plus simplement de $\text{BaGa}_{3,94}\text{O}_{6,99}$ qui se rapproche de la composition nominale BaGa_4O_7 .

A ce stade de la résolution structurale, le polyèdre de coordination des atomes de Ga5 reste incomplet (Ga5 est seulement lié à 3 oxygènes). Compte tenu du facteur de diffusion atomique de l'oxygène (masqué par des atomes de baryum et gallium à proximité présentant une plus forte densité électronique) et du faible taux d'occupation attendu pour cet atome (< 10 % car lié à Ga5), de la diffraction neutronique va permettre de localiser cet oxygène. Un affinement Rietveld est effectué à partir des données de diffraction neutronique acquises sur la ligne 3T2 du laboratoire Léon Brillouin de Saclay avec une longueur d'onde de 1,22519 Å. L'observation des cartes de Fourier différence met en évidence un oxygène supplémentaire, nommé O7, localisé sur un site 4i à une distance de 2,2(1) Å et 1,7(1) Å des atomes de Ga5 et Ga6. Après affinement, la valeur du taux d'occupation obtenue pour cet oxygène est de 5,2(1) %, ce qui est proche de celles déterminées pour Ga5 (8,2(2) %) et Ga6 (6,3(2) %). Lors de l'affinement final, les taux d'occupation de Ga5, Ga6 et O7 sont contraints à

être égaux pour éviter toute instabilité, ainsi la cavité sera toujours occupée soit par un site Ba2 soit par la coexistence des sites Ga5, Ga6 et O7. On considère également que les canaux pentagonaux sont complètement remplis, ajoutant une seconde contrainte sur les taux d'occupation de Ba2 et Ga5 ($\text{occ}(\text{Ba2}) + \text{occ}(\text{Ga5}) = 1$). L'ajout de cet oxygène améliore les facteurs de confiance de l'affinement ($R_{\text{wp}} = 3,85 \%$, $R_p = 3,11 \%$ et $\chi^2 = 2,57$), confirmant la présence de cet oxygène.

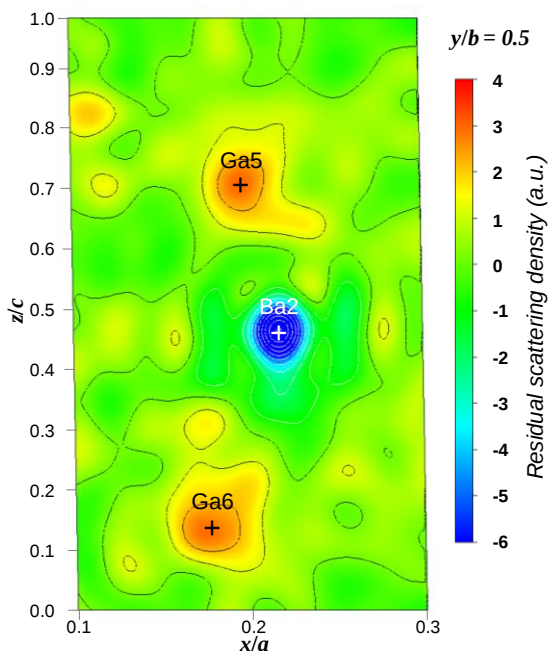


Figure III.4. Projection selon l'axe y ($y/b = 0,5$) de la carte de Fourier différence après affinement du diffractogramme synchrotron de la structure modifiée $\text{Ba}_3\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$. Deux densités résiduelles sont clairement visibles autour de Ba2. Les croix correspondent à l'emplacement des sites Ba2, Ga5 et Ga6.

L'utilisation de données de diffraction synchrotron est ici un atout considérable puisqu'elle permet d'accéder, à travers la très forte résolution de cette méthode, à un désordre structural (occupation mixte des canaux) délicat à mettre en évidence.

Un dernier affinement effectué sur le diffractogramme acquis par rayonnement synchrotron (Figure III.5) est stable et mène à de bons facteurs de confiance ($R_{\text{wp}} = 7,66 \%$, $R_p = 6,11 \%$ et $\chi^2 = 1,48$). Le site O1 voit son taux d'occupation diminuer légèrement (à $83(2) \%$) afin de

respecter l'électronéutralité de la structure. Cette diminution doit se faire par des réorganisations locales au niveau des octaèdres de gallium reliés à cet O1. Cela conduit à une composition finale déterminée par affinement de $\text{Ba}_{5,68(5)}\text{Ga}_{22,6(1)}\text{O}_{39,6(2)}$ ou plus simplement $\text{BaGa}_{3,99(2)}\text{O}_{6,98(3)}$ en accord avec la composition nominale BaGa_4O_7 .

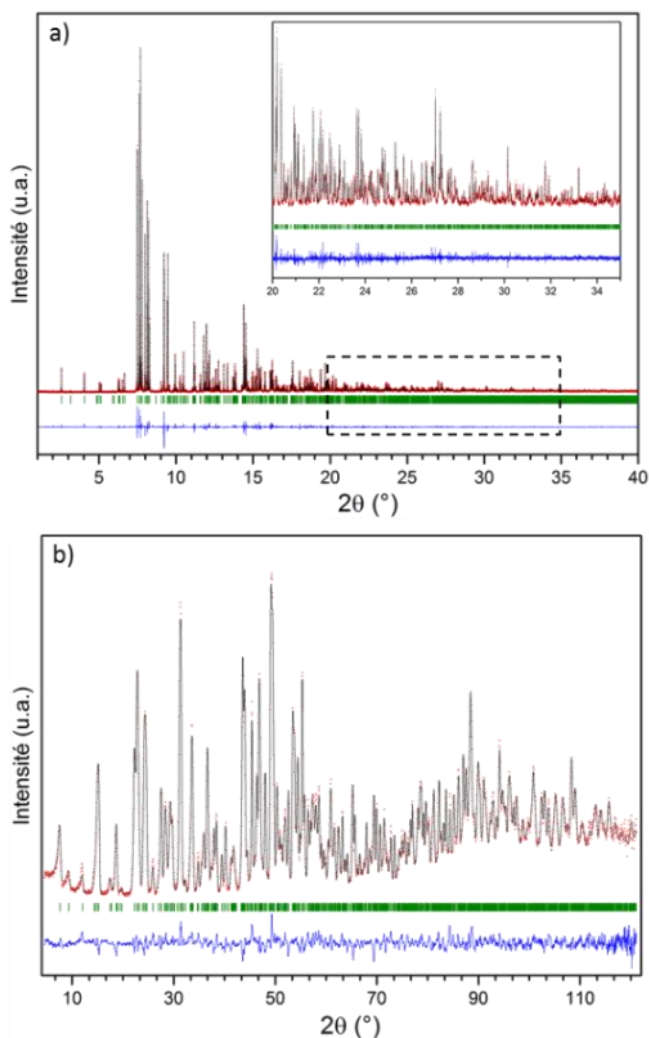


Figure III.5 : Affinement Rietveld final de BaGa_4O_7 (a) des données synchrotron ($R_{wp} = 7,66 \%$, $R_p = 6,11 \%$ et $\chi^2 = 1,48$) et (b) neutron ($R_{wp} = 3,85 \%$, $R_p = 3,11 \%$ et $\chi^2 = 2,57$). Les points rouges correspondent aux mesures expérimentales, en noir le diffractogramme calculé et en bleu la différence des deux. Les lignes vertes correspondent aux réflexions de Bragg.

III.1.3. Description structurale de la nouvelle phase BaGa₄O₇

BaGa₄O₇ cristallise dans le système monoclinique I2/m avec deux unités asymétriques par maille et a pour paramètres de maille $a = 15,06881(2)$, $b = 11,70914(1)$, $c = 5,142855(6)$ Å et $\beta = 91,04519(6)^\circ$. Les paramètres finaux de l'affinement synchrotron sont rapportés dans la Table III.2 et les valeurs des *bond valence sum* (BVS)¹⁹ sont listées dans la Table III.3. Les résultats des BVS sont très proches de celles attendues puisqu'elles correspondent au degré d'oxydation des atomes de baryum et de gallium, respectivement deux (Ba²⁺) et trois (Ga³⁺). Cependant les atomes de Ga5 et Ga6 font figures d'exception avec des BVS à 1,9 et 2,3. Les longueurs moyennes des liaisons trouvées pour les Ga5-O et Ga6-O sont comparables à celles observées pour des atomes de gallium en site octaédrique (autour de 2 Å) et sembleraient donc indiquer que les atomes supplémentaires de gallium soient légèrement sous liés dans notre modèle (4 et 5 liaisons dans ce modèle contre 6 en site octaédrique). En raison des faibles quantités des sites Ga5, Ga6 et O7 ainsi que de la complexité du système, il est malheureusement impossible d'observer ces coordinances avec par exemple des techniques de résonance magnétique nucléaire. Cette déviation pourrait s'expliquer par une réorganisation locale des défauts pour accommoder la structure. Cependant, cette réorganisation ne doit se faire que localement puisqu'aucune réflexion supplémentaire relative à l'existence d'une surstructure, et donc à l'arrangement périodique des atomes de Ba2 et Ga5/Ga6 à l'intérieur des tunnels, n'apparaît sur aucun cliché de diffraction électronique (Figure III.6) ainsi que sur le diffractogramme collecté par rayonnement synchrotron.

Table III.2 : Paramètres de l'affinement final de la structure de BaGa_4O_7 d'après les données synchrotron. *les taux d'occupation sont contraints (Ba2, Ga5, Ga6 et O7) et *le facteur d'agitation thermique est fixé pour O7.

atome	site	x	y	z	occupation	$U_{\text{iso}} \times 100$
Ba1	2a	0	0	0	1	1,29(1)
Ba2	4i	0,28241(3)	0	0,02624(8)	0,92*	1,13(2)
Ga1	2b	0	0,5	0	1	0,93(3)
Ga2	4h	0	0,63647(5)	0,5	1	1,12(2)
Ga3	8j	0,35404(3)	0,36166(3)	0,01194(9)	1	0,77(2)
Ga4	8j	0,13619(3)	0,28670(3)	0,97626(9)	1	0,908(4)
Ga5	4i	0,2006(5)	0,5	0,7113(16)	0,08*	1,7(2)
Ga6	4i	0,1821(6)	0,5	0,1594(18)	0,08*	3,1(2)
O1	4i	0,4397(3)	0	0,8228(7)	0,83(2)	1,1(2)
O2	4i	0,9006(2)	0	0,4161(7)	1	1,53(9)
O3	8j	0,2383(2)	0,3629(2)	0,9111(5)	1	1,84(7)
O4	8j	0,4169(2)	0,2457(2)	0,8447(4)	1	0,68(5)
O5	8j	0,8584(2)	0,1450(2)	0,8644(4)	1	0,94(5)
O6	8j	0,9268(2)	0,3815(2)	0,8069(5)	1	1,40(7)
O7	4i	0,234(3)	0	0,115(9)	0,08*	1*

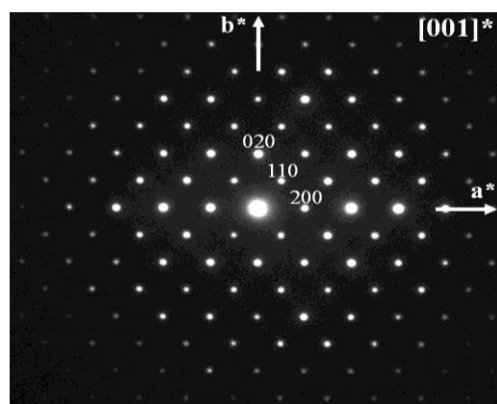


Figure III.6 : Cliché de diffraction électronique de la poudre de BaGa_4O_7 selon l'axe de zone $[001]^*$. Aucune réflexion correspondant à une surstructure n'est présente, selon les axes a^* ou b^* .

Table III.3 : Distance interatomique et bond valence sum (BVS) dans la structure de BaGa₄O₇.

Liaison	Nb	Longueur (Å)	BVS	Liaison	Nb	Longueur (Å)	BVS
Ba1 – O2	2	2,634(3)	1,91(2)	Ga3 – O2	1	1,836(2)	3,10(2)
Ba1 – O5	4	2,805(2)		Ga3 – O3	1	1,810(2)	
Ba2 – O1	1	2,608(4)	1,97(1)	Ga3 – O4	1	1,873(2)	3,01(1)
Ba2 – O3	2	2,776(2)		Ga3 – O5	1	1,814(2)	
Ba2 – O5	2	2,782(2)		Ga4 – O3	1	1,815(2)	
Ba2 – O6	2	2,937(2)		Ga4 – O4	1	1,860(2)	
				Ga4 – O5	1	1,852(2)	
Ga1 – O1	2	1,907(4)	3,12(2)	Ga4 – O6	1	1,848(2)	
Ga1 – O6	4	2,022(2)		Ga5 – O1	1	2,118(9)	
Ga2 – O1	2	2,045(2)	3,11(1)	Ga5 – O3	2	1,984(5)	1,9(1)
Ga2 – O4	2	1,951(2)		Ga5 – O7	1	1,96(5)	
Ga2 – O6	2	1,954(2)		Ga6 – O3	2	2,228(7)	
				Ga6 – O6	2	2,158(8)	2,3(2)
				Ga6 – O7	1	1,70(4)	

Les structures de type $A_3BC_{10}O_{20}$ sont habituellement stabilisées par un hétéroatome B qui est tétravalent ou pentavalent (Sn, Ti, Ge, Si, Ta, Sb ou Bi).^{9–18} Dans notre cas, en l’absence de cet hétéroatome, la structure de la phase BaGa₄O₇ semble stabilisée par la présence de défauts dans les canaux pentagonaux remplis soit par le triplet Ga5-Ga6-O7 (8% d’occupation), soit par Ba2 (92% d’occupation) (Figure III.7).

Si le Ga5 est bien en site tétraédrique (Table III.3 et Figure III.7), le Ga6 est quant à lui connecté à 5 oxygènes. Cette coordinance est assez inhabituelle pour le gallium mais a déjà été observée dans d’autres structures telles que BaGa₁₂O₁₉¹² ou encore La_{1+x}Sr_{1-x}Ga₃O_{7+δ}^{20,21} et nous n'excluons pas la possibilité qu'un oxygène supplémentaire soit présent localement dans la structure et conduise à un Ga6 en site octaédrique bien qu'il ne soit pas visible sur les cartes de Fourier issues des données de diffraction neutrons.

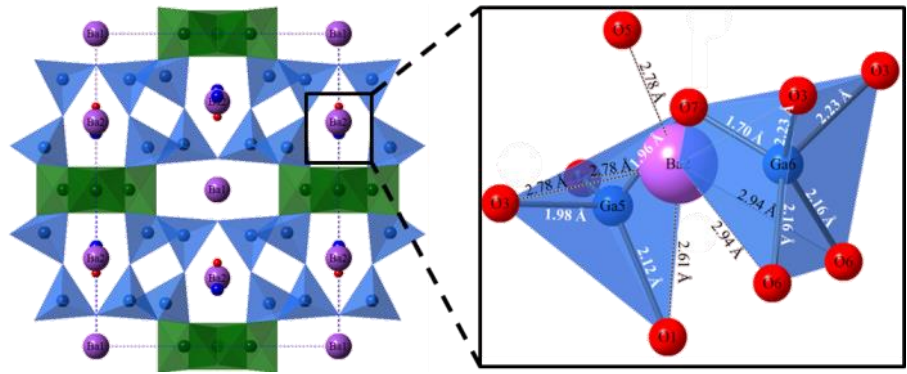


Figure III.7 : Représentation de la structure de BaGa₄O₇ selon l'axe c . Agrandissement de l'intérieur des canaux pentagonaux, où les polyèdres de Ga5 et Ga6 sont représentés simultanément aux atomes de Ba2.

III.1.4. Essai de synthèse par voie solide

Ce matériau n'étant pas rapporté dans le diagramme binaire $\text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ pourtant bien connu²² (Figure III.8) et comportant les phases $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$,²³ $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$,²⁴⁻²⁶ BaGa_2O_4 ²⁷⁻²⁹ et $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$,^{22,30} il se pourrait qu'il ne soit synthétisable que par cristallisation à partir du milieu fondu.

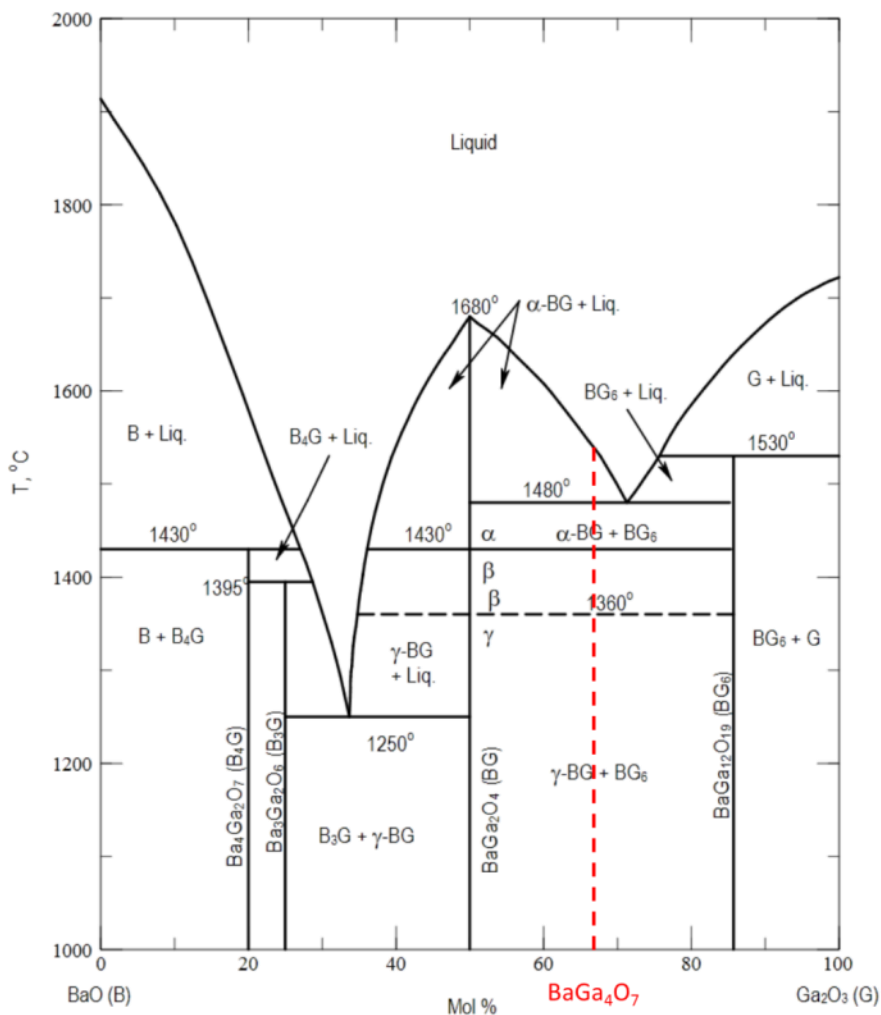


Figure III.8 : Diagramme binaire $\text{BaO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$.²² Le trait rouge correspond à la nouvelle phase BaGa_4O_7 .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tenté de synthétiser ce nouveau composé par voie solide. Les réactions sont suivies *in situ* par diffraction des rayons X (Figure III.9) pour mettre en évidence les différentes

phases cristallines formées en fonction de la température. Le mélange des poudres de précurseurs (BaCO_3 et Ga_2O_3) est ainsi caractérisé de la température ambiante jusqu'à la fusion du composé. Les diffractogrammes ont été enregistrés tous les 100 °C avec un temps d'analyse d'une heure pour chaque température. Depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C, aucun changement n'est observé. A 700 °C, BaCO_3 commence à se décomposer et à réagir avec une partie du Ga_2O_3 pour former BaGa_2O_4 . De 800 °C à 1 000 °C, BaGa_2O_4 subit une transformation en passant du groupe d'espace P6_3 à P6_322 . Finalement BaGa_2O_4 et Ga_2O_3 résiduels restent inchangés jusqu'à la fusion à 1 440 °C. Lors de la redescente en température, seule la nouvelle phase BaGa_4O_7 cristallise.

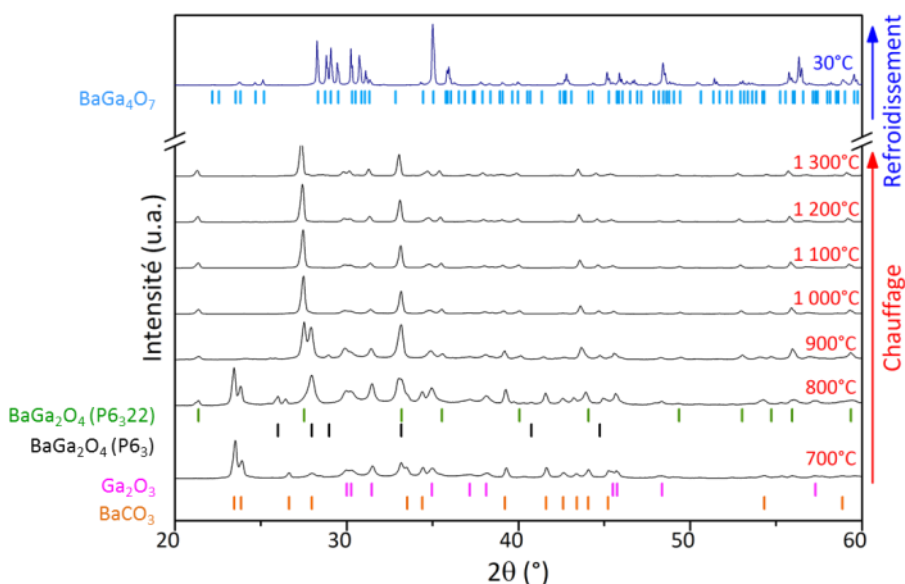


Figure III.9 : DRX in situ en température de la composition nominale de BaGa_4O_7 , depuis la température ambiante jusqu'à 1 300 °C. Le diffractogramme du haut est obtenu à température ambiante, après fusion puis refroidissement du mélange de départ. Les symboles orange, roses, noirs, verts et bleus correspondent respectivement aux indexations des phases BaCO_3 , Ga_2O_3 , BaGa_2O_4 (P6_3), BaGa_2O_4 (P6_322) et BaGa_4O_7 .

Ces résultats indiquent que la phase BaGa_4O_7 ne semble pas pouvoir être synthétisable par réaction à l'état solide puisqu'elle n'est pas observée avant sa fusion, même en faible quantité. La cristallisation depuis le liquide est donc dans ce cas une méthode simple et rapide pour synthétiser ce nouveau composé.

Finalement, une étude en analyse thermique sur la phase cristallisée de BaGa_4O_7 montre que cette nouvelle phase cristalline, élaborée par cristallisation directe lors du refroidissement à partir du milieu fondu, est stable jusqu'à la fusion, dans la mesure où aucune transition intermédiaire n'est visible sur la courbe présentée à la Figure III.10 et confirmée par diffraction des rayons X *in situ* en température.

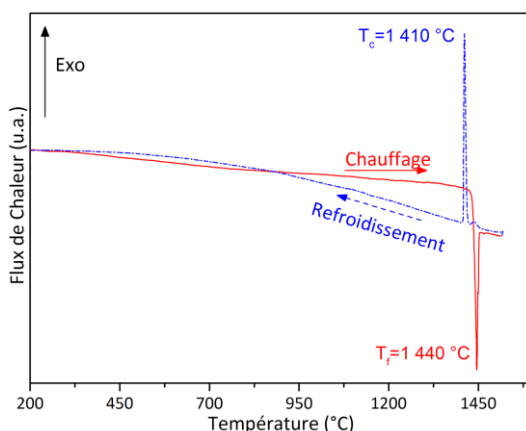


Figure III.10 : Analyse thermique par DSC de la phase cristallisée de BaGa_4O_7 . Aucune transition n'est visible jusqu'à la fusion de BaGa_4O_7 à 1440 °C. La courbe de refroidissement en pointillé montre la recristallisation de BaGa_4O_7 à 1410 °C.

III.1.5. Propriétés de luminescence de BaGa_4O_7

La phase cristalline BaAl_4O_7 a des propriétés de luminescence (excitation UV) et de scintillation (excitation par un rayonnement X ou γ) remarquables lorsqu'elle est dopée avec de l'euprium.³ Nous avons donc choisi d'observer la luminescence de BaGa_4O_7 après dopage avec différentes concentrations en euprium, selon la formule suivante $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ (ou $x = 0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ et $0,2$). La synthèse de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ est réalisée suivant le même protocole que la phase BaGa_4O_7 pure à la différence que de l'oxyde d'euprium (Eu_2O_3) est substitué à l'oxyde de baryum, et la même atmosphère (sous air) est conservée.

Une première observation de ces composés dopés est réalisée par diffraction des rayons X (Figure III.11.a). Aucune phase secondaire n'apparaît et seule la structure de BaGa_4O_7 est observée même pour des taux de substitution sur le site baryum allant jusqu'à 20 % ($x = 0,2$). Cette analyse nous révèle la bonne incorporation de l'euprium dans la structure, ce qui

est en accord avec la flexibilité de la structure $\text{A}_3\text{BC}_{10}\text{O}_{20}$. Cependant, pour des taux de substitution élevés (supérieurs à 5 %), les pics de diffraction s'élargissent de façon homogène laissant percevoir la présence de désordre chimique lié à la substitution en grande quantité de l'euporium dans la structure.

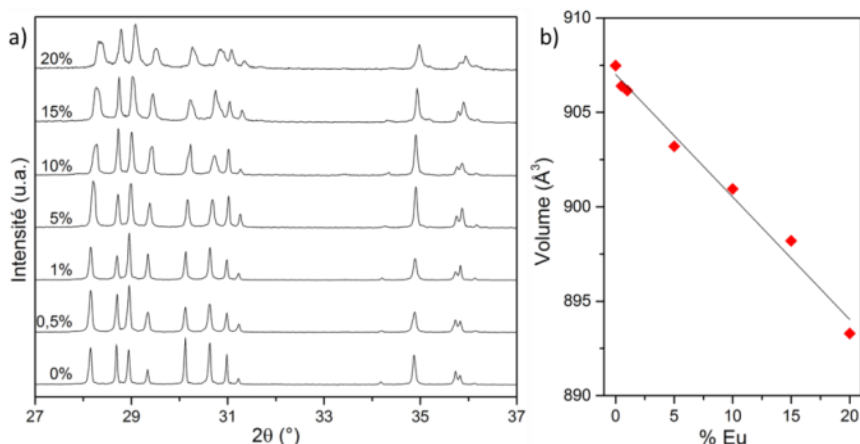


Figure III.11 : a) DRX des échantillons dopés de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$. b) Volume de la maille obtenu par affinement LeBail des données DRX et tracé en fonction du pourcentage d'euporium. L'équation de la droite reliant les points est $V = -0,6488x + 907,01$, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9861.

La substitution du baryum par l'euporium conduit à une diminution des paramètres de maille et donc à une diminution du volume de la maille comme présenté Figure III.11.b. Cette diminution de volume est cohérente avec la taille plus petite des atomes d' Eu^{3+} (0,950 et 1,07 Å en coordinance VI et VIII respectivement – le degré d'oxydation III de l'euporium étant confirmé par les spectres de luminescence présentés ci-après)³¹ par rapport au Ba^{2+} (1,36 et 1,42 Å en coordinance VI et VIII respectivement), ce qui conforte l'idée que l'euporium vient bien se substituer au baryum dans la structure. Afin de compenser la substitution du baryum par de l'euporium des oxygènes supplémentaires doivent entrer dans la structure. Cette hypothèse est facilement envisageable en raison de la grande flexibilité de la structure, principalement au niveau des canaux pentagonaux où un désordre local (remplissage mixte par un site cristallographique baryum ou par la coexistence des trois nouveaux sites gallium/oxygène) est déjà présent.

La poudre ainsi synthétisée présente une forte émission rouge sous excitation UV comme le montre la Figure III.12.

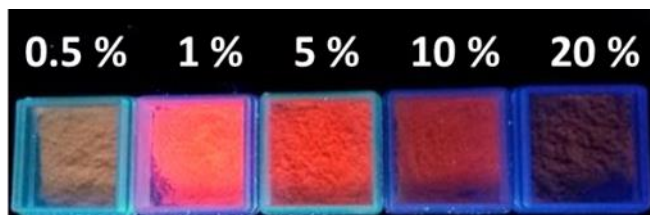


Figure III.12 : Photographie de la poudre de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ sous excitation UV à 312 nm.

Un spectre d'excitation de $\text{Ba}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Ga}_4\text{O}_7$ acquis pour une émission à 618 nm caractéristique de l'émission rouge de Eu^{3+} est présenté Figure III.13. Les spectres d'excitation pour les autres taux de dopage sont très similaires. La bande la plus large centrée à 290 nm correspond à une bande de transfert de charge (CTB) qui est liée à la délocalisation des électrons de l'orbitale pleine 2p de l'ion O^{2-} vers l'orbitale partiellement remplie 4f de Eu^{3+} .³² Les pics plus fins observés pour des longueurs d'onde plus grandes correspondent aux transitions $^7\text{F}_0$ vers les états excités de l' Eu^{3+} .³³ Le pic le plus intense à 393 nm, correspondant à la transition de $^7\text{F}_0$ vers $^5\text{L}_6$, a été ensuite utilisé pour enregistrer les spectres d'émission des $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$.

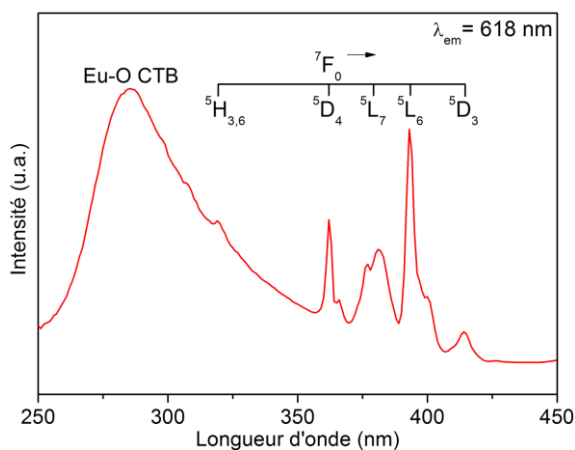


Figure III.13 : Spectre d'excitation de $\text{Ba}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Ga}_4\text{O}_7$ en monitorant la bande d'émission caractéristique de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 618 \text{ nm}$).

Les cinq spectres d'émission (Figure III.14.a) présentent les transitions caractéristiques des ions Eu^{3+} des niveaux d'énergie $^5\text{D}_0$ vers $^7\text{F}_j$ ($0 \leq j \leq 4$). Il

faut noter que la transition due au dipôle électrique à 618 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) est plus intense que celle due au dipôle magnétique à 586 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$). Cette observation est caractéristique d'ions Eu^{3+} dans un site de symétrie non inversé,³⁴ comme c'est le cas ici pour tous les cations de la structure. Les positions et les profils de pics sont similaires pour chaque taux de substitution, cependant l'intensité des spectres varie fortement avec la composition.

De plus, aucune bande caractéristique de l'émission d' Eu^{2+} n'est présente. Ainsi tout l'euporium inséré dans la structure se retrouve sous la forme d' Eu^{3+} . La substitution de l'euporium au cation divalent Ba^{2+} pouvait laisser penser qu'il se substituerait sous forme d' Eu^{2+} comme c'est le cas pour BaAl_4O_7 . En fait, BaGa_4O_7 présente une plus grande flexibilité de la structure comparée à celle de BaAl_4O_7 , principalement en raison des défauts mis en évidence précédemment (occupation mixte des canaux pentagonaux). Ceux-ci permettent donc à la structure de s'accommoder plus facilement d'une substitution de Ba^{2+} par de l' Eu^{3+} , sans doute grâce à un désordre local (lacunes en Ga5/Ga6 et/ou oxygènes supplémentaires) pour compenser les excès de charge. L'état d'oxydation de l'euporium n'étant pas contraint par une structure relativement flexible, l'euporium peut conserver son état d'oxydation classique, à savoir Eu^{3+} .

La Figure III.14.b présente l'intensité d'émission intégrée sur la gamme 500 – 750 nm, pour différents taux d'euporium. Jusqu'à un taux de dopage de 5 % d'euporium dans la structure, l'intensité augmente suite à un nombre plus important de centres d'émission. Si la quantité d'euporium continue à augmenter, l'intensité diminue en raison de transitions non radiatives dues à une trop grande proximité entre les ions Eu^{3+} (*concentration quenching*).^{33,35,36} La quantité optimale d'euporium à insérer dans la structure se situe donc aux alentours de 5 % comme c'est le cas pour de nombreuses matrices cristallines.^{37,38}

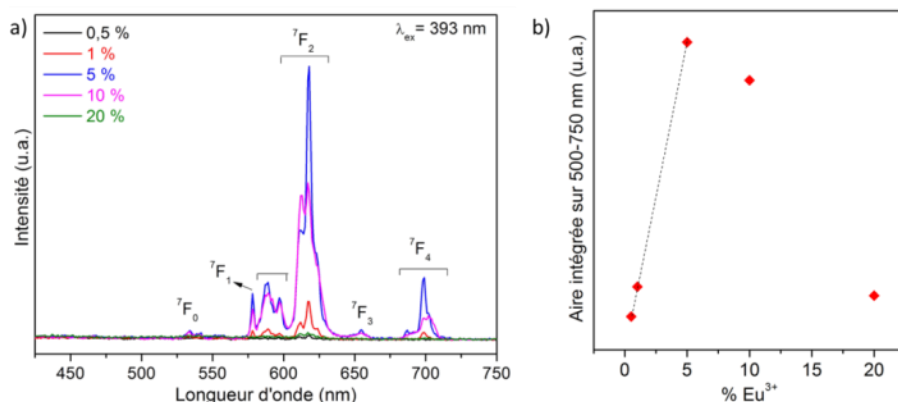


Figure III.14 : a) Spectres d'émission des $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ sous excitation à 393 nm pour différents taux de dopage en europium. b) Intensité de l'émission (intégrée sur 500 – 700 nm) en fonction du pourcentage de substitution d'europium.

Le calcul des coordonnées de chromaticité, à partir des spectres d'émission, donne $x = 0,59$ et $y = 0,35$ pour chacune des compositions. Ces coordonnées se trouvent dans la région orange-rouge du diagramme CIE présenté Figure III.15.

En résumé, le composé BaGa_4O_7 dopé à l'europium émet une lumière rouge orangée sous excitation UV (393 nm) qui présente une intensité maximale pour un taux de substitution de 5%.

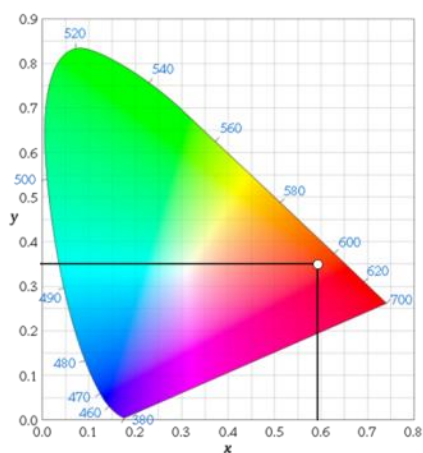


Figure III.15 : Diagramme CIE présentant les coordonnées de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ ($x = 0,59$ et $y = 0,35$).

III.1.6. Conclusion

La substitution de l'aluminium par du gallium dans la phase cristalline BaAl_4O_7 a effectivement permis d'abaisser la température de fusion (passant de 2 100 °C à 1 440 °C). Cependant, malgré des essais de trempe rapide (utilisation du lévitateur aérodynamique couplé au chauffage laser), la vitrification de BaGa_4O_7 ne peut être obtenue.³⁹

La phase cristalline résultant de la fusion du mélange des précurseurs de BaCO_3 et Ga_2O_3 appartient à la famille $A_3BC_{10}O_{20}$, mais aucun membre de cette famille n'avait jamais été rapporté en l'absence d'hétéroatome *B* tétravalent ou pentavalent. La résolution structurale de cette nouvelle phase effectuée à partir des données collectées par diffraction synchrotron et neutron a montré que BaGa_4O_7 était stabilisée par la présence de défauts dans les canaux pentagonaux de la structure. Les atomes de baryum occupent 92 % de ces canaux, tandis que les 8 % restants sont occupés par deux atomes de gallium supplémentaires connectés à un nouvel oxygène.

La flexibilité de la structure permet de substituer une partie importante des atomes de baryum par des atomes d'euporium qui sont par ailleurs à l'état Eu^{3+} . $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_4\text{O}_7$ ($0,005 < x < 0,2$) excité sous UV produit ainsi une forte émission rouge-orangée dont la longueur d'onde d'émission principale est centrée sur 618 nm. La concentration optimale d'euporium se situe autour de 5 %, valeur permettant d'avoir un maximum de centres d'émission tout en évitant des transferts non radiatifs inhérents à la trop grande proximité des centres d'émission.

Cette nouvelle phase BaGa_4O_7 , stable jusqu'à sa fusion (à 1 440 °C), synthétisable facilement et à grande échelle, sans phase secondaire et émettant dans le rouge, pourrait être une candidate intéressante pour des applications de luminescence.

BaGa_4O_7 est finalement un nouvel exemple de phase cristalline qui ne semble être synthétisable que par cristallisation de l'état amorphe, dans ce cas le milieu fondu. Cette voie liquide-solide méconnue (en particulier pour les composés à température de fusion élevée) permet donc d'accéder à de nouvelles céramiques et de nouvelles structures.

III.2. Céramiques transparentes biphasiques de BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4

La seconde idée, pour faciliter la vitrification de BaAl_4O_7 , consiste à s'éloigner de la limite du domaine vitrifiable. En effet, des travaux antérieurs⁵ réalisés au laboratoire ont montré que le diagramme binaire $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$ (x en %) présente deux domaines de vitrification (représentés en orange sur la Figure III.16), le premier se situant dans l'intervalle $33,33 \leq x \leq 37$ et le second pour x compris entre 62 et 75. La limite inférieure du domaine vitrifiable ($x = 33,33$) correspond à un verre de composition stœchiométrique BaAl_4O_7 qui cristallise alors de façon congruente.¹ Ainsi, augmenter la quantité x de BaO dans le mélange équivaut à diminuer la quantité d'alumine et devrait faciliter la vitrification.

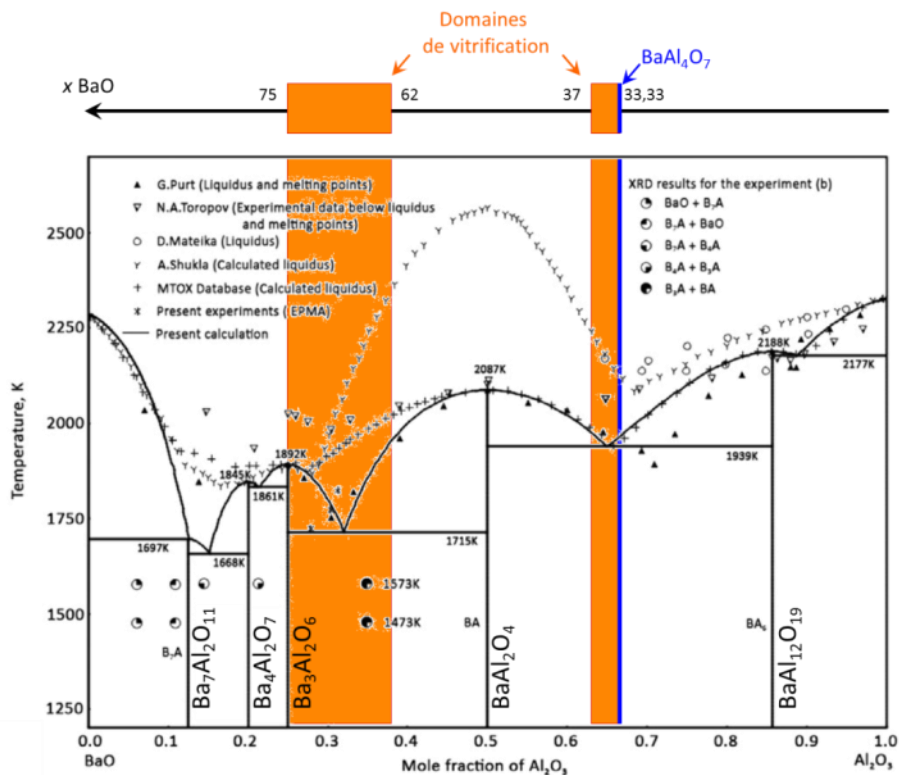


Figure III.16 : Diagramme de phase du système $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$ d'après différents travaux.⁴⁰ Les rectangles orange délimitent les domaines de vitrification déterminés en utilisant le système de lévitation couplé au chauffage laser.⁵ En bleu est indiquée la nouvelle phase BaAl_4O_7 obtenue par cristallisation du verre.

III.2.1. Synthèse des céramiques

Malgré l'ajout de BaO, la température de fusion du mélange vitrifiable est toujours trop importante (environ 2 000 °C) pour élaborer les verres dans un four conventionnel. Les compositions $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$, avec $33,33 \leq x \leq 37$, sont donc vitrifiées au moyen du lévitateur aérodynamique couplé au chauffage laser. Il faut cependant noter que la vitrification est tout de même facilitée avec l'augmentation de la quantité de BaO, ce qui permet de synthétiser des billes de diamètre légèrement plus important pour les compositions se trouvant au milieu du domaine vitrifiable. Les compositions $x = 38$ et $x = 39$ BaO ont également pu être vitrifiées, étendant de ce fait les limites du domaine précédemment rapportées.⁵ La formation de ces verres reste néanmoins beaucoup moins aisée, ces compositions se situant près de la seconde limite du domaine de vitrification.

Les différents verres élaborés dans le domaine $33,33 \leq x \leq 39$ présentent tous des comportements similaires en analyse thermique (Figure III.17.a) avec une transition vitreuse autour de 920 °C, suivie de la cristallisation de la phase $\alpha\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ (forme basse température) vers 970 °C, puis de la transformation de la phase α en β (haute température) vers 1 080 °C (Figure III.17.b). Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_x) et de transition de phase (T_T) augmentent avec l'ajout de BaO et ce jusqu'à 35 % de BaO, puis tendent à se stabiliser au-delà de cette composition.

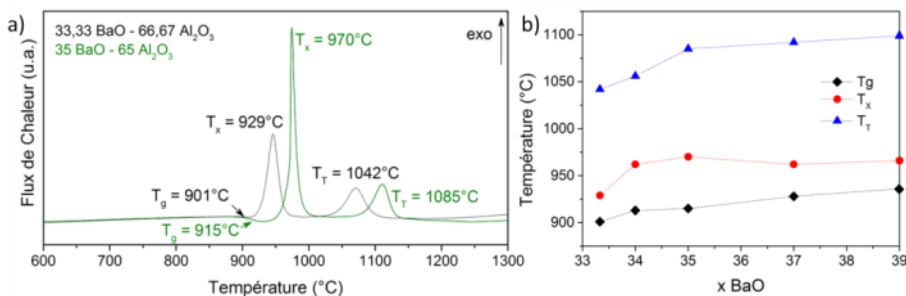


Figure III.17 : a) Analyse DSC du verre de composition 35 BaO - 65 Al_2O_3 . b) Evolution des températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation de la phase α (T_x) et de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ (T_T) en fonction de la concentration x en BaO.

En général, une différence importante entre la température de cristallisation (T_x) et la température de transition vitreuse (T_g) indique une forte tendance du système à former un verre.⁴¹ Les verres avec 34 et 35 % de BaO vitrifient

ainsi plus aisément ($T_x - T_g = 49$ et 55°C) que le verre élaboré à partir de 33,33 % de BaO ($T_x - T_g = 28^\circ\text{C}$). Cette prévision se vérifie expérimentalement avec la synthèse de billes présentant un diamètre maximal légèrement plus important (vitesse de trempe nécessaire pour vitrifier plus faible) pour les compositions 34, 35 et 36 de BaO (Figure III.20).

Les verres subissent ensuite un traitement de cristallisation à 1100°C pendant 20 h pour une cristallisation totale.

III.2.2. Caractérisation Structurale

Une première caractérisation par diffraction des rayons X permet de confirmer la cristallisation de la phase $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$, polymorphe haute température (Figure III.18.a). La cristallisation de cette phase a été préférée à la phase $\alpha\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ en raison de ses propriétés de scintillation.³ Dans la suite de ce chapitre, la phase BaAl_4O_7 correspondra toujours au polymorphe β .

Avec l'augmentation de la quantité de BaO ($x \geq 34$), une deuxième phase cristalline correspondant à la composition BaAl_2O_4 apparaît. Cette phase permet d'absorber l'excédent de BaO par rapport au rapport $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1/2 dans BaAl_4O_7 (de 1/1 dans BaAl_2O_4). La comparaison des diffractogrammes après normalisation de la réflexion (111) de BaAl_4O_7 (pic à $2\theta = 20,09^\circ$) (Figure III.18.b) montre que l'augmentation de la quantité de BaO dans le verre s'accompagne de l'accroissement de l'intensité des pics correspondant à BaAl_2O_4 , ce qui traduit une augmentation de la quantité de cette phase secondaire dans la céramique obtenue après cristallisation du verre.

Un affinement Rietveld des diffractogrammes permet de déterminer les quantités massiques de chacune des deux phases BaAl_4O_7 et BaAl_2O_4 (Figure III.19). Après conversion, les ratios molaires et volumiques sont comparés aux valeurs théoriques déduites des compositions nominale du verre parent. Les valeurs trouvées par affinement et théoriques concordent et confirment que l'ajout de BaO dans le verre mène à la formation d'une seconde phase (BaAl_2O_4) et elles excluent l'existence d'une solution solide entre BaAl_4O_7 et BaAl_2O_4 . L'absence de solution solide est d'ailleurs confirmée par une constance (variation inférieure à 0,1 %) des paramètres de maille de BaAl_4O_7 quelle que soit la composition du verre.

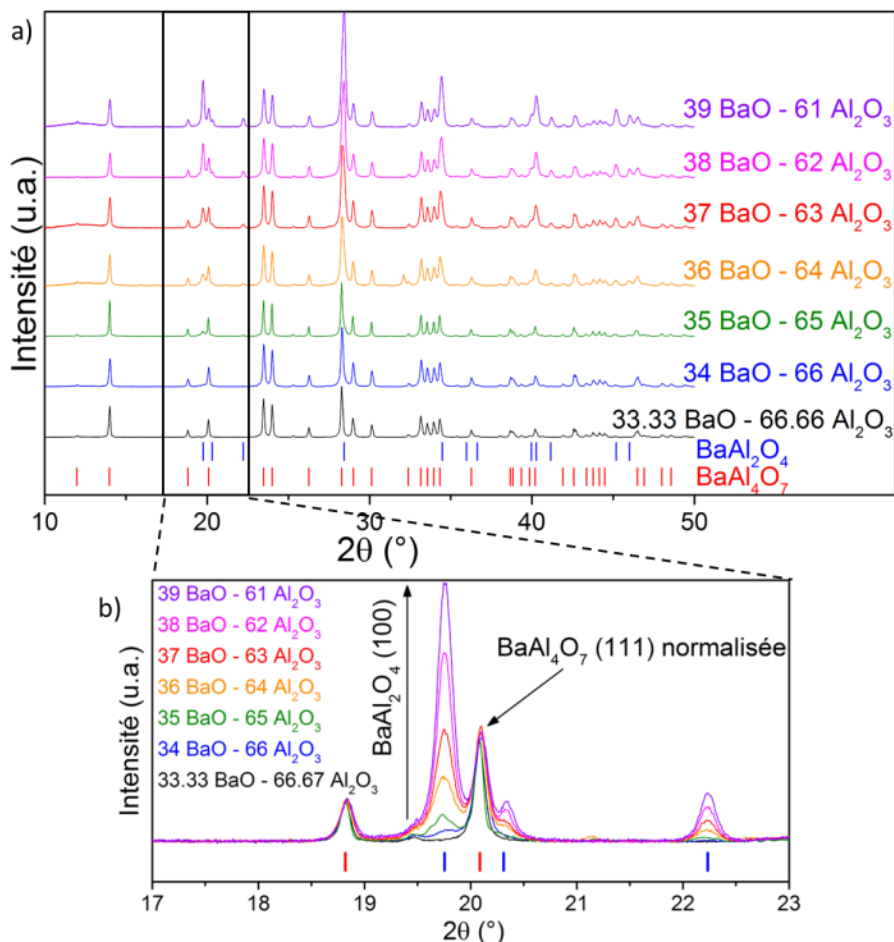


Figure III.18 : a) Diffractogrammes des rayons X pour des céramiques polycristallines de $x\text{BaO} - (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$. Les lignes rouges et bleues correspondent respectivement aux indexations des phases BaAl_4O_7 et BaAl_2O_4 . b) Agrandissement de la zone 17-23 $^\circ(2\theta)$ après normalisation de la raie (111) de BaAl_4O_7 . L'augmentation du pic de BaAl_2O_4 est directement liée à la quantité de BaO dans le verre.

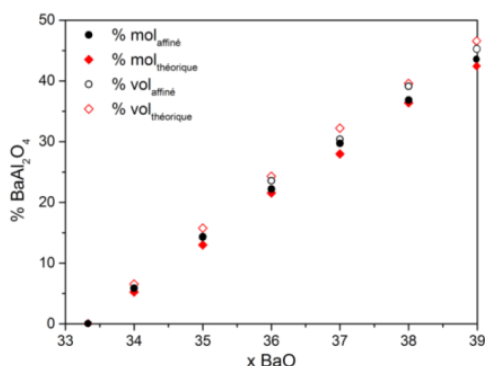


Figure III.19 : Pourcentages molaire (cercle) et volumique (losange) déterminés à partir des affinements Rietveld (symbole plein), et des valeurs théoriques déduites des compositions du verre (symbole vide).

Une photographie des céramiques de $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$ obtenues après cristallisation du verre est présentée Figure III.20. Toutes ces céramiques sont transparentes, mais des effets de diffusion de la lumière apparaissent plus ou moins fortement en fonction de la composition. Il est remarquable que ces céramiques comportant deux phases soient transparentes. Seules quelques autres céramiques transparentes, principalement les céramiques de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - \text{Lu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,⁴² ont été rapportées avec la présence d'une phase secondaire en quantité aussi importante.

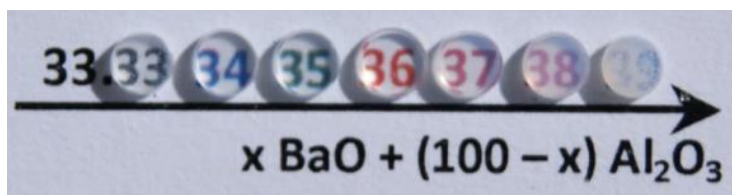


Figure III.20 : Photographie des céramiques polycristallines de composition $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$ obtenues à partir de la cristallisation complète (20 h à 1 100 °C) de verres de même composition.

Dans nos céramiques la quantité de la phase secondaire, BaAl_2O_4 , est loin d'être négligeable. Pour $x = 37 \text{ BaO}$, par exemple, la céramique est composée de 28 % molaire de BaAl_2O_4 . Étonnamment, jusqu'à cette composition, cette quantité importante de phase secondaire semble faiblement influencer sur la transparence des céramiques, malgré des structures non isotropes pour ces deux phases cristallines (BaAl_4O_7 est de symétrie orthorhombique et BaAl_2O_4 de symétrie hexagonale).

La courbe DSC (Figure III.17.a) présente l'analyse thermique des verres de compositions $x = 33,33$ et 35 BaO. Cette deuxième composition conduit, après cristallisation, à une céramique polycristalline biphasique contenant environ 85 % molaire de BaAl_4O_7 et 15 % de BaAl_2O_4 . Cependant, la courbe DSC de la composition 35 BaO-65 Al_2O_3 ne présente aucun accident thermique supplémentaire par rapport à la composition 33,33 BaO-66,67 Al_2O_3 (accident qui serait dû à la cristallisation de la phase BaAl_2O_4), alors que l'on pouvait attendre une telle signature étant donné la quantité importante de cette phase secondaire. Il est ainsi probable que la cristallisation de la phase secondaire soit simultanée à la formation d'un des deux polymorphes (α ou β) de BaAl_4O_7 .

Cette hypothèse a été confirmée par une étude DRX *in situ* en température à partir du verre de composition 35 BaO – 65 Al_2O_3 . Comme le montre la Figure III.21, la phase α - BaAl_4O_7 cristallise dès 920 °C de manière simultanée à la phase secondaire BaAl_2O_4 . Aux alentours de 1 050 °C, la phase basse température se transforme en phase haute température (β) sans avoir d'incidence sur BaAl_2O_4 . Après une montée en température supplémentaire d'une vingtaine de degrés pendant laquelle les trois phases cohabitent, la transition de phase allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ (BaAl_4O_7) s'achève vers 1 080 °C.

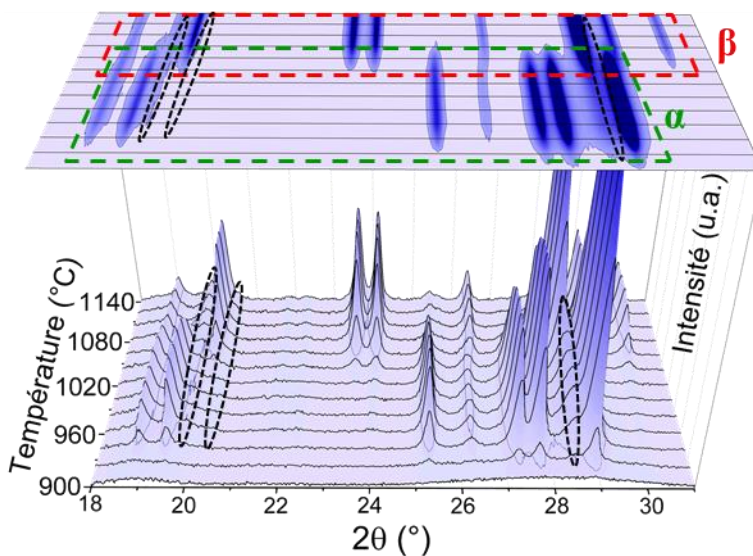


Figure III.21 : DRX *in situ* en température d'un verre de composition 35 BaO - 65 Al_2O_3 . Les rectangles verts et rouges ainsi que les ellipses noires correspondent respectivement à la cristallisation des polymorphes α et β - BaAl_4O_7 et de la phase BaAl_2O_4 .

III.2.3. Caractérisation Microstructurale

Des analyses par microscopie électronique à balayage (Figure III.22) permettent d'observer la microstructure de ces céramiques et d'apporter des explications quant au niveau de transparence inattendue de ces matériaux biphasés. Les céramiques sont préalablement polies, puis un traitement thermique d'une heure à une température de 1 050 °C (50 °C en dessous de la température de cristallisation) est appliqué afin de révéler les joints de grains.

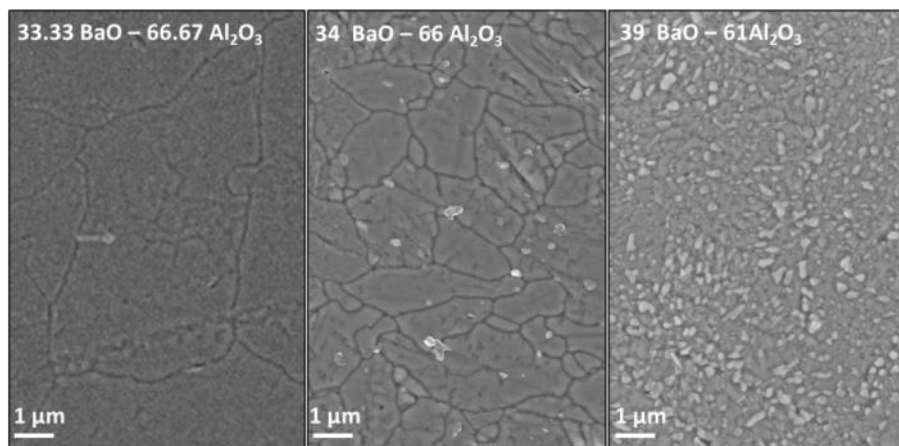


Figure III.22 : Clichés MEB de céramiques pour trois compositions différentes dans le domaine $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$.

La microstructure de la céramique contenant uniquement BaAl_4O_7 (33,33 BaO – 66,67 Al_2O_3) est celle d'une céramique polycristalline obtenue par cristallisation complète d'un verre. Elle ne présente ni porosité, ni verre résiduel (ce qui confirme un mécanisme de cristallisation complète). La céramique $x = 33,33$ est composée de gros grains de BaAl_4O_7 qui ont des diamètres de quelques microns. La microstructure observée pour 34 BaO – 66 Al_2O_3 est représentative des compositions où x est compris entre 34 et 37. Elle est composée de grains toujours de tailles micrométriques, mais légèrement plus petits que la céramique composée uniquement de BaAl_4O_7 ($x = 33,33$). De plus, les observations microscopiques révèlent la présence de petites particules blanches dont la quantité semble augmenter avec l'ajout de BaO dans le verre parent et qui de ce fait pourrait correspondre à la phase BaAl_2O_4 . Enfin, les microstructures des céramiques de composition $x = 38$ et 39 sont identiques, les grains de BaAl_4O_7 ne sont plus vraiment

identifiables et les micrographies montrent que les deux phases (noire et blanche) sont complètement enchevêtrées.

La taille des grains de BaAl_4O_7 a été déterminée à partir des observations MEB (Figure III.23) pour les céramiques allant de 33,33 à 37 BaO. Au-delà de cette composition, l'identification est difficile voire impossible car les joints de grains sont peu discernables. Les grains de BaAl_4O_7 ont une taille importante pour la céramique de composition 33,33 BaO - 66,67 Al_2O_3 (phase pure BaAl_4O_7) avec un diamètre moyen de 7,2 μm . Une légère augmentation de la quantité de BaO (34 BaO – 66 Al_2O_3) conduit à une diminution drastique de la taille des grains qui atteint 1,4 μm de diamètre moyen. Au-delà de la composition 34 BaO – 66 Al_2O_3 , la taille des grains de BaAl_4O_7 augmente légèrement avec l'ajout de BaO pour atteindre un diamètre moyen de 3,2 μm pour la composition 37 BaO – 63 Al_2O_3 .

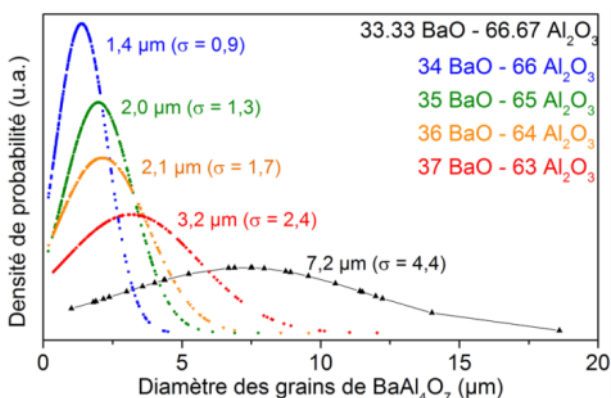


Figure III.23 : Distribution de la taille des grains de BaAl_4O_7 avec l'écart type (σ) déterminée à partir des observations MEB.

Ces mesures révèlent une évolution de la taille des grains de BaAl_4O_7 en fonction de la composition. Cependant, ces observations réalisées par MEB, ne nous permettent pas d'appréhender le rôle de la phase secondaire sur la microstructure des céramiques. Afin d'approfondir ces premiers résultats, et de mieux comprendre l'impact de la phase secondaire sur la microstructure, une étude à plus petite échelle a été menée par microscopie électronique en transmission. Une micrographie d'une lame mince d'une céramique de composition 34 BaO – 66 Al_2O_3 est présentée Figure III.24.a. Cette image montre distinctement deux phases: la matrice en gris clair sous forme de gros grains et des nanoparticules qui sont localisées à l'intérieur des grains

de la matrice (nanoparticules intragranulaires) mais aussi au niveau des joints de grains (nanoparticules intergranulaires). Ce cliché présente aussi des joints de grains entre les cristaux micrométriques de BaAl_4O_7 représentés par des flèches rouges et des fautes d'empilement de la matrice (flèches noires).

La Figure III.24.b. présente la micrographie d'une nanoparticule en mode STEM-HAADF. Elle apparaît alors en blanc et la matrice en noire, car le contraste en STEM-HAADF est directement lié au numéro atomique Z et à la densité de la phase. Par conséquent, plus les éléments sont lourds ou denses (BaAl_2O_4), plus ils apparaissent clairs. En mode MET champ clair (Figure III.24.a), les contrastes sont différents. Dans ce cas, plus une phase possède de plans cristallographiques en conditions de diffraction ou plus elle est dense (BaAl_2O_4), plus elle apparaîtra sombre.

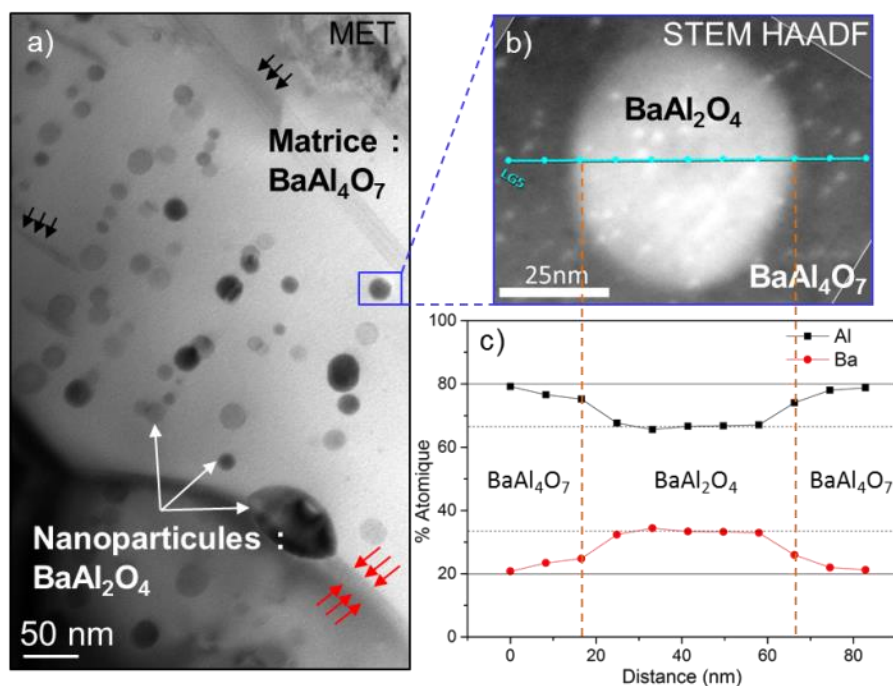


Figure III.24 : a) Micrographie MET en champ clair d'une céramique de composition 34 BaO – 66 Al_2O_3 montrant la dispersion des nanoparticules de BaAl_2O_4 dans les grains de BaAl_4O_7 et au niveau des joints de grains. Les flèches noires pointent les fautes d'empilements et les rouges un joint de grains de BaAl_4O_7 . b) Micrographie en mode STEM-HAADF et c) évolution de la composition le long de la ligne bleue traversant le grain de BaAl_4O_7 et la nanoparticule de BaAl_2O_4 . Les résultats sont obtenus à partir de pointés EDX. Sur le graphique, les traits pleins représentent la composition de BaAl_4O_7 et les traits en pointillés celle de BaAl_2O_4 .

Les résultats de pointés d'analyse EDX le long de la ligne bleue traversant une nanoparticule (Figure III.24.b) sont présentés Figure III.24.c. Les pourcentages atomiques révèlent que la matrice (grains micrométriques) est composée à 80 % d'atome d'aluminium et 20 % de baryum, alors que la nanoparticule contient 67 % d'aluminium et 33 % de baryum. Ces rapports correspondent donc parfaitement avec les phases BaAl_4O_7 et BaAl_2O_4 , une interface très franche étant présente entre les deux phases. Ces analyses mettent en évidence que la matrice est composée de grains micrométriques de BaAl_4O_7 et que la phase secondaire BaAl_2O_4 est présente sous forme de nanoparticules principalement intragranulaires.

Les nanoparticules de BaAl_2O_4 qui ont cristallisé dans le grain de BaAl_4O_7 ont une forme sphérique et une distribution de taille assez homogène (20 à 30 nm), alors que les particules qui cristallisent aux joints de grains ont elles des tailles plus importantes et une forme de deux demi-ellipsoïdes (allotriomorphes) qui se forment lorsque l'énergie du joint de grains est particulièrement élevée.⁴³ Cette augmentation de taille peut être expliquée par une plus grande quantité de baryum rejetée au niveau des joints de grains, phénomène accentué par une vitesse de diffusion intergranulaire supérieure à celle intragranulaire.⁴⁴

Avec l'augmentation de la quantité de BaO dans le verre parent, les particules de BaAl_2O_4 gardent une taille nanométrique même si la taille moyenne des nanoparticules augmente de manière continue (Figure III.25). Les nanoparticules passent de 27 nm de diamètre moyen (écart type de 15,4 nm) pour la composition 34 BaO – 66 Al_2O_3 à 53 nm (écart type de 24,4 nm) pour 37 BaO – 63 Al_2O_3 . De plus, on peut noter une plus grande dispersion en taille pour la composition 37 BaO – 63 Al_2O_3 avec la présence de quelques particules qui ont une taille supérieure à 100 nm. L'augmentation de la quantité de baryum dans le verre influe non seulement sur la taille des nanoparticules, mais aussi sur leur quantité comme le montre la Figure III.26 : nombre de nanoparticules a fortement augmenté et la forme de celles cristallisant dans le grain a évolué (dorénavant non sphérique).

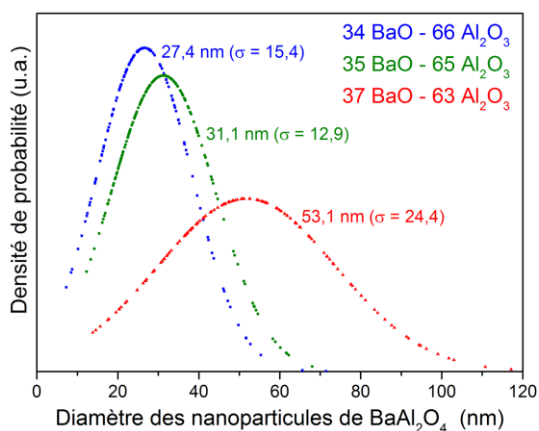


Figure III.25 : Distribution de la taille des nanoparticules (intra et intergranulaires) de BaAl_2O_4 déterminée à partir des images MET.

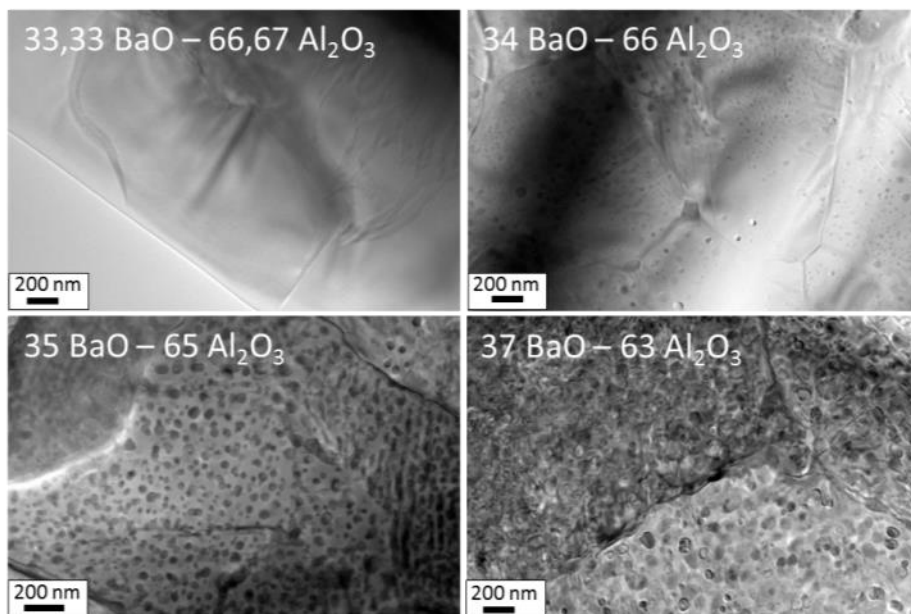


Figure III.26 : Micrographies MET en champ clair de céramiques $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$. Deux phases sont présentes, les grains micrométriques de BaAl_4O_7 en gris clair et les nanoparticules de BaAl_2O_4 en noir.

III.2.4. Mécanisme de Cristallisation

Une observation attentive des micrographies MET permet d'identifier une cristallisation "en ligne" des nanoparticules de BaAl_2O_4 au sein de la matrice

de BaAl_4O_7 (Figure III.27). Cette microstructure pourrait être décrite selon le mécanisme suivant: la cristallisation du verre enrichi en oxyde de baryum conduit à la croissance d'un grain de BaAl_4O_7 et entraîne un rejet de l'excès de BaO au niveau de l'interface grain/verre. Par conséquent, au fur et à mesure de la croissance du grain de BaAl_4O_7 , le verre en contact direct avec le front de cristallisation du grain se charge en BaO . Lorsque la teneur en BaO est critique au niveau de ce front de croissance, une cristallisation spontanée de nanoparticules de BaAl_2O_4 intervient.

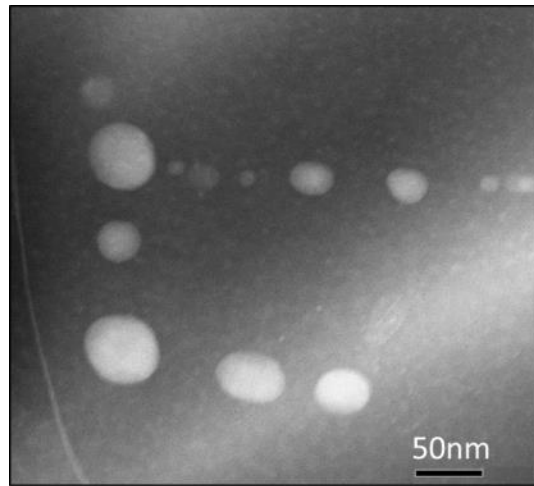


Figure III.27 : Micrographie STEM-HAADF d'une cristallisation "en ligne" des nanoparticules de BaAl_2O_4 (blanches) dans un grain de BaAl_4O_7 (sombre).

Cette cristallisation le long du front de croissance des grains de BaAl_4O_7 conduit aux alignements de nanoparticules observés par MET. Par la suite, le grain de BaAl_4O_7 continue de grossir, le front de cristallisation passe par-delà les nanoparticules qui se retrouvent emprisonnées à l'intérieur du grain de BaAl_4O_7 . Un schéma illustrant ce mécanisme de cristallisation est présenté Figure III.28.

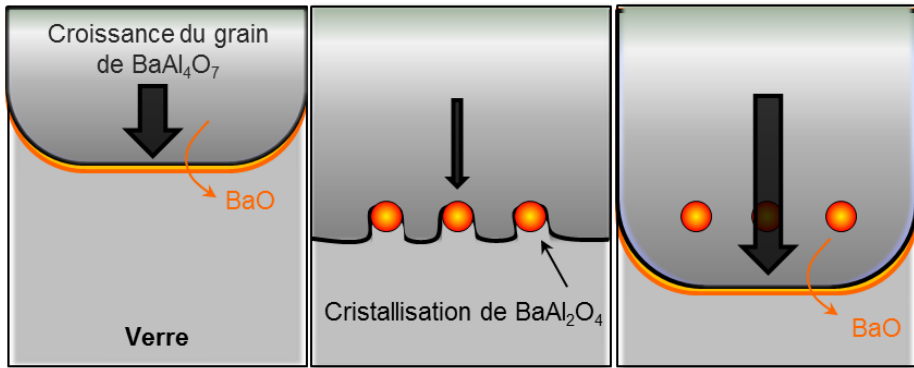


Figure III.28 : Schéma du mécanisme de cristallisation "en ligne" des nanoparticules de BaAl_2O_4 dans un grain de BaAl_4O_7 en train de croître.

Cette cristallisation des nanoparticules en léger retard par rapport à la cristallisation des grains de BaAl_4O_7 est confirmée par des images MET haute résolution (Figure III.29.a). On note tout d'abord la présence de franges de moirés dans la particule de BaAl_2O_4 (alternance de franges sombres et claires) qui traduisent une certaine cohérence entre la matrice et la nanoparticule *via* un ajustement par distorsion élastique.⁴⁵ En zoomant sur l'interface nanoparticule/matrice, on peut voir que les plans cristallographiques du grain de BaAl_4O_7 , orienté selon l'axe de zone $[\bar{1}46]$, présentent une continuité avec des plans cristallographiques de la nanoparticule de BaAl_2O_4 , illustrant une cohérence entre les deux réseaux et donc une croissance en épitaxie⁴⁶ de BaAl_2O_4 par rapport au grain BaAl_4O_7 . Cette continuité de réseau ne peut se faire que s'il existe une faible différence entre les distances interréticulaires de chaque phase. Dans le cas présenté Figure III.29, les distances interréticulaires sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 d_{(121)\alpha_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} &= 3,40 \text{ \AA} // d_{(22\bar{1})\beta_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} = 3,10 \text{ \AA} // d_{(12\bar{1})\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,19 \text{ \AA} \\
 d_{(2\bar{2}0)\alpha_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} &= 4,00 \text{ \AA} // d_{(2\bar{1}1)\beta_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} = 3,80 \text{ \AA} // d_{(1\bar{1}2)\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,95 \text{ \AA} \\
 d_{(301)\alpha_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} &= 3,23 \text{ \AA} // d_{(410)\beta_{\text{BaAl}_4\text{O}_7}} = 3,00 \text{ \AA} // d_{(211)\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,19 \text{ \AA}.
 \end{aligned}$$

Les distances interréticulaires sont suffisamment proches pour que les nanoparticules cristallisent de façon cohérente, mais la différence est assez importante pour entraîner des contraintes dans la structure des nanoparticules comme l'indique clairement le moiré (alternance de bandes sombres et claires) observé en MET haute résolution et présenté Figure III.29.a.

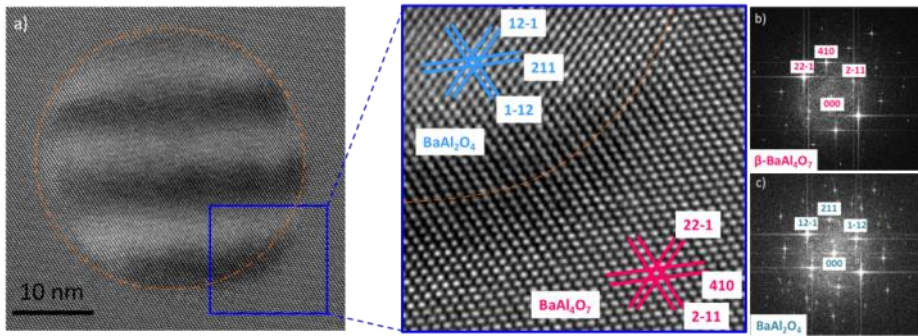


Figure III.29: a) Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule de BaAl_2O_4 (délimitée par un cercle orange) orientée selon l'axe de zone $[111]$ dans un grain de BaAl_4O_7 orienté selon $[146]$. b) et c) FFT de la matrice BaAl_4O_7 et de la nanoparticule de BaAl_2O_4 respectivement.

Lorsque la taille des nanoparticules devient trop importante, l'accommodation du réseau de la nanoparticule de BaAl_2O_4 par rapport au réseau de BaAl_4O_7 devient énergétiquement peu favorable. Il en résulte une « décohésion » des deux réseaux l'un par rapport à l'autre.⁴⁷ La Figure III.30 met en évidence ce phénomène pour une particule de 40 nm de diamètre. On peut voir que BaAl_4O_7 et le centre de la nanoparticule de BaAl_2O_4 ont alors leur propre orientation et une zone d'accommodation de 5 nm d'épaisseur environ se crée à l'interface des deux réseaux. Une rotation d'environ 6° est observée entre les deux orientations cristallines au niveau de la zone d'accommodation.

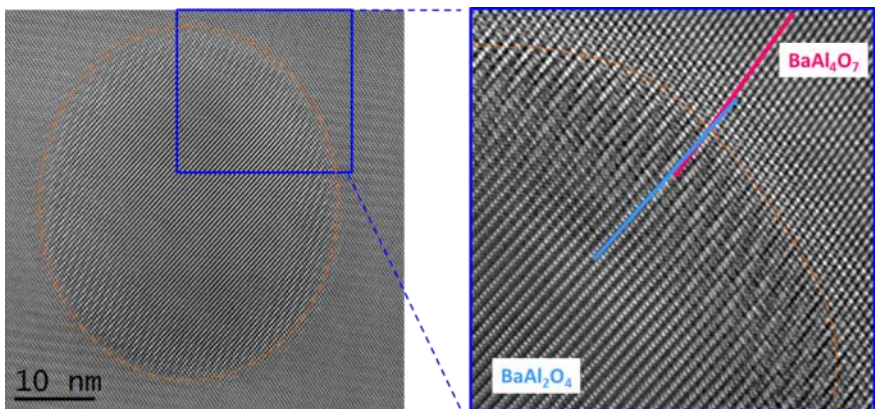


Figure III.30 : Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule de BaAl_2O_4 de 40 nm de diamètre dans un grain de BaAl_4O_7 . Accommodation des deux réseaux (nanoparticule de BaAl_2O_4 et matrice de BaAl_4O_7) via une rotation de 6° au niveau d'une zone intermédiaire d'environ 5 nm d'épaisseur.

La cristallisation des nanoparticules de BaAl_2O_4 au niveau du front de croissance des grains de BaAl_4O_7 engendre un phénomène d'ancrage Zener.⁴⁸ Ce phénomène, très souvent étudié pour les métaux,^{49,50} se traduit par la disparition de la partie du joint de grains qui entre en contact avec une nanoparticule, puis à la reformation de ce morceau de joint de grains après le franchissement de la nanoparticule (Figure III.31). Cette suppression puis création d'une partie du joint de grains coûte beaucoup d'énergie au système, ce qui réduit la vitesse de croissance du grain.⁵¹ Une fois la nanoparticule traversée, le grain reprend une vitesse de croissance normale jusqu'à la prochaine formation de nanoparticules.

La force d'ancrage (F) due à une nanoparticule est donnée par la relation : $F = \pi\gamma r$,⁵² avec γ l'énergie du joint et r le rayon de la particule. La pression d'ancrage Zener totale est $P_Z = -\frac{3}{2}\gamma\frac{f}{r}$ où f est la fraction volumique de particules, relation valable pour $f < 10\%$. De ce fait, la pression d'ancrage Zener diminue lorsque le rayon des particules augmente. Cette diminution de pression se traduit par une augmentation du rayon des grains de la matrice (R) selon la relation $\frac{R}{r} = \frac{4}{3f}$.⁵³

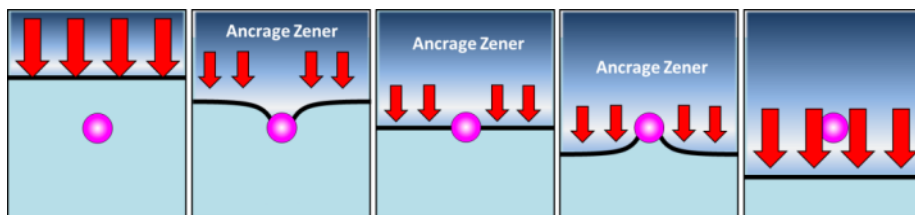


Figure III.31 : Schéma du principe d'ancrage Zener, avec la disparition du joint de grains (en noir) lors de la rencontre avec une nanoparticule (en rose), puis sa reformation après avoir franchi la nanoparticule. Les flèches rouges indiquent une vitesse de croissance plus faible lorsque le grain traverse la nanoparticule.

L'augmentation de la pression Zener due à la cristallisation de nanoparticules dans le grain induit une diminution de la taille des grains de BaAl_4O_7 et explique la baisse drastique de leur taille moyenne passant de $7,2\ \mu\text{m}$ à $1,4\ \mu\text{m}$ pour respectivement la phase pure de BaAl_4O_7 et la composition $34\ \text{BaO} - 66\ \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure III.23). Cependant, les lois quantitatives décrites précédemment ne sont valables que pour des fractions volumiques de phases secondaires de l'ordre de quelques pourcents et ne sont donc plus applicables dès la composition $35\ \text{BaO} -$

65 Al₂O₃ dont la fraction volumique est supérieure à 10 %. De plus, la pression Zener est plus importante quand les nanoparticules sont cohérentes avec la matrice. Cependant, nous avons pu constater que les nanoparticules avaient tendance à perdre leur cohérence en grossissant, ce qui limite l'effet d'ancrage et entraîne une augmentation de la taille des grains de BaAl₄O₇, comme observé sur les photographies MEB.⁵⁴

III.2.5. Etude de la transparence

La photographie des billes de céramiques polies présentée Figure III.32, montre une évolution de la transparence en fonction de la quantité initiale de BaO. Jusqu'à $x = 36$ BaO, la transparence semble augmenter par rapport à la céramique uniquement composée de BaAl₄O₇ ($x = 33,33$). Cependant, lorsque la quantité de BaO dépasse 37 % les céramiques s'opacifient progressivement.

La transmittance des différentes céramiques a été mesurée entre 200 et 2 700 nm (Figure III.32). Les billes avaient initialement une épaisseur d'environ 1,2 mm mais par convention, les courbes ont été normalisées pour une épaisseur de 1 mm en utilisant la formule⁵⁵ :

$$T_{norm} = (100 - (R_s \times 100)) \left(\frac{T_{exp}}{100 - (R_s \times 100)} \right)^{e_{norm}/e_{exp}}$$

Avec e l'épaisseur expérimentale ou normalisée et R_s la réflexion spéculaire qui est liée à l'indice de réfraction n , via $R_s = \frac{2R'}{1+R'}$ avec $R' = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$. Cette formule permet de tenir compte des pertes dues à la réflexion de chacune des deux faces de la céramique qui seront toujours identiques quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, pour simplifier le calcul, seul l'indice de réfraction moyen de BaAl₄O₇ (1,588 c'est-à-dire $R_s = 5,2$ %) sera ici pris en compte.

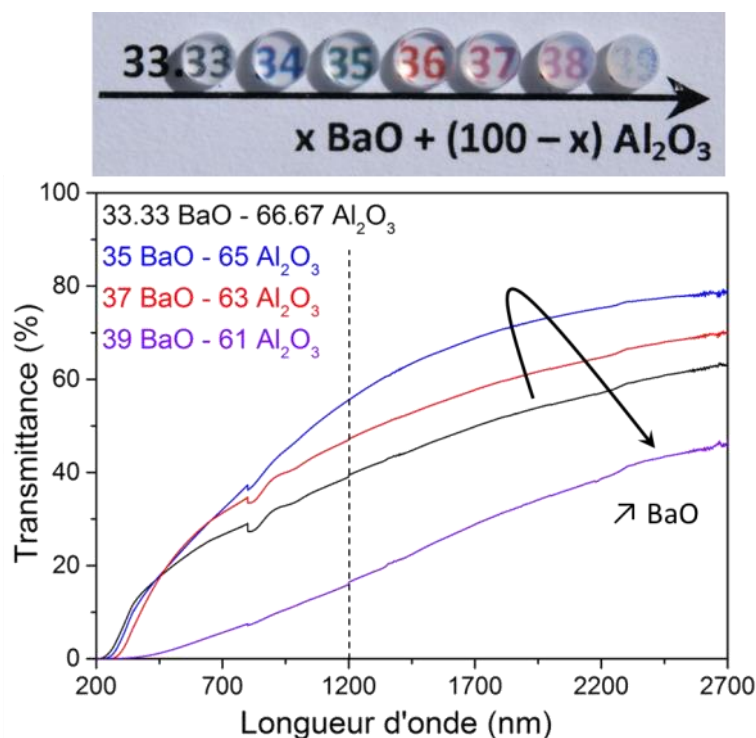


Figure III.32 : Photographie et courbes de transmittance des céramiques biphasiques de $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ après normalisation de la transmittance pour 1 mm d'épaisseur.

Un faible ajout de BaO et donc de nanoparticules de BaAl_2O_4 induit une forte augmentation de la transmittance, notamment dans le proche infrarouge. A 1 200 nm, longueur d'onde où les plus fortes différences sont observées, la transmittance passe de 40 % pour la céramique de composition BaAl_4O_7 à 60 % pour la céramique 34 $\text{BaO} - 66 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Lorsque la teneur en BaO continue à augmenter, la transmittance des céramiques diminue à 47 % (37 $\text{BaO} - 63 \text{ Al}_2\text{O}_3$), puis tombe à 18 % pour la composition 39 $\text{BaO} - 61 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

L'évolution de cette transmittance peut être expliquée par la microstructure des céramiques polycristallines déterminée précédemment. Pour un faible ajout de BaO , les nanoparticules de BaAl_2O_4 sont suffisamment petites (20 à 50 nm) devant la longueur d'onde incidente pour ne pas diffuser la lumière, comme le prédit la théorie de diffusion Rayleigh.⁵⁶ De plus, la force d'ancrage Zener liée à leur cristallisation et à leur cohérence avec la matrice vient limiter le grossissement des grains de BaAl_4O_7 . Ces grains étant

anisotropes, limiter leurs tailles permet de réduire l'effet de la biréfringence en évitant la diffusion de la lumière par chacun des grains et donc d'améliorer la transparence des céramiques.

La Figure III.33 présente la transmittance mesurée à 1 200 nm ainsi que le diamètre des grains de BaAl_4O_7 en fonction de la quantité de BaO dans le verre parent. Cette figure indique clairement que la transmittance et la taille des grains sont fortement corrélées. Lorsque la taille des grains augmente la transmittance diminue et *vice versa*. En effet, dans le proche infrarouge, la longueur d'onde incidente est du même ordre de grandeur que la taille des grains de BaAl_4O_7 (1 à 3 μm). De ce fait, l'effet de diffusion de la lumière dû à la taille des grains est maximal pour ces longueurs d'onde. Ainsi, en diminuant la taille des grains de BaAl_4O_7 , la diffusion de la lumière sera minimisée, améliorant la transparence globale de la céramique.

Pour une quantité plus importante de BaO, la taille des nanoparticules de BaAl_2O_4 augmente, entraînant deux conséquences directes. Tout d'abord, certaines nanoparticules vont avoir des tailles suffisantes pour diffuser la lumière, avec principalement celles qui viennent cristalliser au niveau des joints de grains et dont le diamètre devient supérieur à 100 nm. De plus, l'effet d'ancrage Zener est moins important, conduisant à une augmentation du diamètre moyen des grains de BaAl_4O_7 , ce qui vient accentuer la diffusion de la lumière et donc diminuer la transparence.

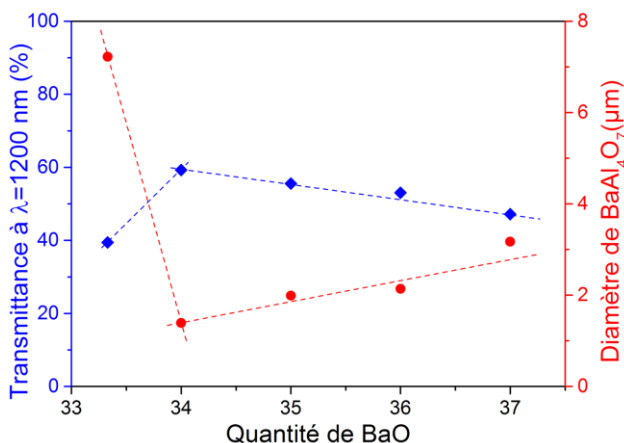


Figure III.33 : Evolution de la transmittance à 1 200 nm et du diamètre moyen des grains de BaAl_4O_7 en fonction de la quantité de BaO dans le verre parent.

Pour les courtes longueurs d'onde (de l'UV jusqu'à 450 nm), l'augmentation de la quantité de BaO conduit cependant à une diminution de la transmittance (Figure III.34). Cette baisse est due aux nanoparticules de BaAl_2O_4 qui diffusent les plus petites longueurs d'onde (dans le bleu), ce qui limite la transparence et mène au phénomène d'opalescence de la céramique.^{57,58} Cette opalescence entraîne une teinte bleutée des échantillons, visible principalement pour les céramiques de compositions 37 et 38 % de BaO (Figure III.20).

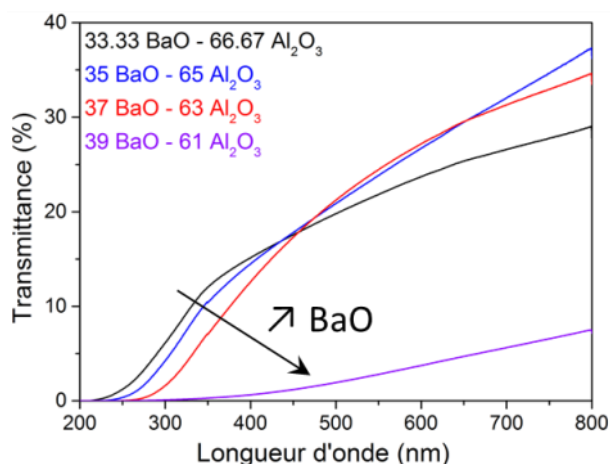


Figure III.34 : Courbes partielles de transmittance des céramiques de $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, sur les domaines UV et visible, pour mettre en évidence le phénomène d'opalescence.

En résumé, ces mesures de transmittance mettent en évidence que la limitation de la taille des grains de BaAl_4O_7 via la cristallisation d'une seconde phase nanométrique (effet Zener) peut améliorer grandement la transparence tant que l'ajout de phase secondaire est contrôlé.^{59,60}

III.2.6. Propriétés de Scintillation

La céramique de $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ dopée avec 0,5 % d' Eu^{2+} montrant d'excellentes propriétés de scintillation,³ il convient de comparer les propriétés de la phase pure avec celles des céramiques biphasées $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ précédemment décrites. Vingt-huit céramiques de $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ dopées avec 0,5 % d' Eu^{2+} ont ainsi été synthétisées, en variant la quantité de BaO du verre parent (de 33,33 à 36) et pour différents temps de cristallisation allant de 30 min à 48 h. Afin de respecter les durées de traitement de cristallisation, les échantillons vitreux sont directement insérés puis ressortis

du four préalablement préchauffé à 1 100 °C. Les diffractogrammes de rayons X confirment la bonne cristallisation des céramiques même pour les temps de recuit très courts. La phase BaAl_2O_4 ne présente aucune propriété de scintillation, ainsi la scintillation observée ne pourra provenir que de la phase BaAl_4O_7 .

Les mesures de scintillation ont été réalisées à l'Institut Lumière Matière de Lyon par Frederico Morretti, Christophe Dujardin et Gaël Patton, dans le cadre de la thèse de ce dernier.

Le rendement de scintillation des céramiques de $\text{BaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ est corrélé au nombre de pièges stables à température ambiante. Ainsi, une première étude de thermoluminescence entre 90 et 670 K (Figure III.35.a) met en évidence les pièges électroniques des céramiques de composition différente (pour un recuit de cristallisation de 24 h). Les différences majeures entre la céramique pure BaAl_4O_7 et celles contenant des nanoparticules de BaAl_2O_4 se trouvent entre 300 et 650 K. Elles révèlent que le nombre de pièges stables à température ambiante est plus important pour les céramiques biphasées. Pour vider ces pièges et réémettre la lumière retenue dans la structure, il est alors nécessaire d'élever la température. Le rendement de scintillation des céramiques biphasées, mesuré à température ambiante, en est de ce fait négativement affecté (Figure III.35.b). Ces résultats semblent indiquer que la cristallisation d'une phase secondaire augmente le nombre de pièges dans la structure, ce qui tend à diminuer le rendement de scintillation des céramiques (Figure III.35.b).

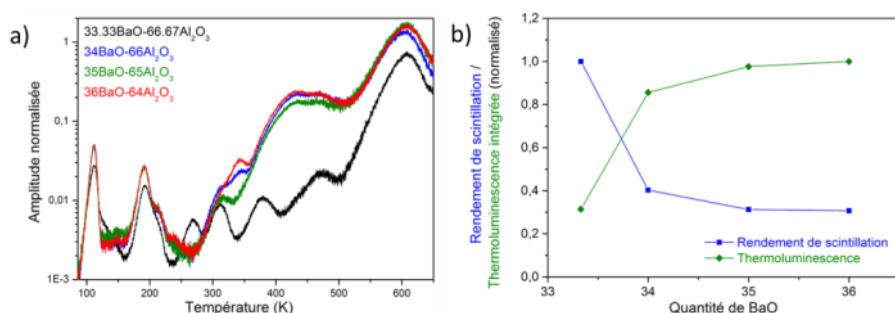


Figure III.35 : a) Comparaison des mesures de thermoluminescence pour les échantillons recuits 24 h. b) Evolution de la thermoluminescence intégrée entre 580 et 640 K et du rendement de scintillation en fonction de la quantité de BaO.

Afin d'identifier l'origine des pièges, une étude de thermoluminescence d'une céramique de composition $34 \text{ BaO} - 66 \text{ Al}_2\text{O}_3$, cristallisée sous air ou sous argon, a été menée (Figure III.36). Il apparaît sur les courbes que les pièges ont globalement une amplitude moins importante lors du recuit sous air, avec principalement la disparition d'un piège (à 650 K). D'après ces résultats, les pièges sont certainement dus à des lacunes d'oxygènes qui disparaissent lors de recuits sous atmosphère riche en oxygène. Cela amène à penser que le rendement de scintillation des céramiques de $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ serait amélioré par l'élaboration et la cristallisation du verre sous une atmosphère purement oxydante (O_2).

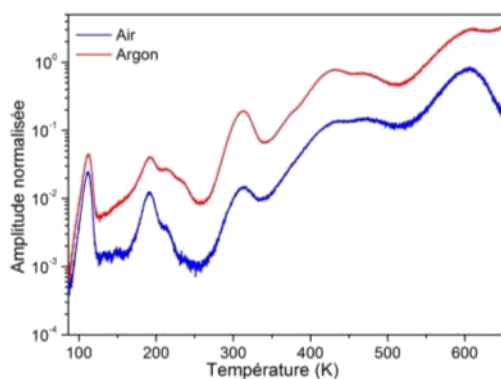


Figure III.36 : Mesure de thermoluminescence d'un verre de $34 \text{ BaO} - 66 \text{ Al}_2\text{O}_3$ cristallisé sous air (bleu) et sous argon (rouge).

Finalement, un graphique (Figure III.37) récapitule le rendement de scintillation en fonction de la quantité initiale de BaO et de la durée du recuit de cristallisation. D'après ce graphique, indépendamment de la durée du recuit de cristallisation, la céramique pure de BaAl_4O_7 montre le meilleur rendement de scintillation. Cependant, pour une durée de recuit de 2 h sous air, la céramique biphasique de composition $34 \text{ BaO} - 66 \text{ Al}_2\text{O}_3$ présente un rendement relativement similaire. Ainsi, cette céramique pourrait être une candidate intéressante pour des applications de scintillation puisque, comme démontré précédemment, elle présente une meilleure transmittance que le composé pur BaAl_4O_7 et une synthèse légèrement facilitée. De plus, une cristallisation sous atmosphère purement oxydante devrait permettre d'améliorer son rendement de scintillation.

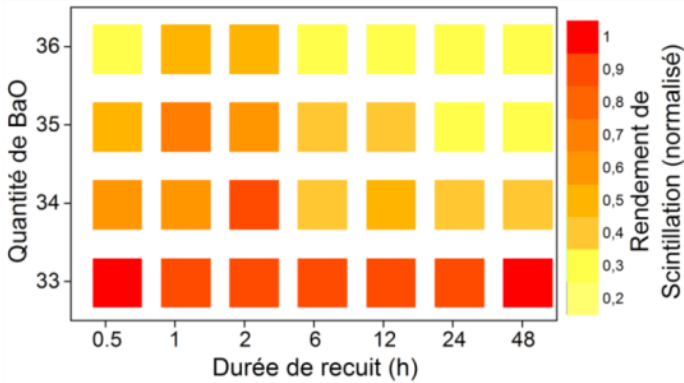


Figure III.37 : Rendement de scintillation en fonction de la quantité de BaO et de la durée du recuit de cristallisation.

III.2.7. Conclusion

L'ajout de BaO pour améliorer la vitrification de BaAl_4O_7 est un succès mitigé. La synthèse du verre est légèrement améliorée et conduit à des billes avec un diamètre un peu plus important. Cependant, les températures de fusion, les vitesses de trempe ainsi que la viscosité sont toujours trop élevées pour réaliser la vitrification dans un four conventionnel, constituant par conséquent un obstacle à la fabrication de céramiques de tailles plus importantes.

Malgré cette limitation, nous avons pu voir au cours de cette étude qu'il est possible d'élaborer des céramiques biphasiques anisotropes qui sont transparentes en cristallisant entièrement le verre. L'augmentation de la quantité de BaO a conduit à la cristallisation de BaAl_2O_4 nanométrique⁶¹ qui vient freiner la croissance des grains de BaAl_4O_7 via un effet d'ancrage Zener et limiter la diffusion de la lumière due à la biréfringence des grains de taille importante. Cela permet d'augmenter la transparence dans le meilleur des cas de près de 20 %.

Gêner la croissance de grains biréfringents par l'ajout d'une phase nanométrique peut ouvrir de nouvelles voies pour améliorer la transmittance globale d'une céramique. Ce mécanisme pourrait être utilisé par exemple dans les techniques de frittage (SPS, HIP, ...) où le contrôle de la taille des grains est primordial pour gagner en transparence. Ce procédé exige toutefois que la taille de la phase secondaire reste nanométrique et avec une fraction volumique limitée.

L'amélioration de la transparence ne va cependant pas de pair avec les propriétés de scintillation de BaAl_4O_7 . En effet, cristalliser une deuxième phase conduit à augmenter le nombre de pièges stables à température ambiante et donc à diminuer le rendement de scintillation.

Finalement la composition 34 BaO – 66 Al_2O_3 est certainement la céramique la plus prometteuse dans le système BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4 . Elle permet de faciliter la synthèse du verre tout en améliorant considérablement la transparence et en conservant de bonnes propriétés de scintillation pour un faible temps de recuit.

III.3. Conclusion du chapitre

Les deux voies d'amélioration testées semblent peu prometteuses pour l'élaboration de grandes pièces de céramiques polycristallines transparentes ayant des propriétés de scintillation. Dans le premier cas, même si la substitution des atomes d'aluminium par du gallium abaisse drastiquement la température de fusion du mélange, BaGa_4O_7 ne peut être vitrifié. Cependant, nous avons pu montrer par cette étude que la cristallisation depuis un liquide en fusion est un procédé qui permet d'obtenir facilement de nouvelles phases présentant potentiellement de bonnes propriétés optiques.

La seconde voie explorée consistait à se décaler de la limite du domaine vitrifiable de BaO - Al_2O_3 en augmentant la teneur en BaO dans le verre. Dans ce cas, l'élaboration des verres est légèrement améliorée mais ne permet malheureusement pas encore l'obtention de céramiques de tailles importantes. Cependant, l'augmentation de la quantité de BaO induit la cristallisation d'une phase secondaire nanométrique (BaAl_2O_4) qui améliore sensiblement la transmittance des céramiques. Ce point est remarquable car il est généralement admis que l'obtention de la transparence dans une céramique nécessite de n'avoir qu'une seule phase. De manière inattendue, dans le système $x \text{ BaO} - (100-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$, des céramiques constituées de deux phases cristallines en proportions voisines restent transparentes. Contre toute attente, une faible quantité de phase secondaire BaAl_2O_4 vient même améliorer la transmittance du matériau (plus de 20 % de gain) en gênant la croissance des grains biréfringents de BaAl_4O_7 , limitant de ce fait la diffusion de la lumière.

Ainsi, la cristallisation d'une phase amorphe (verre ou milieu fondu) permet de synthétiser des céramiques de compositions nouvelles. En effet, dans ce procédé, la cristallisation intervient sur un milieu homogène monophasique. On évite ainsi les problèmes de stabilité (et donc de manque de réactivité) de composés intermédiaires apparaissant dans une synthèse par voie solide, cette stabilité empêchant parfois le passage à la phase finale visée. C'est ce que nous avons montré avec la phase BaGa_4O_7 qui illustre parfaitement un intérêt peu valorisé de la voie liquide – solide. La synthèse par voie solide conduit à la phase BaGa_2O_4 qui est stable et qui bloque le passage à BaGa_4O_7 (on ne dépasse pas le stade biphasé $\text{BaGa}_2\text{O}_4 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ résiduel même à haute température). Au contraire, le passage direct du liquide au solide conduit automatiquement à cette nouvelle phase, BaGa_4O_7 .

Finalement l'étude du système biphasé $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ a révélé qu'il était possible d'élaborer une céramique transparente sans que le verre cristallise de façon congruente. Cela peut même se révéler être très utile lorsque la phase secondaire bloque le grossissement des grains biréfringents améliorant la transparence globale de la céramique.

Références

- (1) Allix, M.; Alahrache, S.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Porcher, F.; Cardinal, T.; Matzen, G. Highly Transparent BaAl_4O_7 Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass. *Adv. Mater.* 2012, 24 (41), 5570–5575.
- (2) Alahrache, S. Aluminate Transparent Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics. International patent, WO2013079707 2013.
- (3) Patton, G.; Moretti, F.; Belsky, A.; Saghir, K. A.; Chenu, S.; Matzen, G.; Allix, M.; Dujardin, C. Light Yield Sensitization by X-Ray Irradiation of the $\text{BaAl}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ ceramic Scintillator Obtained by Full Crystallization of Glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16 (45), 24824–24829.
- (4) Alahrache, S.; Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Meneses, D. D. S.; Becerro, A. I.; Ocana, M.; Moretti, F.; Patton, G.; Dujardin, C.; et al. Perfectly Transparent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization. *Chem. Mat.* 2013, 25 (20), 4017–4024.
- (5) Licheron, M.; Montouillout, V.; Millot, F.; Neuville, D. R. Raman and Al-27 NMR Structure Investigations of Aluminate Glasses: $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X MO}$, with $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and $0.5 < X < 0.75$). *J. Non-Cryst. Solids* 2011, 357 (15), 2796–2801.
- (6) Kuck, S.; Hartung, S.; Hurling, S.; Petermann, K. Optical Transitions in Mn^{3+} -Doped Garnets. *Phys. Rev. B* 1998, 57 (4), 2203–2216.
- (7) Boultif, A.; Louer, D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method. *J. Appl. Crystallogr.* 1991, 24, 987–993.
- (8) Werner, P.; Eriksson, L.; Westdahl, M. Treor, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* 1985, 18 (OCT), 367–370.
- (9) Cadée, M. C.; Ijdo, D. J. W.; Blasse, G. Crystal Structure and Luminescence of Compounds $\text{A}_3\text{BCAlO}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry* 1982, 41 (1), 39–43.
- (10) Vinek, H.; Völlenkle, H.; Nowotny, H. Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$). *Monatshefte für Chemie* 1970, 101 (1), 275–284.
- (11) Fallon, G. D.; Gatehouse, B. M.; Wright, P. J. Single Crystal Structure Determinations of $\text{BaTiAl}_6\text{O}_{12}$ and $\text{Ba}_3\text{TiAl}_{10}\text{O}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry* 1985, 60 (2), 203–208.
- (12) Wagner, T. R.; Styranec, T. J. Preparation and Crystal Structure Analysis of $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry* 1998, 138 (2), 313–320.
- (13) Guha, J.; Kolar, D.; Volavsek, B. Preparation and Characterization of New Ternary Compounds in System $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* 1976, 16 (1–2), 49–54.
- (14) Cadée, M.; Verschoor, G.; Ijdo, D. Structures of $\text{Pb}_3\text{GeGa}_{10}\text{O}_{20}$ and $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* 1983, 39 (AUG), 921–925.
- (15) Teichert, A.; Müller-Buschbaum, H. Zur Kenntnis von $\text{BaSrPbMn}_2\text{Al}_9\text{O}_{20}$. *Journal of Alloys and Compounds* 1992, 182 (2), L19–L21.
- (16) Teichert, A.; Müller-Buschbaum, H. $\text{Pb}_3\text{MnAl}_{10}\text{O}_{20}$, Eine Neue Verbindung Mit $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ -Struktur. *Journal of the Less Common Metals* 1991, 170 (2), 315–320.
- (17) Cao, J.; Yu, X.; Kuang, X.; Su, Q. Phase Relationships in the $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ System and the Structure of $\text{Ba}_6\text{Ga}_{21}\text{TaO}_{40}$. *Inorganic Chemistry* 2012, 51 (14), 7788–7793.
- (18) Konijnendijk, W.; Verlijdsdonk, J.; Vandespijker, W.; Boogerd, G. X-Ray Characterization of $\text{Sr}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$ and $\text{Ba}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$ and Luminescence Properties on Activation with Ce^{3+} . *J. Am. Ceram. Soc.* 1979, 62 (11–1), 626–627.
- (19) Brown, I.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal-Structure Database. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 1985, 41 (AUG), 244–247.

- (20) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* 2008, 7 (6), 498–504.
- (21) Li, M.-R.; Kuang, X.; Chong, S. Y.; Xu, Z.; Thomas, C. I.; Niu, H.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Order and Conductivity in $\text{La}_{1.64}\text{Ca}_{0.3}\text{Ga}_6\text{Ga}_3\text{O}_{27}$ Melilite. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2010, 49 (13), 2362–2366.
- (22) Kovba, L.; Lykova, L.; Kobzareva, V.; Lopato, L.; Shevchenko, A. Phase-Diagram of $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3$ System. *Zhurnal Neorg. Khimii* 1975, 20 (7), 1970–1973.
- (23) Kahlenberg, V. Crystal Structure Determination of Tetrabarium-digalliumoxide, $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2001, 627 (10), 2386–2390.
- (24) Mitamura, T.; Ogino, H.; Kobayashi, H.; Mori, T.; Yamamura, H. Influence of Metal Ions on the Order-Disorder Transition Temperature of the Ba-M-O (M: La, Y, In, or Ga) System. *Journal of the American Ceramic Society* 1993, 76 (8), 2127–2128.
- (25) Kahlenberger, V. On the Crystal Structure of Tribarium Gallate ($\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$). *Crystal Research and Technology* 2001, 36 (3), 319–326.
- (26) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Azmi bin Bustam, M.; Takita, Y. Oxide Ion Conductivity in Doped Ga Based Perovskite Type Oxide. *Solid State Ionics* 1996, 86–88, Part 1, 197–201.
- (27) Poort, S. H. M.; Blokpoel, W. P.; Blasse, G. Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate. *Chem. Mater.* 1995, 7 (8), 1547–1551.
- (28) Deiseroth, H.-J.; Müller-Buschbaum, H. Über erdalkalimetallloxogallate—IV[1]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1973, 35 (9), 3177–3182.
- (29) Kahlenberg, V.; Fischer, R. X.; Parise, J. B. The Stuffed Framework Structure of BaGa_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry* 2000, 154 (2), 612–618.
- (30) Wagner, T. R. Preparation and Crystal Structure Analysis of Magnetoplumbite-Type $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Solid State Chemistry* 1998, 136 (1), 120–124.
- (31) Shannon, R.; Prewitt, C. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1969, B 25, 925–.
- (32) Tsai, B. S.; Chang, Y. H.; Chen, Y. C. Preparation and Luminescent Characteristics of Eu^{3+} -Activated $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ Nanocrystals. *J. Alloy. Compd.* 2006, 407 (1–2), 289–293.
- (33) Blasse, P. D. G.; Grabmaier, P. D. B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Springer Berlin Heidelberg, 1994; pp 1–9.
- (34) Tanner, P. A. Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (12), 5090–5101.
- (35) Pi, D.; Wang, F.; Fan, X.; Wang, M.; Zhang, Y. Luminescence Behavior of Eu^{3+} Doped LaF_3 Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2005, 61 (11–12), 2455–2459.
- (36) Cui, Y.; Fan, X. P.; Hong, Z. L.; Wang, M. Q. Synthesis and Luminescence Properties of Lanthanide (III)-Doped YF_3 Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 6 (3), 830–836.
- (37) Becerro, A. I.; Rodriguez-Liviano, S.; Fernandez-Carrion, A. J.; Ocana, M. A Novel 3D Architecture of GdPO_4 Nanophosphors: Multicolored and White Light Emission. *Cryst. Growth Des.* 2013, 13 (2), 526–535.
- (38) Rodriguez-Liviano, S.; Nunez, N. O.; Rivera-Fernandez, S.; de la Fuente, J. M.; Ocana, M. Ionic Liquid Mediated Synthesis and Surface Modification of Multifunctional Mesoporous Eu:GdF_3 Nanoparticles for Biomedical Applications. *Langmuir* 2013, 29 (10), 3411–3418.

- (39) Boyer, M.; Veron, E.; Becerro, A. I.; Porcher, F.; Suchomel, M. R.; Matzen, G.; Allix, M. BaGa_4O_7 , a New $\text{A}(3)\text{BC}(10)\text{O}(20)$ Crystalline Phase: Synthesis, Structural Determination and Luminescence Properties. *Crystengcomm* 2015, 17 (32), 6127–6135.
- (40) Zhang, R.; Taskinen, P. A Phase Equilibria Study and Thermodynamic Assessment of the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System. *Calphad* 2015, 51, 42–50.
- (41) Hrubý, A. Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA. *Czech J Phys* 1972, 22 (11), 1187–1193.
- (42) Wang, Z.; Zhou, G.; Qin, X.; Zhang, F.; Ai, J.; Liu, P.; Wang, S. Fabrication and Phase Transition of $\text{La}_2\text{-xLuxZr}_2\text{O}_7$ Transparent Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2014, 34 (15), 3951–3958.
- (43) Couzinié, J. P.; Décamps, B.; Priester, L. Le Joint de Grains Réel - Influences de La Température et de La Chimie. *Techniques de l'ingénieur*. 2012.
- (44) Antoni, L.; Gelerie, A. Corrosion Sèche Des Métaux - Mécanismes. *Techniques de l'ingénieur*. 2003.
- (45) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Springer Science & Business Media, 2009.
- (46) Dubost, B.; Sainfort, P. Durcissement Par Précipitation Des Alliages D'aluminium. *Techniques de l'ingénieur*. 1991.
- (47) Bruinsma, R.; Zangwill, A. Structural Transitions in Epitaxial Overlayers. *Journal de Physique* 1986, 47 (12), 2055–2073.
- (48) Manohar, P. A.; Ferry, M.; Chandra, T. Five Decades of the Zener Equation. *ISIJ International* 1998, 38 (9), 913–924.
- (49) Jones, M. J.; Humphreys, F. J. Interaction of Recrystallization and Precipitation: The Effect of Al_3SC on the Recrystallization Behaviour of Deformed Aluminium. *Acta Mater.* 2003, 51 (8), 2149–2159.
- (50) Xu, S. W.; Matsumoto, N.; Kamado, S.; Honma, T.; Kojima, Y. Dynamic Microstructural Changes in Mg-9Al-1Zn Alloy during Hot Compression. *Scr. Mater.* 2009, 61 (3), 249–252.
- (51) Hazzledine, P.; Oldershaw, R. Computer-Simulation of Zener Pinning. *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* 1990, 61 (4), 579–589.
- (52) Raabe, D.; Hantcherli, L. 2D Cellular Automaton Simulation of the Recrystallization Texture of an. *Comput. Mater. Sci.* 2005, 34 (4), 299–313.
- (53) Fan, D.; Chen, L. Q.; Chen, S. P. P. Numerical Simulation of Zener Pinning with Growing Second-Phase Particles. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81 (3), 526–532.
- (54) Wang, N.; Wen, Y.; Chen, L.-Q. Pinning Force from Multiple Second-Phase Particles in Grain Growth. *Computational Materials Science* 2014, 93, 81–85.
- (55) Lallemand, L.; Garnier, V.; Bonnefont, G.; Marouani, A.; Fantozzi, G.; Bouaouadja, N. Effect of Solid Particle Impact on Light Transmission of Transparent Ceramics: Role of the Microstructure. *Optical Materials* 2014, 37, 352–357.
- (56) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Transparent Compact Ceramics: Inherent Physical Issues. *Opt. Mater.* 2009, 31 (8), 1144–1150.
- (57) Martel, L.; Allix, M.; Millot, F.; Sarou-Kanian, V.; Veron, E.; Ory, S.; Massiot, D.; Deschamps, M. Controlling the Size of Nanodomains in Calcium Aluminosilicate Glasses. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115 (39), 18935–18945.
- (58) Rothwell, G. The Crystalline Phase in Fluoride Opal Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 1956, 39 (12), 407–414.
- (59) Lallemand, L.; Roussel, N.; Fantozzi, G.; Garnier, V.; Bonnefont, G.; Douillard, T.; Durand, B.; Guillemet-Fritsch, S.; Chane-Ching, J.-Y.; Garcia-Gutierrez, D.; et al. Effect of Amount of Doping Agent on Sintering, Microstructure and Optical Properties of Zr- and La-Doped Alumina Sintered by SPS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014, 34 (5), 1279–1288.

- (60) Hayashi, K.; Kobayashi, O.; Toyoda, S.; Morinaga, K. Transmission Optical-Properties of Polycrystalline Alumina with Submicron Grains. *Mater. Trans. JIM* 1991, 32 (11), 1024–1029.
- (61) Boyer, M.; Alahrache, S.; Genevois, C.; Licheron, M.; Lefevre, F.-X.; Castro, C.; Bonnefont, G.; Patton, G.; Moretti, F.; Dujardin, C.; et al. Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in BaAl_4O_7 Scintillating Ceramics. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16 (1), 386–395.

Chapitre IV :
Céramiques transparentes
à base de terres rares :
 $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$

Les céramiques transparentes présentent un fort intérêt pour des applications optiques et photoniques, aussi bien passives qu'actives. Pour ces dernières, il est en général nécessaire de doper les céramiques avec des ions actifs, tels que des ions de terres rares ou de métaux de transition, qui amènent les propriétés de luminescence. Les terres rares présentent de fines raies dont la longueur d'onde d'émission n'est que très légèrement décalée en fonction de la matrice hôte,¹ ce qui permet d'obtenir une émission de couleur bien définie et très intense par rapport aux métaux de transition. De plus, elles sont peu sensibles au désordre structural (même dans le cas extrême du désordre d'un verre), ce qui est ici un atout pour des céramiques cristallisées à relativement basses températures et présentant par conséquent, assez souvent, un certain taux de désordre. Dans l'objectif de doper facilement nos matériaux, il est nécessaire que ces ions puissent substituer les cations de la matrice. De ce fait, les cations trivalents de la matrice doivent posséder un rayon ionique proche du rayon moyen des ions de terres rares, c'est-à-dire autour de 1 Å.² De plus, certaines terres rares ne possèdent pas ou peu de transitions radiatives d'intérêt en raison de leur couche 4f dépourvue (Y^{3+} , La^{3+}) ou remplie (Lu^{3+}) d'électrons, ou dans le cas de Gd^{3+} dont le premier état excité se situe dans l'ultraviolet. Cependant, du fait de leur appartenance à ce groupe, ces quatre ions sont très facilement substituables par des ions actifs. Ainsi, utiliser un milieu hôte composé de cations de terres rares optiquement inactifs (Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} et Lu^{3+}) est un choix pertinent pour obtenir des propriétés de luminescence.

La structure mélilite de type ABC_3O_7 est une matrice hôte bien connue pour ses propriétés de luminescence.³⁻⁷ Sa structure de symétrie quadratique est relativement flexible : les sites *A*, *B* et *C* peuvent ainsi être occupés respectivement par différents cations de type alcalino-terreux, terres rares et aluminium ou gallium. De plus, plusieurs membres de cette large famille présentent une très faible biréfringence ainsi qu'un point de fusion relativement bas, tel que $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dont la biréfringence est de 0,008 à 633 nm⁸ et dont le point de fusion est d'environ 1 600 °C.³ En se basant sur ces caractéristiques, la famille mélilite semble être une matrice prometteuse pour obtenir des céramiques polycristallines transparentes à propriétés optiques par cristallisation complète du verre.

En raison de la variété de composition possible dans la famille des mélilites, ce chapitre sera focalisé sur les mélilites à base de strontium et de gallium. Seuls les ions de terres rares seront substitués, conduisant à l'étude des mélilites de composition $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$. D'autres essais ont été tentés : substitution du strontium par d'autres éléments alcalino-terreux (magnésium, calcium, baryum), et substitution du gallium par de l'aluminium ou du bore. Cependant, les résultats obtenus pour ces différents cas n'ont pas été aussi concluants, avec dans certains cas une vitrification impossible ((Ca/Mg)LaGa₃O₇, Mg(Gd/Al)Al₃O₇ et (Sr/Ba)LaB₃O₇), une cristallisation non congruente (SrGdB₃O₇) une opacification de la céramique (SrGdAl₃O₇ ou Ca(Gd/La)B₃O₇) ou encore une différence trop importante de densité entre le verre et la céramique (BaGdGa₃O₇, CaGdAl₃O₇ ou Mg(Gd/Gd)B₃O₇). Quelques compositions telles que CaYAl₃O₇ ou CaREGa₃O₇ permettent néanmoins d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes, mais ne seront pas rapportées dans cette étude.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux céramiques polycristallines de composition stœchiométrique $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ pour des applications optiques (émission de lumière dans le domaine visible). La seconde partie sera dédiée à des propriétés de conductivité ionique qui sont des propriétés inédites pour des céramiques transparentes, avec les céramiques de composition non-stœchiométrique $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$.

IV.1. Les mélilites stœchiométriques $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ pour des applications en optique active

IV.1.1. Synthèse des céramiques transparentes de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$

Les verres de mélilite de composition $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ et Y) sont obtenus par fusion des précurseurs (carbonate de strontium, oxyde de terre rare et de gallium du fabricant Strem Chemicals à 99,9 % de pureté) autour de 1 650 °C pendant quelques secondes (la décarbonatation de SrCO_3 se produisant spontanément lors de l'élévation de température juste avant la fusion), suivie d'un refroidissement très rapide. La méthode de chauffage laser couplé à la lévitation aérodynamique a ainsi été utilisée pour atteindre une vitesse de trempe suffisante permettant la vitrification des composés.

Malgré ce procédé performant, les verres contenant des cations de terres rares ayant les rayons ioniques les plus importants ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) ou les plus faibles ($\text{RE} = \text{Lu}$) ne peuvent être obtenus. Ces observations suggèrent qu'il existe un domaine de composition où la différence de taille, entre la terre rare et le strontium, permet la vitrification et au-delà ou en-deçà duquel une cristallisation spontanée est observée. Une différence importante entre la taille des différents cations entraîne un ordre à courte distance améliorant la formation du verre.⁹⁻¹¹ Par contre, une trop forte disparité dans la taille des cations conduit à une cristallisation observée par exemple pour la composition $\text{SrLuGa}_3\text{O}_7$ ($r(\text{Lu}) = 0,97 \text{ \AA} < r(\text{Sr}) = 1,25 \text{ \AA}$).

Table IV.1 : Rayon ionique des terres rares et du strontium en coordinance 8.¹² Les ions utilisés ici sont entourés par le cadre rouge.

Ion	Sr^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Y^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
Rayon ionique (Å)	1,25	1,18	1,14	1,14	1,12	1,09	1,07	1,06	1,04	1,03	1,02	1,015	1,00	0,99	0,98	0,97

Une caractérisation préliminaire par DRX menée sur chaque verre $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (avec $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Yb) permet de montrer la vitrification puisque les diffractogrammes ne correspondent qu'à des structures amorphes (Figure IV.1).

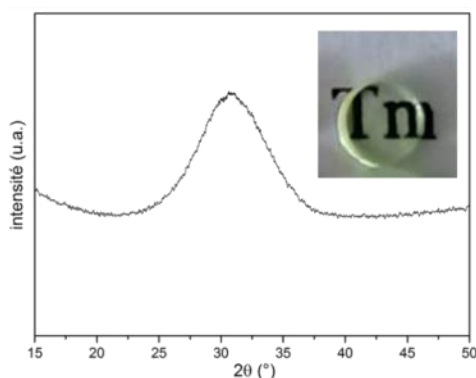


Figure IV.1 : Diffractogramme de rayons X d'un verre de $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ préparé par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser, les autres compositions $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Yb) sont elles aussi amorphes. En encart est présentée une bille de verre de $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ polie.

Les analyses thermiques (Figure IV.2.a) réalisées par DSC sur les verres de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ présentent des courbes classiques de cristallisation, avec la

présence d'une transition vitreuse suivie d'un pic de cristallisation. La Figure IV.2.b montre une diminution des températures de transition vitreuse et de cristallisation avec l'augmentation du rayon ionique des terres rares. Ces températures évoluent respectivement de 778 °C à 752 °C pour la température de transition vitreuse et de 844 °C à 778 °C pour la cristallisation entre le verre à l'ytterbium et celui à l'euprimum. Ce phénomène suggère la formation d'un réseau vitreux plus rigide pour les plus petits cations,⁹ ce qui est cohérent avec l'ordre à courte distance obtenu lorsque la différence de taille entre les cations est importante.

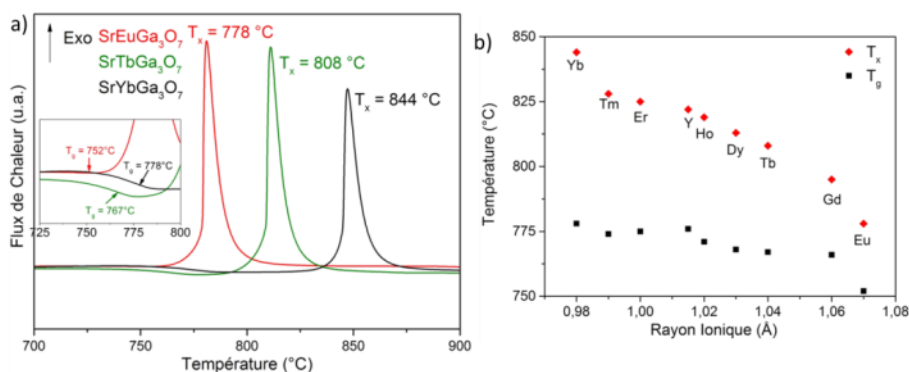


Figure IV.2 : a) Analyse thermique de verres de ménilite de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ et Yb). b) Evolution des températures de transitions vitreuses des compositions de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (T_g en noir) et de cristallisation (T_x en rouge) en fonction du rayon ionique des terres rares.

La cristallisation complète des verres est effectuée grâce à un traitement thermique de 2 h dans un four tubulaire. La température de recuit est optimisée en fonction de la nature de la terre rare utilisée. Elle permet de cristalliser le verre suffisamment rapidement (en seulement 2 h) sans qu'il n'y ait de croissance anormale des grains pour éviter la diffusion de la lumière par ces cristaux biréfringents dans le but d'obtenir une céramique polycristalline transparente. Cette température est de 700 °C pour Eu, 715 °C pour Gd, Tb et Dy, 730 °C pour Ho et Y et 765 °C pour Er, Tm et Yb.

Plusieurs verres préparés ainsi que les céramiques résultantes présentent une forte coloration due à la présence de terres rares dans leurs compositions qui absorbent certaines longueurs d'onde du visible (Figure IV.3). Les céramiques polycristallines ainsi préparées montrent une bonne transparence dans le visible, même si des phénomènes de diffusion de la lumière affectent la transparence, différemment selon la terre rare insérée.



Figure IV.3 : Photographie des verres et céramiques polycristallines de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ obtenues par cristallisation complète du verre grâce à un simple traitement thermique. Les échantillons sont polis sur deux faces parallèles.

IV.1.2. Caractérisations structurale

La Figure IV.4 présente les diffractogrammes de rayons X des céramiques de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$. Pour les céramiques ayant les cations avec les rayons les plus importants (c'est-à-dire depuis Eu jusqu'à Y), seule la cristallisation de la phase pure méilite est observée (ICDD 50-1835).¹³

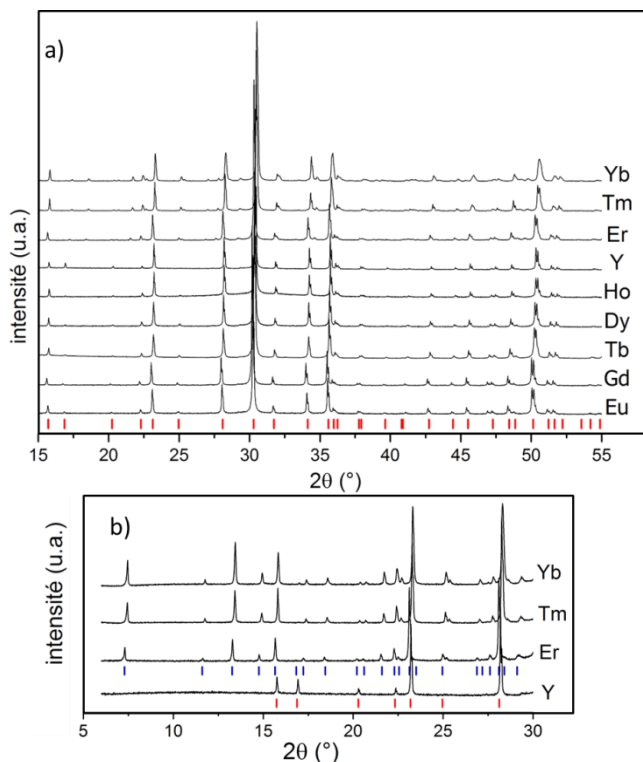


Figure IV.4 : a) Diffractogrammes des rayons X des céramiques transparentes de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ obtenues par cristallisation du verre, pour différentes terres rares (de l'Eu jusqu'à l'Yb). Les marques rouges correspondent à l'indexation de la phase SrGa_3O_7 (ICDD 50-1835). b) Agrandissement de la zone 5-30° (2θ), où les marques bleues indiquent des réflexions supplémentaires.

Les verres de composition $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et Y) cristallisent dans une maille quadratique $\text{P-42}_1\text{m}$. La structure ménilite est composée de feuillets de tétraèdres de GaO_4 reliés par leurs sommets empilés selon l'axe c . Entre ces feuillets, les atomes de Sr^{2+} et de RE^{3+} partagent le même site cristalllographique et sont distribués aléatoirement (Figure IV.5).

Un léger déplacement de la position des réflexions vers des angles 2θ plus importants est observé en fonction du rayon ionique des terres rares. Ce phénomène est lié à une diminution des paramètres de maille a et c lorsque la taille des cations diminue.

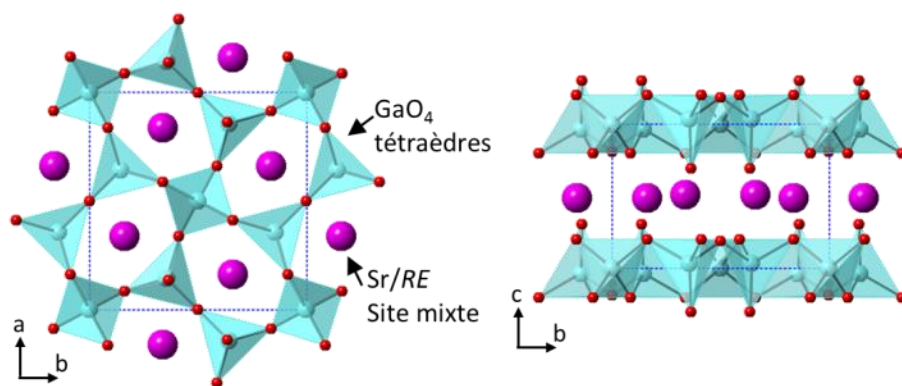


Figure IV.5 : Projection de la structure ménilite $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$, selon les axes $[001]$ et $[100]$. Les feuillets de tétraèdres de GaO_4 (en bleu) sont empilés selon l'axe c . Sr^{2+} et RE^{3+} (en rose) partagent de façon aléatoire le même site cristalllographique situé entre les feuillets.

Cependant, sur les diffractogrammes présentés Figure IV.4.b, et pour les ménilites composées des terres rares ayant les plus petits rayons (Er , Tm et Yb), des réflexions supplémentaires de faible intensité (indiquées par des marques bleues) apparaissent.

Ces réflexions ne correspondent pas à la présence d'impuretés mais à une surstructure mise en évidence sur les clichés de diffraction électronique présentés Figure IV.6. Ces réflexions supplémentaires correspondent parfaitement à une surstructure où le paramètre a est triplé conduisant à une maille $3\times 1\times 1$.

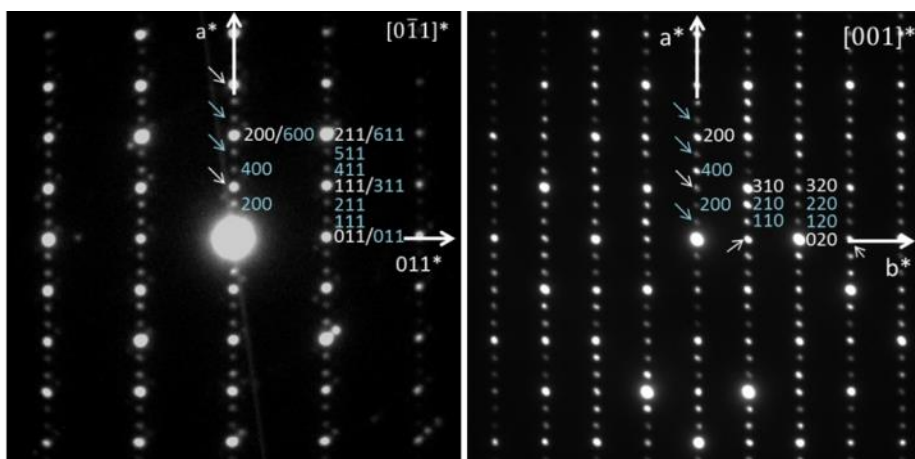


Figure IV.6 : Cliché de diffraction électronique de $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ en sélection d'aire orienté selon l'axe de zone $[0-11]^*$ et $[001]^*$. Des réflexions supplémentaires (en bleu) par rapport à la structure ménilite classique (en blanc) sont observables le long de l'axe a^* . Ces réflexions peuvent être indexées en considérant une surstructure de type $3 \times 1 \times 1$. Les indexations sont effectuées pour la structure ménilite classique (blanc) dans le groupe d'espace quadratique $P-4_21m$ et pour la surstructure $3 \times 1 \times 1$ (bleu) dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12$. Les flèches blanches et bleues correspondent à des réflexions dues au phénomène de double diffraction dans respectivement la structure classique et la surstructure.

La présence de surstructure ou de structure modulée n'est d'ailleurs pas rare dans la famille des ménilites et a déjà été rapportée dans de nombreux cas.¹⁴⁻¹⁷ Par exemple, la phase $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ cristallise dans une structure ménilite orthorhombique $P2_12_12$ où un triplement est observé selon les axes a et b (surstructure $3 \times 3 \times 1$),¹⁷ ou encore avec la phase $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ cristallisant dans la maille $P-4_21m$ selon une structure modulée avec pour vecteurs de modulation $q_1 = \alpha(a_1^* + a_2^*)$ et $q_2 = \alpha(-a_1^* + a_2^*)$.¹⁶

IV.1.2.a. Elaboration de nouvelles ménilites $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}$ et Yb) par cristallisation du verre

Dans la littérature, seules les ménilites à base de strontium et de gallium et comportant les terres rares de plus grand diamètre (du lanthane jusqu'à l'erbium) sont rapportées en synthèse par voie solide ou par voie monocristal.^{3,6,13} Ici, la cristallisation congruente à partir du verre permet d'abaisser la température d'élaboration de la ménilite par rapport à la synthèse par voie solide et il devient possible de former des phases cristallines métastables et donc d'élargir la famille de compositions du système des ménilites. Il est ainsi remarquable de noter que les compositions

$\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$, jamais rapportées à ce jour, peuvent être préparées par cette voie de synthèse. Ces nouvelles phases cristallines correspondent aux compositions avec les terres rares de plus petits rayons ioniques, c'est-à-dire les matériaux avec la plus forte différence entre le rayon du Sr^{2+} et celui de RE^{3+} (Table IV.1).

Pour vérifier la possibilité ou non de synthétiser ces deux nouvelles phases cristallines (Tm et Yb) par voie solide, une étude par diffraction *in situ* des rayons X à haute température est menée (Figure IV.7.a). Cette étude permet de suivre les réactions se produisant à l'état solide à partir des précurseurs oxydes et carbonates. Les précurseurs SrCO_3 , Yb_2O_3 et Ga_2O_3 sont mélangés et introduits dans le four modèle HTK16 du diffractomètre. Une expérience similaire est conduite à partir des précurseurs de la méilélite au gadolinium afin de démontrer la faisabilité de la synthèse par voie solide pour les méililités avec les terres rares de plus gros diamètre (Figure IV.7.b).

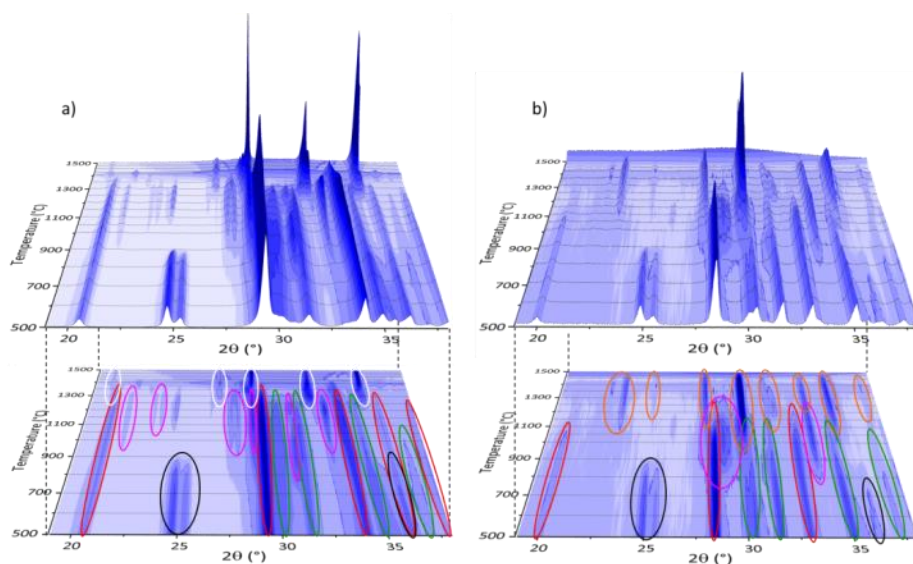


Figure IV.7 : Diffractogrammes *in situ* des rayons X à partir de la composition nominale de SrYGa_3O_7 (a) et $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (b) de 500 à 1 500 °C. Les ellipses correspondent à l'indexation des phases : SrCO_3 (noire), RE_2O_3 (rouge), Ga_2O_3 (verte), SrGa_2O_4 (rose), $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (blanche) et $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (orange).

Lors de ces deux expériences, aucune transformation de phase n'est observée en dessous de 500 °C. SrCO_3 se décompose à 900 °C et réagit avec Ga_2O_3 pour former du SrGa_2O_4 (en rose), puis à partir de 1 200 °C, des

différences commencent à être observées entre les deux compositions. Pour ce qui est de la composition au gadolinium, entre 1 200 °C et 1 400 °C, les phases SrGa_2O_4 , Ga_2O_3 et Gd_2O_3 réagissent pour former la phase pure méililite $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ qui fond à 1 500 °C et laisse place à une phase liquide uniquement.

Par contre, dans le cas de la composition à l'ytterbium, dès 1 250 °C Yb_2O_3 et Ga_2O_3 réagissent pour former la structure grenat $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Puis aux alentours de 1 400 °C, la fusion des différentes phases cristallines s'opère, à l'exception du grenat. Même s'il est difficile de pouvoir affirmer que la synthèse par voie solide ne permet pas la formation de la structure méililite dans le cas des phases à l'ytterbium et au thulium, à aucun moment nous n'avons observé la formation de cette structure par voie solide (même en faible quantité), ce qui corrobore l'hypothèse que ces céramiques ne peuvent être synthétisées par voie solide.

Une même expérience est réitérée en partant cette fois du verre de composition $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ (Figure IV.8), confirmant que seule la phase de structure méililite cristallise dès 800 °C.

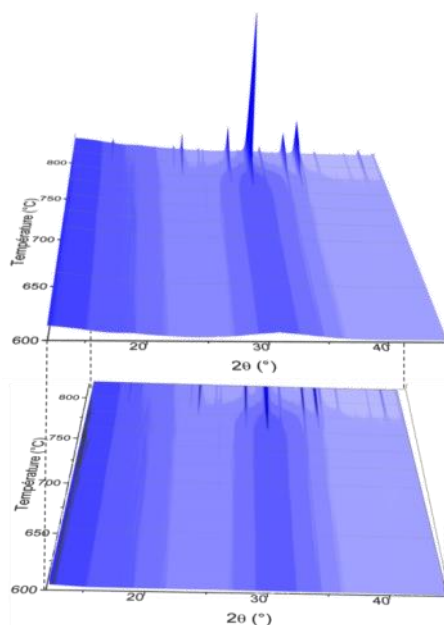


Figure IV.8: Diffractogramme des rayons X in situ en température pour le verre de composition $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$. Seule la phase de structure méililite cristallise.

Ces expériences permettent de montrer tout l'intérêt de la cristallisation congruente du verre pour stabiliser de nouvelles phases cristallines comme les mélilites à l'ytterbium et au thulium qui n'ont pu être obtenues par voie solide.

IV.1.2.b. Résolution de la structure des mélilites : $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = Er, Tm et Yb)

La résolution structurale est réalisée ici pour le composé $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$. Compte tenu de la faible intensité des pics de surstructure (Figure IV.4) des diffractogrammes ont été collectés par rayonnement synchrotron (ligne 11 BM, $\lambda = 0,41422 \text{ \AA}$) sur des échantillons en poudre des différentes céramiques polycristallines transparentes. Comme précédemment, le logiciel d'auto-indexation DICVOL¹⁸ nous permet de déterminer une maille (figures de mérite : $M(20) = 38,8$ et $F(20) = 317,6$) en accord avec la diffraction électronique. La solution proposée consiste en une maille orthorhombique de paramètres $a \approx 23,73 \text{ \AA}$; $b \approx 7,92 \text{ \AA}$ et $c \approx 5,21 \text{ \AA}$, ce qui permet d'indexer l'ensemble des réflexions des diffractogrammes. Ces paramètres de maille sont en accord avec un triplement selon l'axe a , suggérant une mise en ordre des atomes selon cet axe. Cependant, ce paramètre a à une taille légèrement inférieure à trois fois celui de b ($3 \times b = 23,76 \text{ \AA}$).

Par la méthode LeBail, les paramètres de profil de raies ainsi que la maille cristalline ($a = 23,70148(8) \text{ \AA}$; $b = 7,92093(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,21152(2) \text{ \AA}$) sont affinés avec précision. Un ou des groupes d'espace sont ensuite recherchés en évaluant les conditions d'existence pour un système orthorhombique. Les conditions d'existence observées sur $(h00)$ et $(0k0)$ sont $h = 2n$ et $k = 2n$, conduisant au groupe d'espace $P2_12_12$.

Une masse volumique autour de $5,9 \text{ g.cm}^{-3}$ que l'on retrouve habituellement pour la mélilite $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($d_{\text{SrGdGa}_3\text{O}_7} = 5,6$)¹⁹ conduit à un nombre d'unités asymétriques par maille $Z = 6$. Un modèle structural est obtenu par la méthode de Charge Flipping^{20,21} à l'aide du logiciel SUPERFLIP^{22,23} accessible dans JANA 2006²⁴. L'excellente résolution des réflexions du diffractogramme obtenu sur un large domaine angulaire par rayonnement synchrotron (630 pics indépendants) permet d'obtenir une réponse avec un facteur de confiance très satisfaisant.

Cette réponse présente de nombreux sites oxygènes qui ne correspondent pas à la réalité (distances interatomiques incohérentes), en raison d'une trop forte différence de densité électronique entre les atomes d'oxygène et les cations et sont dans un premier temps non considérés. En observant, la structure, des sites Ga se retrouvent à proximité des sites Yb (distances inférieures à 1 Å), et nous prenons le parti de les supprimer, d'autant plus que le modèle cationique avec uniquement des sites Sr et Yb correspond fortement à une structure méléilite (Figure IV.9).

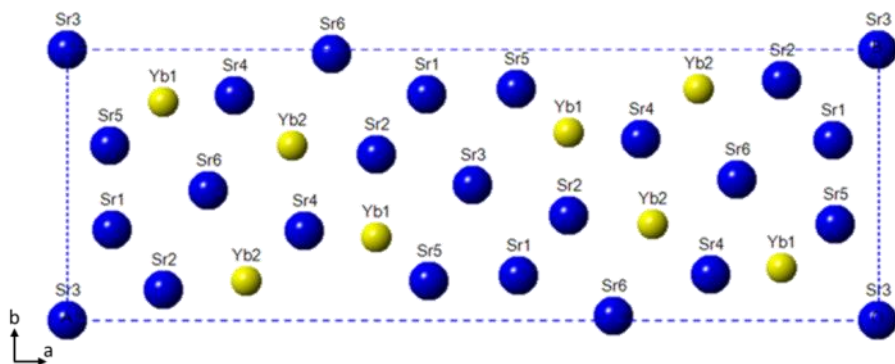


Figure IV.9 : Position des sites cationiques de $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ déterminés par la méthode de Charge Flipping, seuls les sites Yb et Sr sont présentés.

Le modèle structural ainsi obtenu localise 7 cations en position générale 4c (5 sites Sr et 2 sites Yb) et un huitième atome (site Sr) positionné sur une site cristallographique 2a ($0, \frac{1}{2}, z$) (Rwp = 16,06 %, Rp = 12,22 % et $\chi^2 = 3,08$). A partir de ce modèle cationique, un affinement Rietveld est réalisé afin d'ajuster les taux d'occupation des cations. Les modifications des taux d'occupation ne sont pas suffisamment significatives pour pouvoir déterminer la nature réelle des cations. L'observation des cartes de Fourier différence issues de cet affinement nous permet de compléter la structure. Huit sites sont ainsi localisés sur des pics de densité situés à 1,8 ou 2,5 Å des cations. Ces distances sont typiques des longueurs de liaison observées dans une structure méléilite²⁵ (1,8 Å pour une liaison Ga-O et 2,5 Å pour une liaison Sr/RE-O), ainsi ces 8 nouveaux sites sont attribués aux atomes d'oxygène. Les taux d'occupation de ces oxygènes augmentent jusqu'à 1, confirmant la validité du modèle (Rwp = 10,00 %, Rp = 7,98 % et $\chi^2 = 1,62$). En raison des distances entre les cations et les oxygènes, la nature des

cations peut maintenant être déterminée. La structure comporte 5 sites Ga, 1 site Sr et 2 sites Yb.

Afin de localiser les oxygènes manquants, les polyèdres de coordination du gallium étant incomplets, nous avons continué la résolution structurale en utilisant le diffractogramme acquis à partir du rayonnement neutron (ligne 3T2 au LLB, $\lambda = 1,229 \text{ \AA}$). L'observation des cartes de Fourier différence nous permet de localiser 3 nouveaux sites oxygènes. L'affinement des positions et taux d'occupation de tous les oxygènes nous conduisent à de très bons facteurs de confiance : $R_{wp} = 3,73 \%$, $R_p = 3,00 \%$ et $\chi^2 = 2,55$. L'observation de la structure montre que tous les atomes de gallium forment des tétraèdres GaO_4 , ce qui nous laisse supposer que tous les sites oxygènes sont déterminés.

La structure ménilite classique étant composée de sites mixtes Sr/Yb, nous avons choisi d'insérer trois sites mixtes Sr/Yb à la place du site strontium et des deux sites ytterbium précédemment déterminés. Les taux d'occupation sont contraints de telles sortes que les sites soient toujours remplis, et qu'il y ait autant d'atomes de strontium que d'ytterbium dans la structure. Un nouvel affinement du diffractogramme synchrotron permet d'affiner les taux d'occupation des sites mixtes Sr/Yb, ce qui conduit à un site préférentiellement rempli (à 96 %) par des atomes de strontium, un second occupé par des atomes de Yb (à 96 %) et le dernier présentant une occupation mixte à 50 % en Sr et Yb. Ce dernier affinement donne de bons facteurs de confiance: $R_{wp} = 6,90 \%$; $R_p = 5,60 \%$ et $\chi^2 = 1,12$.

La position exacte, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène sont finalement déterminés à partir d'un affinement combiné (synchrotron et neutrons). Les résultats obtenus sont présentés Figure IV.10 et Table IV.2.

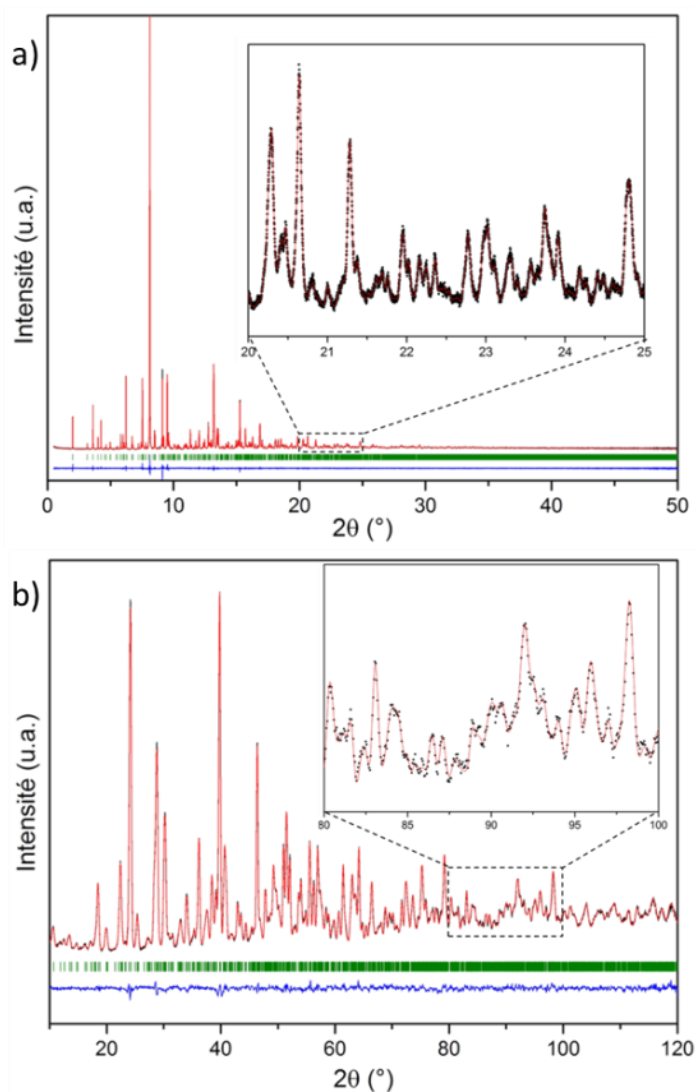


Figure IV.10 : Affinement Rietveld combiné de $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ des données synchrotron (a) et neutrons (b). Les points noirs correspondent aux mesures expérimentales, les courbes rouges aux diffractogrammes calculés, et bleues à la différence des deux. Les marques vertes correspondent à l'indexation des réflexions de Bragg.

Table IV.2 : Paramètres finaux de l'affinement combiné de la surstructure mélilite pour $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$. Les sites mixtes sont considérés comme tous remplis, soit pas des atomes de strontium soit par des atomes d'ytterbium. De plus, en raison de la composition synthétisée où autant d'atomes de strontium et d'ytterbium sont présents, une condition supplémentaire est imposée sur la somme des taux d'occupation des atomes de strontium et d'ytterbium : $\text{Sr1}+\text{Sr2}+\text{Sr3}=1,5$ et $\text{Yb1}+\text{Yb2}+\text{Yb3}=1,5$.

atome	site	x	y	z	occupation	U(iso)x100
Yb1	4c	0,71997(3)	0,35618(8)	0,5054(1)	0,496(1)	0,50(2)
Sr1		0,71997(3)	0,35618(8)	0,5054(1)	0,504(1)	0,50(2)
Yb2	4c	0,61926(2)	0,69101(6)	0,4557(1)	0,961(1)	0,58(2)
Sr2		0,61926(2)	0,69101(6)	0,4557(1)	0,039(1)	0,58(2)
Sr3	4c	0,05780(4)	0,3394(1)	0,5076(2)	0,957(2)	1,08(3)
Yb3		0,05780(4)	0,3394(1)	0,5076(2)	0,043(2)	1,08(3)
Ga1	4c	0,94921(4)	0,3549(2)	0,9891(2)	1	0,25(3)
Ga2	2a	0	0	-0,0249(4)	1	0,32(4)
Ga3	4c	0,82706(5)	0,5203(1)	0,9985(3)	1	0,20(2)
Ga4	4c	0,71026(4)	0,6649(1)	0,9508(2)	1	0,13(3)
Ga5	4c	0,11843(5)	0,1233(1)	0,0303(2)	1	0,39(3)
O1	4c	-0,0451(4)	0,155(1)	-0,204(2)	1	1,24(2)
O2	4c	0,8845(3)	0,424(8)	0,811(2)	1	0,64(2)
O3	4c	0,7074(3)	0,667(1)	1,298(2)	1	1,36(2)
O4	4c	0,9404(3)	0,358(1)	1,324(1)	1	0,65(2)
O5	4c	0,1257(4)	0,106(1)	-0,313(2)	1	2,01(2)
O6	2b	1	0,5	0,844(2)	1	1,10(2)
O7	4c	0,7717(4)	0,574(1)	0,777(2)	1	1,78(2)
O8	4c	-0,0462(4)	-0,143(1)	0,1559(2)	1	1,71(2)
O9	4c	0,7971(4)	0,368(2)	1,220(2)	1	2,30(2)
O10	4c	0,8449(4)	0,700(1)	1,2059(2)	1	1,70(2)
O11	4c	0,6509(3)	0,5479(9)	0,7899(1)	1	0,74(2)

➤ Description de la surstructure

La structure de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ pour les plus petites terres rares (Er, Tm et Yb) correspond à une surstructure $3 \times 1 \times 1$ de la structure mélilite. Ces matériaux cristallisent dans une maille orthorhombique $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}$, avec pour paramètres de maille: $a = 23,70148(8)$ Å; $b = 7,92093(3)$ Å et $c = 5,21152(2)$ Å (phase $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$). Les tétraèdres GaO_4 forment des feuillets empilés selon l'axe c , comme dans le cas de la structure mélilite classique obtenue pour les plus gros cations (Eu à Y). Par contre, l'organisation des atomes de strontium et de terre rare dans la structure est différente. En effet, au lieu d'être aléatoirement distribués, les cations Sr et RE sont désormais ordonnés et sont localisés sur trois sites distincts (Figure IV.11). Le premier (Sr/RE)1 est

occupé de façon mixte par les atomes de Sr (50 %) et de terre rare (50 %). Les deuxième et troisième sites sont eux préférentiellement remplis à 96% soit par des atomes de terre rare ($\text{RE}2$), soit par des atomes de strontium ($\text{Sr}3$). Cet ordre Sr/RE selon l'axe a entraîne la cristallisation de ces trois compositions ($\text{SrErGa}_3\text{O}_7$, $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$) suivant une surstructure $3 \times 1 \times 1$.

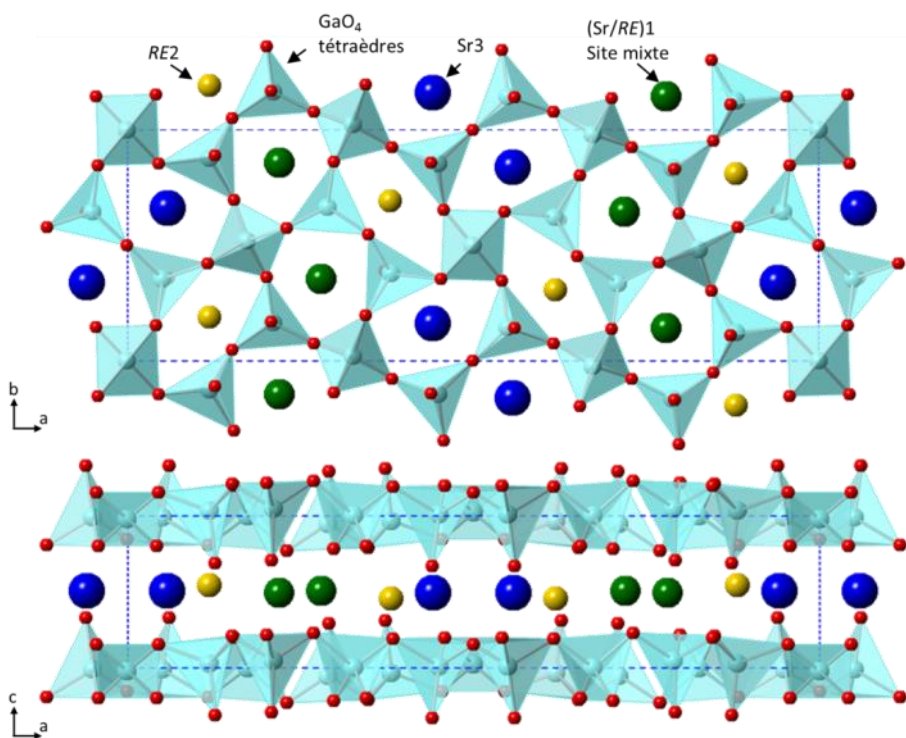


Figure IV.11 : Projection de la surstructure méllite $3 \times 1 \times 1$, selon les axes $[001]$ et $[010]$. Les tétraèdres de GaO_4 sont dessinés en bleu clair, le site mixte (Sr/RE)1 en vert, le site $\text{Sr}3$ en bleu foncé et le site $\text{RE}2$ en jaune.

La différence de rayon ionique ($r(\text{Sr}^{2+}) = 1,25 \text{ \AA} > r(\text{Yb}^{3+}) = 0,96 \text{ \AA}$) entre les atomes de terre rare et de strontium vient déformer l'organisation des tétraèdres de GaO_4 , formant des cavités pentaédriques de dimensions plus importantes lorsqu'elles contiennent des atomes de strontium (avec une moyenne pour les six distances $\text{Sr}3\text{-O}$ de $2,64 \text{ \AA}$) et plus petites quand ce sont des atomes de terre rare qui les remplissent (distance moyenne des six liaisons $\text{Yb}2\text{-O}$ de $2,30 \text{ \AA}$). De plus, le site mixte (Sr/Yb)1 est en coordination 8 (Table IV.3), c'est-à-dire qu'il prend la même coordination que le site Sr/RE

dans le modèle mélibite classique, tandis que les atomes Yb2 et Sr3, présents sur un site cristallographique bien défini, sont eux en coordinance 6. Dans le cas présenté ici, la cristallisation du verre permet de stabiliser une phase métastable où l'organisation des cations est nécessaire pour accommoder la différence de taille entre les cations Sr^{2+} et RE^{3+} .

Table IV.3 : Distances interatomique dans la surstructure $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$.

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
(Sr/Yb)1 - O9	2,409(1)	Yb2 - O4	2,218(1)	Sr3 - O8	2,422(1)
(Sr/Yb)1 - O4	2,432(1)	Yb2 - O11	2,222(1)	Sr3 - O4	2,568(1)
(Sr/Yb)1 - O3	2,479(1)	Yb2 - O1	2,274(1)	Sr3 - O6	2,574(1)
(Sr/Yb)1 - O10	2,518(1)	Yb2 - O2	2,292(1)	Sr3 - O5	2,619(1)
(Sr/Yb)1 - O7	2,518(1)	Yb2 - O3	2,297(1)	Sr3 - O2	2,814(1)
(Sr/Yb)1 - O7	2,655(7)	Yb2 - O5	2,515(5)	Sr3 - O10	2,824(1)
(Sr/Yb)1 - O11	2,673(7)	(Yb2 - O9)	2,961(1)	(Sr3 - O4)	2,945(1)
(Sr/Yb)1 - O3	2,721(7)	(Yb2 - O11)	3,727(1)	(Sr3 - O1)	3,216(1)
Ga1 - O4	1,804(2)	Ga3 - O10	1,788(2)	Ga5 - O5	1,801(2)
Ga1 - O6	1,817(2)	Ga3 - O9	1,818(2)	Ga5 - O11	1,825(2)
Ga1 - O2	1,910(1)	Ga3 - O2	1,837(2)	Ga5 - O8	1,849(2)
Ga1 - O1	1,880(2)	Ga3 - O7	1,860(2)	Ga5 - O10	1,869(2)
Ga2 - O8	1,822(2)	Ga4 - O3	1,797(2)		
Ga2 - O8	1,822(2)	Ga4 - O9	1,808(2)		
Ga2 - O1	1,829(2)	Ga4 - O7	1,829(2)		
Ga2 - O1	1,829(2)	Ga4 - O11	1,861(2)		

➤ Observation de la surstructure en STEM-HAADF

De l'imagerie à la résolution atomique en mode STEM-HAADF permet d'observer l'organisation des cations (Figure IV.12). En imagerie STEM-HAADF, l'intensité des cations est directement proportionnelle au numéro atomique moyen Z du site correspondant. Par conséquent, les colonnes atomiques occupées par les atomes les plus lourds apparaîtront les plus brillantes. Les numéros atomiques de chaque site cationique, pour la composition $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$, sont respectivement $Z(\text{Ga}) = 31 < Z(\text{Sr}) = 38 < Z(\text{Sr/Yb}) = \frac{38+70}{2} = 54 < Z(\text{Yb}) = 70$. Un profil d'intensité est présenté Figure IV.13, obtenu le long d'une ligne de cations (rectangle rouge tracé sur l'image STEM-HAADF Figure IV.12). Les intensités de chaque site nous permettent de retrouver la nature du cation. Néanmoins, plusieurs effets peuvent modifier localement l'intensité du signal, tels que l'épaisseur de

l'échantillon, le bruit de l'image, la mise au point de l'image ou encore un effet de délocalisation du signal, appelé *channeling*.²⁶ Ce dernier phénomène engendre une augmentation du bruit de fond aux alentours des colonnes atomiques.

Les intensités moyennes ont été mesurées et sont présentées dans la Table IV.4. Les atomes légers (Sr et Ga) sont facilement discernables et sont attribués avec certitude. En raison d'une différence d'intensité plus faible, la spéciation des sites mixtes Sr/Yb et du site Yb est plus difficile à réaliser. Cela est principalement dû à l'effet de *channeling* qui devient de plus en plus important autour des atomes de plus grand numéro atomique, augmentant de ce fait l'intensité du bruit de fond à leur proximité. De plus, le comportement du site mixte n'est peut-être pas aussi évident que la simple moyenne des numéros atomiques des deux atomes le composant. En raison des fortes sensibilités aux effets de délocalisation du signal (*channeling*), de la simulation serait nécessaire pour décrire complètement le contraste observé en STEM-HAADF.²⁷

Table IV.4 : Numéro atomique (Z) et intensités moyennes mesurées (I) pour les atomes de Ga, Sr, Yb et le site mixte Sr/Yb. I_{BF} correspond à l'intensité du bruit de fond (205 000 coups).

	Ga	Sr	Sr/Yb	Yb
Z	31	38	54	70
I (coups)	228 800	230 700	245 300	247 800
I - I_{BF} (coups)	23 800	25 700	40 300	42 800

Néanmoins et malgré la faible différence d'intensité entre le site mixte et le site Yb, l'indexation des différents sites atomiques en fonction de leur intensité peut être réalisée. A partir du profil mesuré, la surstructure de la mélilite est repositionnée sur l'encart de l'image STEM-HAADF (Figure IV.12). Il existe un très bon accord entre la structure déterminée par diffraction et celle observée en STEM HAADF. En effet, chaque cation semble être bien positionné et aucune faute d'empilement n'est visible sur la micrographie.

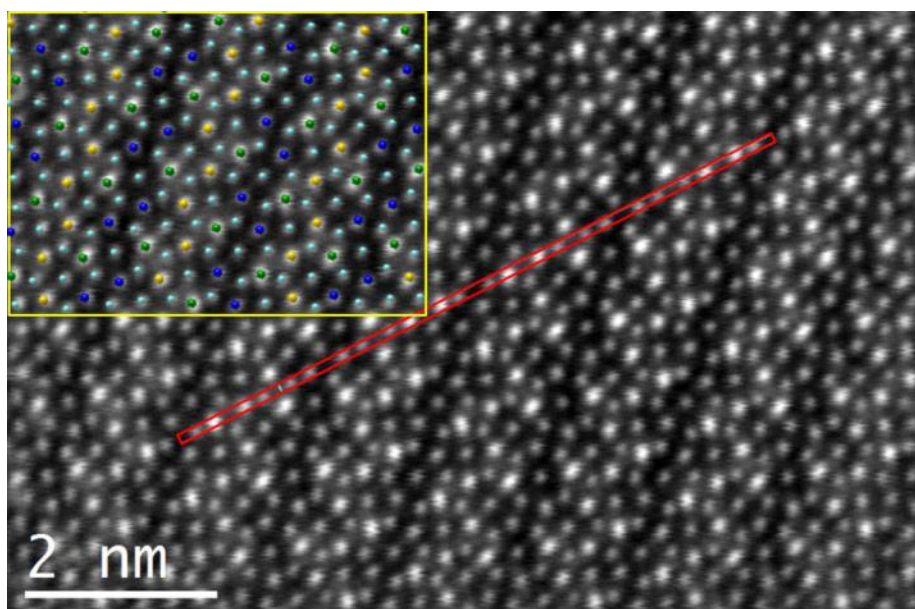


Figure IV.12 : Image STEM-HAADF de $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ orienté selon la direction [001]. Le rectangle rouge délimite la zone utilisée pour déterminer le profil d'intensité présenté à la figure suivante. Les atomes de gallium, strontium, ytterbium et le site mixte Sr/Yb sont respectivement représentés en bleu turquoise, bleu, jaune et vert.

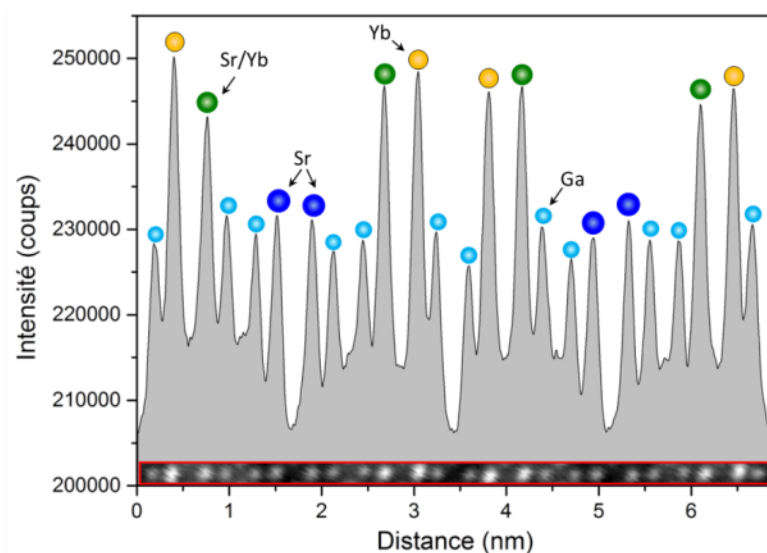


Figure IV.13 : Profil d'intensité le long d'une ligne de cations tracée sur l'image STEM-HAADF présentée Figure IV.12. La ligne de cations sélectionnée est présentée en bas du graphique entourée de rouge. Chaque site, Yb (en jaune), site mixte Sr/Yb (en vert), Sr (en bleu foncé) et Ga (en bleu clair) a pu être identifié grâce à la mesure de son intensité, valeur proportionnelle au numéro atomique du site.

IV.1.3. Caractérisation de la microstructure

La micrographie présentée Figure IV.14.a. est représentative d'une céramique de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ obtenue par cristallisation complète du verre, aucune porosité, ni verre résiduel ne sont observés. Les grains présentent une distribution de taille importante, entre 200 nm et 8 μm , avec un diamètre harmonique moyen de 970 nm déterminé à partir de la mesure de 250 grains (Figure IV.15). Les joints de grains sont très fins et aucune phase secondaire ne vient cristalliser entre les grains ou dans les grains (Figure IV.14.b), confirmant la cristallisation congruente du verre.

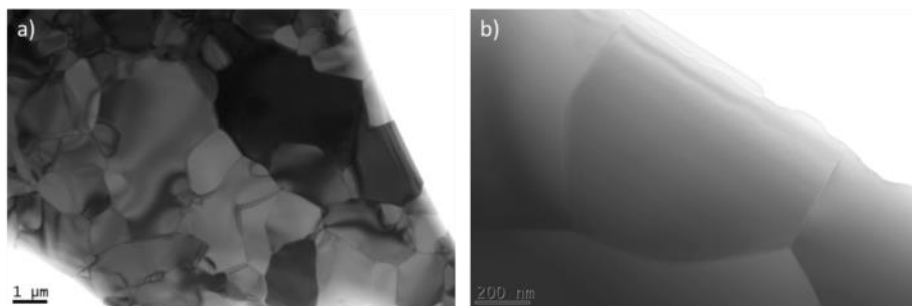


Figure IV.14 : Micrographies MET de la céramique transparente de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ prises à deux grossissements différents.

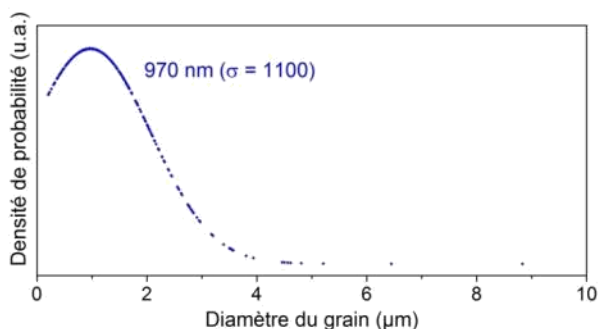


Figure IV.15 : Distribution des tailles de grains de la céramique $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$. Les tailles sont déterminées à partir des images MET (diamètre moyen de 970 nm et écart type de 1 100 nm).

IV.1.4. Caractérisations Optiques

IV.1.4.a. Transparence

Les courbes de transmittance enregistrées depuis l'ultraviolet jusque dans le proche infrarouge (200 à 2700 nm) pour les verres et céramiques de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ sont présentées Figure IV.16. Malgré différentes bandes

d'absorption, dues aux terres rares, les courbes des verres présentent des profils similaires. Quelle que soit la terre rare, les verres ont toujours une transmittance supérieure aux céramiques. Elle est autour de 80 % pour chaque composition vitreuse du proche infrarouge jusqu'au visible.

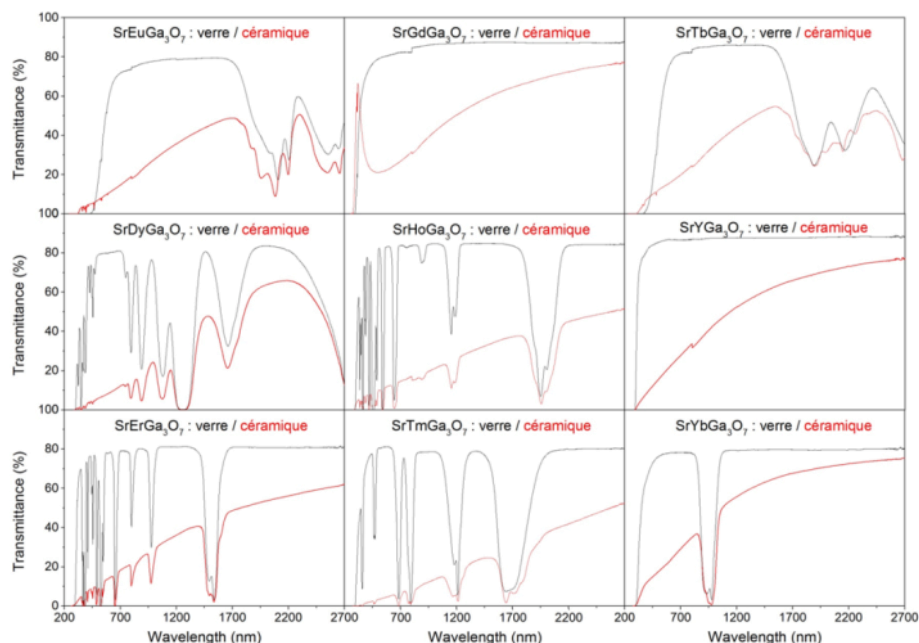


Figure IV.16 : Courbes de transmittance des céramiques (en rouge) et verres (en noir) de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$. Les courbes ont été normalisées pour une épaisseur de 1 mm.

Les longueurs d'onde de coupure (*bandgap* optique) ont été déterminées en considérant que le matériau n'est plus transparent lorsque le coefficient d'absorption linéaire α est supérieur à 10 cm^{-1} .²⁸ Ce coefficient est obtenu à partir des courbes de transmittance et en utilisant la loi de Beer Lambert: $I = I_0 e^{-\alpha t}$ soit $\alpha = -\frac{\ln(T)}{t}$, avec I et I_0 les intensités transmise et incidente, T la transmittance ($T = \frac{I}{I_0}$) et t l'épaisseur de l'échantillon. Les coefficients d'absorption linéaire déterminés pour chaque composition vitreuse ou céramique sont rassemblés dans la Figure IV.17.

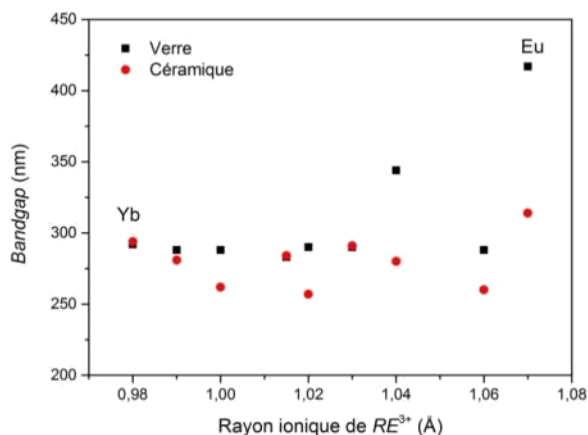


Figure IV.17: Valeurs du bandgap déterminées d'après les courbes de transmittance ($\alpha = 10^{-1} \text{ cm}$) pour les céramiques (rouge) et verres (noir) de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$.

Les verres présentent une longueur d'onde de coupure autour de 300 nm. Cette longueur d'onde est toujours plus importante dans le cas des verres que pour les céramiques polycristallines qui restent légèrement transparentes en dessous de 300 nm. La différence peut s'expliquer par la présence d'états électroniques localisés dans les verres, qui viennent s'ajouter au voisinage des bandes de valence et de conduction, dus au désordre structural de l'état amorphe.²⁹ Ces états électroniques diminuent de ce fait le *bandgap* et rendent les verres moins transparents aux courtes longueurs d'onde que les céramiques.

Afin de faciliter la compréhension de la transparence des céramiques polycristallines élaborées, la suite de l'étude sera focalisée sur les céramiques n'ayant pas de bande d'absorption dans le visible (Gd, Y et Yb) et dont les courbes sont tracées Figure IV.18. Ces trois céramiques présentent la même transmittance dans le proche infrarouge (autour de 80 %), suivie d'une lente diminution de la transparence à travers le domaine visible, pour devenir complètement opaques en dessous de 275 nm.

Toutes les céramiques présentent le même comportement au-delà de 650 nm (exceptée la bande d'absorption de l'ytterbium d'intensité maximale à 975 nm). Cependant, au dessous de 650 nm, une augmentation brutale de la transmittance est observée autour de 300 nm pour la céramique au

gadolinium et dans une moindre mesure pour celle à l'ytterbium, tandis qu'elle n'existe pas pour la céramique à base d'yttrium.

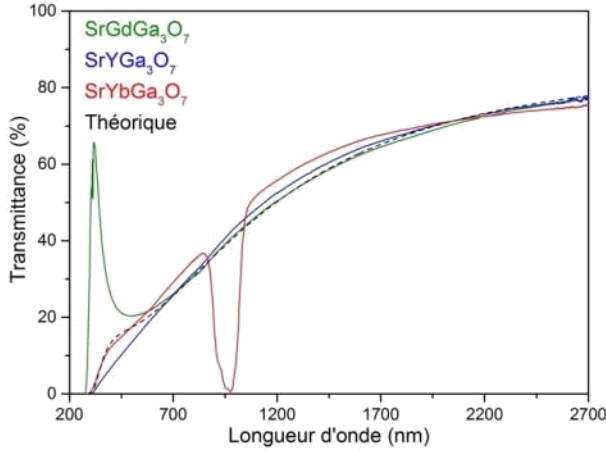


Figure IV.18 : Courbes de transmittance des céramiques de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ avec $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$ et Yb (respectivement en vert, bleu et rouge). La courbe en pointillé noir correspond à la transmittance déterminée à partir du modèle d'Apetz³⁰ pour la céramique de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$.

Un modèle théorique défini par Apetz³⁰ est alors utilisé pour simuler les courbes expérimentales afin de déterminer l'origine de la différence de transmittance à courte longueur d'onde. De plus, ce modèle permet de confirmer que la diffusion de la lumière, observée dans ces matériaux, provient uniquement de l'effet de la biréfringence.

La transmittance théorique d'une céramique polycristalline biréfringente peut être décrite selon la formule :³⁰

$$RIT = (1 - R_s) \times \exp\left(-3rt \left(\frac{\pi \Delta n}{\lambda_0}\right)^2\right) \times 100$$

où $R_s = \frac{2R'}{1+R'}$ et $R' = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, n l'indice de réfraction, r le rayon moyen du grain (nm), t l'épaisseur de l'échantillon (nm), Δn la biréfringence: $\Delta n = \frac{2}{3}(n_0 - n_e)$ et λ_0 la longueur d'onde incidente (nm).

Le seul indice de réfraction pour les ménilites de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ à être rapporté dans la littérature est celui du monocristal de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ ($n_0^2 = 3,246\,52 + \frac{0,041\,36}{\lambda^2 - 0,018\,78} - 0,006\,01\lambda^2$ et $n_e^2 = 3,291\,70 + \frac{0,036\,71}{\lambda^2 - 0,026\,08} - 0,007\,08\lambda^2$).¹⁹ Par conséquent, seule la courbe de transmittance de cette composition sera simulée.

Pour des longueurs d'onde supérieures à 650 nm, la courbe simulée (courbe en pointillé noir de la Figure IV.18) décrit correctement les courbes expérimentales, si l'on utilise un diamètre moyen de grains de 950 nm, correspondant pratiquement à celui déterminé à partir des micrographies MET (970 nm). Cette concordance au-delà de 650 nm nous permet de valider le modèle et de vérifier que seul l'effet de la biréfringence affecte la transmittance de la céramique.

Cependant, en dessous de 650 nm, le modèle dévie de la courbe expérimentale de la céramique au Gd pour se rapprocher de la courbe de la céramique à l'Yb. Cette simulation incorrecte à courte longueur d'onde provient principalement d'une surestimation de la biréfringence de la céramique. De ce fait, dans le but d'évaluer cette surestimation, une "biréfringence corrigée" de la céramique $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ est calculée afin de simuler parfaitement la transmittance expérimentale en utilisant la

formule : $\Delta n = \sqrt{\frac{-\lambda_0^2}{3\pi^2 r}} \times \ln\left(\frac{RIT}{1-R_s}\right)$. Ces calculs mènent aux résultats rapportés

Figure IV.19.a. Cette figure indique clairement une faible différence entre les valeurs de la biréfringence corrigée et celle rapportée dans la littérature. Au maximum une différence de biréfringence de 0,0144 est calculée, ce qui correspond à une diminution de 0,7 % de l'indice de réfraction. Cette différence peut être attribuée soit à l'erreur instrumentale, soit à une mauvaise évaluation de l'indice de réfraction à partir des points expérimentaux simulés par l'équation de Sellmeier, d'autant plus que la Figure IV.19.b montre qu'aucune mesure expérimentale de l'indice de réfraction du monocristal n'est rapportée dans la région d'intérêt 250 – 350 nm. De plus, dans ce domaine, les longueurs d'onde sont proches du *bandgap* optique, ce qui pourrait expliquer les difficultés à évaluer les indices de réfraction. Ainsi la remontée de la transmittance, autour de 300 nm, de la céramique au gadolinium peut être expliquée par une biréfringence très faible (proche de 0,002) pour cette longueur d'onde.

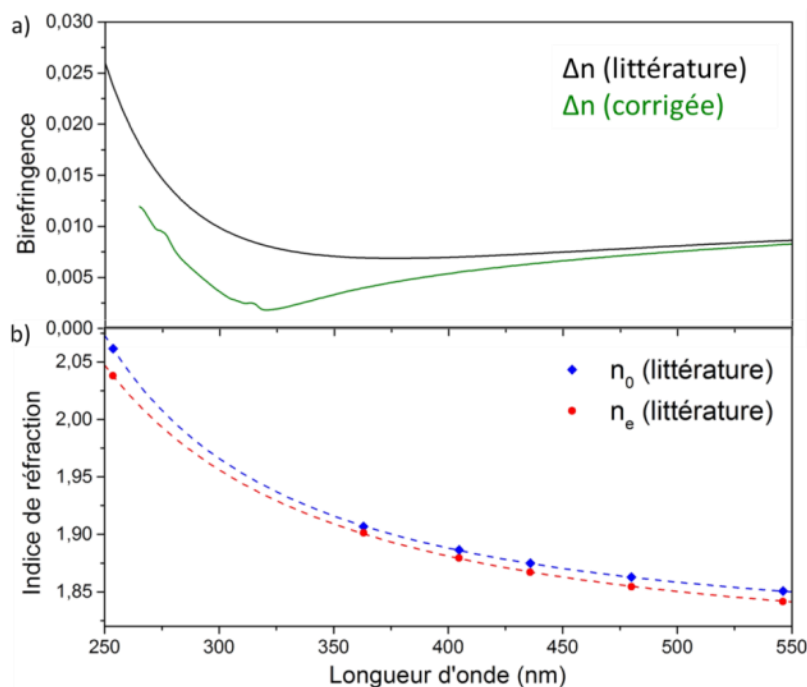


Figure IV.19 : a) Biréfringence de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ donnée dans la littérature (noir) et corrigée (vert). b) Indices de réfraction ordinaire (bleu) et extraordinaire (rouge) rapportés dans la littérature et simulés avec l'équation de Sellmeier à partir des points expérimentaux.¹⁹

De manière remarquable, une très faible variation de la biréfringence (autour de 0,01) conduit à une sous-estimation de près de 50 % de la transmittance à 300 nm, comme observé Figure IV.18. Ces courbes pointent l'importance d'une estimation précise de la biréfringence pour prédire correctement le comportement en transmittance des céramiques polycristallines transparentes.

Ce modèle théorique peut être facilement appliqué et apporte une aide précieuse pour vérifier que l'origine des effets de diffusion de la lumière provient uniquement de la biréfringence. De plus, ce modèle pourrait être appliqué pour prédire la transparence de céramiques polycristallines à partir de phases cristallines non cubiques en fonction de la taille des grains et de leur biréfringence.

IV.1.4.b. Luminescence

Les mélilites obtenues par technologie monocristal ou par voie solide possèdent d'excellentes propriétés de luminescence,^{5,7,31-34} par exemple des effets laser dans les monocristaux de $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (émission à $2\text{ }\mu\text{m}$ avec un co-dopage Ho^{3+} et Tm^{3+} , où à $1,06\text{ }\mu\text{m}$ avec un dopage Nd^{3+})^{5,31} ou encore des effets piezoélectriques³ à partir du monocristal de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dopé Nd^{3+} . Nous avons donc décidé de mener deux études de luminescence sur les mélilites polycristallines transparentes obtenues par cristallisation du verre, une étude sur les mélilites classiques et la seconde sur des mélilites présentant une mise en ordre Sr/RE . Grâce à la transparence de ces céramiques, l'excitation et l'émission du matériau peuvent être obtenues en volume et non pas uniquement en surface, ce qui devrait augmenter l'intensité de l'émission lumineuse par rapport à un milieu opaque.

Les céramiques ne présentant pas de bande d'absorption dans le visible (Gd, Y et Yb) ont été privilégiées afin de conserver un matériau incolore. De plus, les céramiques au gadolinium et à l'ytterbium sont bien connues pour avoir une forte capacité à absorber certaines longueurs d'onde et à transférer efficacement l'énergie emmagasinée à des ions actifs.^{7,35-37} Les céramiques transparentes émettant de la lumière dans le visible présentent de nombreuses applications potentielles et peuvent être utilisées par exemple dans les LED pour convertir le rayonnement UV en lumière blanche,³⁸⁻⁴⁰ ou encore dans les panneaux photovoltaïques pour convertir une partie du rayonnement infrarouge en lumière utile à la cellule photovoltaïque.⁴¹ Deux mécanismes différents d'excitation sont donc étudiés, d'une part à partir d'un rayonnement UV sur des mélilites de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dopées au Dy^{3+} ou co-dopées par du $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ pour obtenir de la lumière blanche, d'autre part sous excitation infrarouge sur des céramiques mises en ordre de $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ dopées à l' Er^{3+} pour obtenir une émission dans le visible.

➤ Emission de lumière blanche à partir de la matrice $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$: sous excitation UV

Le choix des dopants s'est porté sur des éléments pouvant émettre de la lumière blanche, d'où un dopage avec l'ion Dy^{3+} seul, ou un co-dopage avec Eu^{3+} et Tb^{3+} .³⁵ Ces mesures de luminescence ont été réalisées par Ana Isabelle Becerro de l'Université de Séville.

▪ *Céramiques de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7 : \text{Dy}^{3+}$*

Des céramiques transparentes de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dopées avec 0,5 % atomique de Dy^{3+} sont élaborées en suivant un protocole similaire à celui employé pour les céramiques non dopées et en utilisant des quantités adéquates de Dy_2O_3 et Gd_2O_3 pour atteindre la composition $\text{SrGd}_{0,995}\text{Dy}_{0,005}\text{Ga}_3\text{O}_7$. La concentration a été choisie en fonction d'études précédentes³⁵ démontrant qu'un dopage à 0,5 % de Dy^{3+} dans une matrice proche ($\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) était optimum pour obtenir le maximum de centres d'émission et donc avoir une forte intensité lumineuse, tout en évitant que les ions actifs soient trop proches et induisent un déclin de la luminescence dû à un effet de *concentration quenching*. Seul ce taux de dopage est étudié, l'objectif principal de l'étude étant de démontrer qu'il est possible d'obtenir une émission de lumière blanche à partir d'une céramique transparente de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$.

La Figure IV.20.a présente le spectre d'excitation de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ en monitorant la bande d'émission à 574 nm caractéristique de Dy^{3+} . Ce spectre montre des pics de faible intensité dans le domaine 320 – 450 nm qui correspondent à l'excitation directe de Dy^{3+} depuis son état fondamental $^6\text{H}_{15/2}$ vers ses états excités 4f.^{35,42,43} Pour des longueurs d'onde plus courtes (inférieures à 320 nm), les bandes sont plus intenses correspondent aux transitions électroniques depuis l'état fondamental de Gd^{3+} ($^8\text{S}_{7/2}$) vers ses niveaux excités $^6\text{I}_j$ et $^6\text{P}_j$.^{7,35}

La présence de bandes d'excitation dues au Gd^{3+} dans le spectre en monitorant la longueur d'onde d'émission du Dy^{3+} indique que le transfert d'énergie depuis Gd^{3+} vers les niveaux électroniques accepteurs de Dy^{3+} a bien lieu. Un schéma de ces transitions est présenté Figure IV.20.c où un accord entre les niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Dy^{3+} autorise un tel transfert d'énergie.

Les spectres d'émission de la céramique de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sont exposés Figure IV.20.b, sous excitation à 273 nm (bande de transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$) et à 348 nm (excitation directe de Dy^{3+}). L'excitation à travers la bande d'absorption du Gd^{3+} , suivie du transfert de son énergie vers le Dy^{3+} , produit une émission d'intensité bien supérieure à une excitation directe du Dy^{3+} en utilisant les mêmes conditions opératoires. Ce phénomène est bien connu et

permet d'améliorer l'émission lumineuse des ions actifs à travers la bande de transfert d'énergie de Gd-Ln^{3+} .⁴²⁻⁴⁴

Les profils d'émission sont similaires pour les deux excitations malgré la différence d'intensité. Les spectres montrent principalement deux bandes d'émission localisées dans les régions bleue et jaune. La bande centrée à 574 nm (jaune) correspond à la transition due au dipôle électrique ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) et apparaît plus intense que celle due au dipôle magnétique ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$). Cette différence d'intensité suggère que les ions Dy^{3+} sont localisés sur des sites de symétrie non inversé,⁴⁵ ce qui est le cas du site cristallographique 4e, seul site possible pour la terre rare dans la structure mélilite.⁶

Les coordonnées de chromaticité déterminées à partir des spectres d'émission donnent $(x;y) = (0,34 ; 0,39)$. La combinaison des bandes d'émission bleu et jaune permet d'obtenir des coordonnées localisées dans la région blanche du diagramme de chromaticité donnant une lumière blanche avec une température de couleur de 5 258 K, plus chaude que la lumière du jour (6 505 K) mais se rapprochant de la lumière du soleil à son zénith (5 800 K). Cette céramique polycristalline et transparente de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dopée avec 0,5 % de Dy^{3+} conduit à un rendement quantique de 21(1) % sous une excitation à 312 ± 4 nm. Ce rendement est remarquable pour une céramique constituée d'une seule phase et dopée avec uniquement 0,5 % de Dy^{3+} .

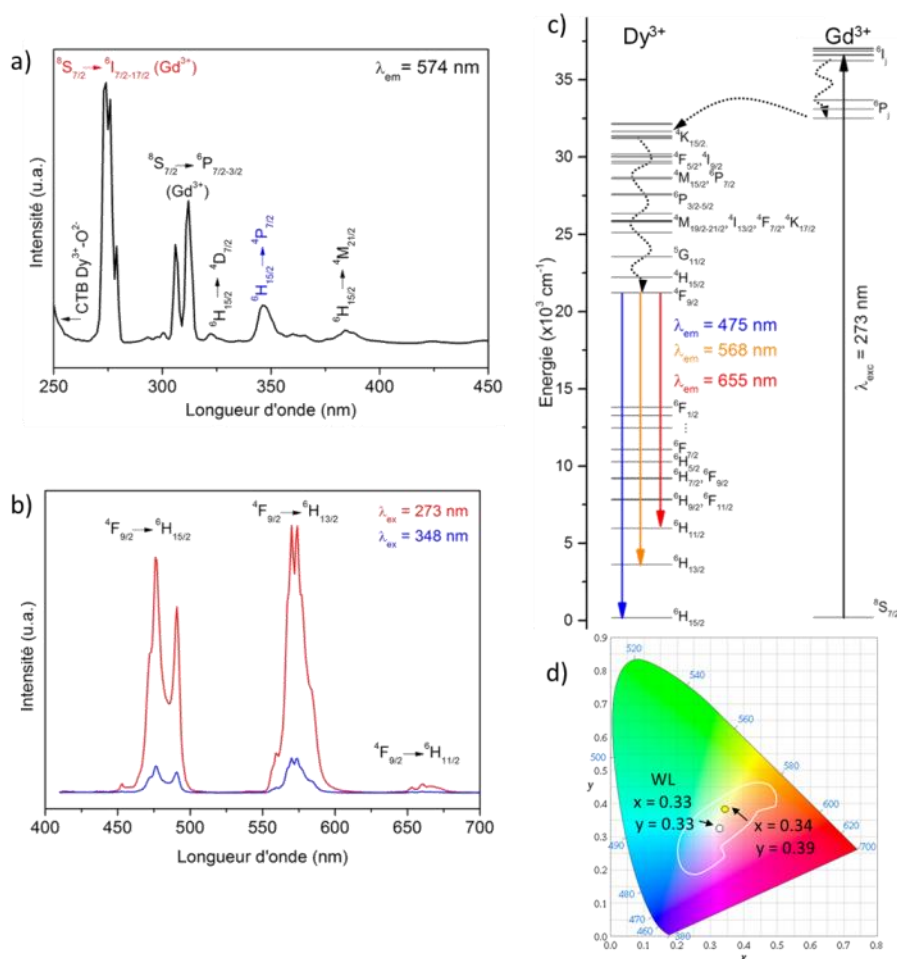


Figure IV.20 : a) Spectre d'excitation de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ enregistré en monitorant la bande d'émission caractéristique du Dy^{3+} à 574 nm. b) Spectres d'émission de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ sous excitation à 273 et 348 nm (en rouge et bleu respectivement). c) Diagramme des niveaux d'énergie des ions Gd^{3+} et Dy^{3+} , montrant le transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Dy^{3+} ainsi que les bandes d'émission principales. d) Diagramme de chromaticité où sont représentées les coordonnées de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ (en jaune) et de la lumière blanche théorique (en blanc) $(x;y) = (0,33 ; 0,33)$. La ligne blanche délimite le domaine de lumière blanche.

■ Céramiques de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ co-dopées par Tb^{3+} et Eu^{3+}

Dans le but de synthétiser une céramique émettant de la lumière blanche avec un spectre d'émission plus large (en incluant une contribution dans le rouge) et donc menant à un meilleur indice de rendu de couleur, la matrice $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ a été co-dopée avec un mélange de Tb^{3+} (émissions bleue et verte) et Eu^{3+} (émission rouge).³⁵

Des céramiques polycristallines transparentes avec plusieurs taux de dopage, $\text{SrGdGa}_3\text{O}_{7:x}\text{Tb}^{3+};_y\text{Eu}^{3+}$ ($0,5 \leq x \leq 1,5 \%$ et $0,3 \leq y \leq 0,7 \%$), sont préparées selon le même protocole à partir de SrCO_3 , Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , Eu_2O_3 et Tb_4O_7 . La faible concentration en Tb^{3+} utilisée est nécessaire pour obtenir une émission bleue en évitant le phénomène de *concentration quenching* de cette émission, apparaissant généralement pour une concentration en terbium supérieure à 2 %.⁴⁶ Les taux de dopage en Eu^{3+} et en Tb^{3+} sont ajustés expérimentalement pour obtenir l'émission de lumière blanche souhaitée, en combinant les émissions bleues et vertes du Tb^{3+} et rouge de l' Eu^{3+} .

La Figure IV.21.a. présente deux spectres d'excitation de la céramique transparente $\text{SrGdGa}_3\text{O}_{7:1,5\%}\text{Tb}^{3+};0,5\%\text{Eu}^{3+}$ en monitorant les bandes d'émissions caractéristiques de Tb^{3+} (543 nm) et de Eu^{3+} (616 nm). Les deux spectres montrent des pics de faible intensité, au-delà de 320 nm, correspondant à l'excitation directe des ions de Tb^{3+} et Eu^{3+} . Le spectre obtenu en monitorant l'émission du Tb^{3+} à 543 nm montre des pics fins centrés à 273 et 312 nm correspondant aux transitions électroniques depuis l'état fondamental de Gd^{3+} ($^8\text{S}_{7/2}$) vers ses états excités $^6\text{I}_j$ et $^6\text{P}_j$ respectivement. La présence de la bande d'excitation du Gd dans ce spectre indique qu'un transfert d'énergie a lieu entre les ions Tb^{3+} et Gd^{3+} . Le spectre d'excitation enregistré en monitorant l'émission de Eu^{3+} à 616 nm présente une bande plus large avec un maximum autour de 274 nm. Cette large bande est la résultante de deux contributions : (i) la bande de transfert d'énergie de Gd^{3+} vers Eu^{3+} à 273 nm, ainsi que (ii) la bande de transfert de charge (CTB) $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ dont la position varie avec la matrice hôte,^{47,48} et qui est observée, ici, autour de 275 nm. L'ampleur de la bande de transfert de charge masque l'observation de la bande de transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

En se basant sur ces deux spectres, une excitation centrée à 273 nm devrait permettre de peupler simultanément les niveaux d'énergie 4f des ions Tb^{3+} et Eu^{3+} via un transfert d'énergie depuis l'état excité du Gd^{3+} . Le spectre d'émission résultant d'une telle excitation est présenté Figure IV.21.b. Il montre des bandes d'émission couvrant tout le domaine visible, avec des émissions bleues et vertes dues au Tb^{3+} et rouge grâce à l'ajout d' Eu^{3+} . Les spectres d'émission pour différentes concentrations en Tb^{3+} et Eu^{3+} sont

similaires (positions et formes des bandes d'émission), bien que les bandes aient des intensités différentes en fonction de la concentration en dopant.

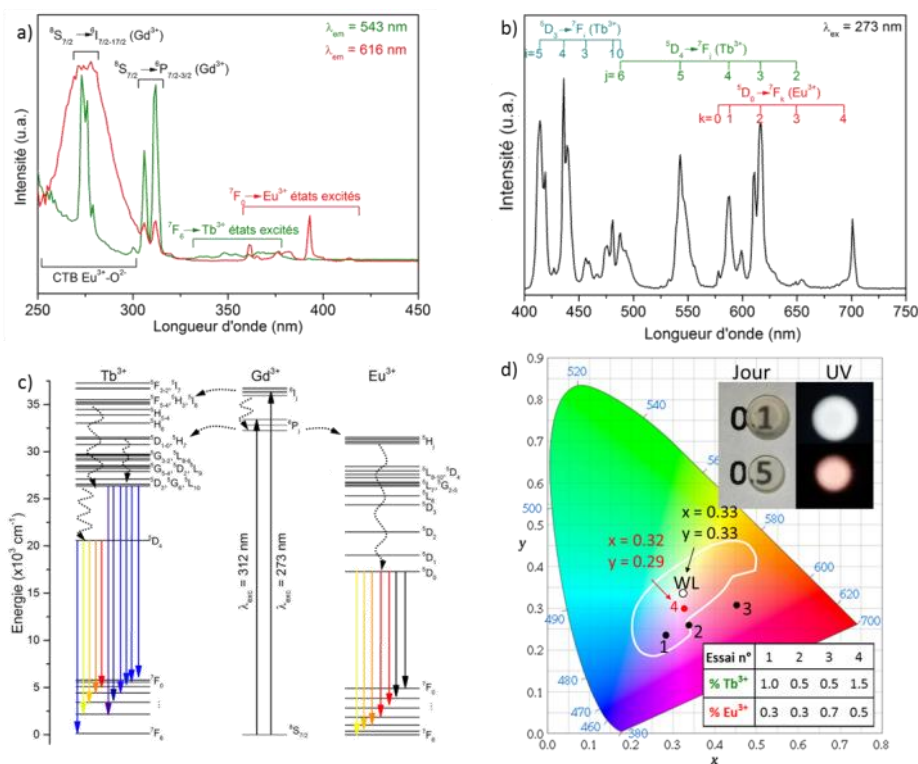


Figure IV.21 : a) Spectres d'excitation de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:1,5\%\text{Tb}^{3+};0,5\%\text{Eu}^{3+}$ enregistrés en monitorant les bandes d'émission caractéristiques de Tb³⁺ à 543 nm (en vert) et Eu³⁺ à 616 nm (en rouge). b) Spectres d'émission de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:1,5\%\text{Tb}^{3+};0,5\%\text{Eu}^{3+}$ sous excitation à 273 nm. c) Diagramme des niveaux d'énergie des ions Gd³⁺, Tb³⁺ et Eu³⁺. d) Diagramme de chromaticité de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+};y\text{Eu}^{3+}$, où les coordonnées de différents essais sont rapportées (excitation à $273 \pm 2 \text{ nm}$.) La photographie représente des céramiques de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:1,5\%\text{Tb}^{3+};y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0,1$ ou $0,5 \%$) prises sous lumière du jour puis en utilisant une lampe UV commerciale fonctionnant à 312 nm.

Les coordonnées de chromaticité obtenues pour différentes concentrations sont tracées sur le diagramme de la Figure IV.21.d. La composition avec 1,5 % de Tb³⁺ et 0,5 % d'Eu³⁺ conduit à des coordonnées ($x = 0,32$ et $y = 0,29$) très proches de la lumière blanche théorique, sous une excitation à $273 \pm 2 \text{ nm}$. Ces coordonnées correspondent à une température de couleur de 6 355 K qui est plus importante que lors du dopage au Dy³⁺, impliquant une lumière plus froide mais se rapprochant fortement de la lumière du jour à 6 500 K. Les autres compositions synthétisées ont des coordonnées qui

vont d'une lumière blanche légèrement rouge à bleue avec la diminution du rapport Tb/Eu.

Cependant, pour des applications d'émission de lumière blanche, les diodes utilisées pour produire le rayonnement UV présentent un spectre d'émission large (quelques dizaines de nanomètres). Ainsi, dans le cas des céramiques co-dopées $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, la large bande de transfert de charge ($\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$) absorbe une plus grande proportion de rayonnement UV que la bande d'absorption de Gd^{3+} . Cela va se traduire par une émission rouge plus importante que les émissions bleues et vertes, et donnera une céramique émettant majoritairement dans le rouge sous rayonnement UV large. De plus, peu de lampes UV sont disponibles avec des longueurs d'onde proches de 273 nm alors que la technologie est bien plus avancée pour les diodes émettant à 312 nm. Ainsi, pour démontrer le potentiel de nos céramiques polycristallines transparentes, nous avons donc choisi de diminuer la concentration en europium pour garder une émission de lumière blanche malgré une excitation par une lampe UV émettant une large bande (± 10 nm) centrée à 312 nm. Nous avons montré qu'une composition avec 0,1 % d' Eu^{3+} et 1,5 % de Tb^{3+} permettait d'obtenir une émission blanche intense sous excitation à 312 ± 10 nm, comme le prouve la photographie en encart de la Figure IV.21.d.

La mesure du rendement quantique des céramiques à 0,5 et 0,1 % d'Eu (avec 1,5 % de Tb^{3+}) sous une excitation à 312 nm (largeur de fente de ± 4 nm) donne respectivement 10(1) % et 6,2(5) %. La diminution du rendement quantique pour une plus petite proportion d'europium est due à une plus faible émission rouge, résultant de centres d'émission moins nombreux ainsi qu'à une absorption moins importante de la bande de transfert de charge $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$.

➤ Emission de lumière visible à partir de la matrice $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$: sous excitation infrarouge

Nous avons décidé de focaliser la seconde étude sur les propriétés de luminescence par *up conversion* (conversion ascendante) des mélilites transparentes obtenues par cristallisation du verre. Ce phénomène est un processus non linéaire reposant sur l'absorption successive d'au moins 2 photons d'une certaine énergie (longueur d'onde donnée) conduisant à

l'émission d'un photon de plus haute énergie (longueur d'onde plus courte). Les mesures d'*up conversion* ont été effectuées par Yannick Ledemi à l'Université Laval (Canada).

L'étude a porté sur la céramique polycristalline transparente $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ dopée à l'erbium. L'ytterbium est un ion bien connu pour absorber efficacement les longueurs d'onde autour de 975 nm,⁴⁹ comme présenté sur le spectre de transmittance de la Figure IV.18, pour ensuite transférer l'énergie absorbée à des ions actifs voisins présentant des niveaux d'énergie résonants.⁵⁰ L'efficacité de ces transferts d'énergie conduit alors généralement à une forte augmentation des émissions lumineuses de ces ions actifs par rapport à une excitation directe de l' Er^{3+} .^{51,52} De plus, la large bande d'absorption de l'ion Yb^{3+} améliore fortement la capacité de l' Er^{3+} à peupler ses niveaux électroniques 4f grâce à une section efficace d'absorption environ cinq fois plus importante pour Yb^{3+} que pour Er^{3+} .⁵³

Les verres et céramiques de $\text{SrYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ga}_3\text{O}_7$ ($x = 0,05; 0,1$ et $0,33$) sont préparés selon un protocole similaire à celui employé pour les compositions non dopées. Les spectres d'émission des échantillons vitreux et céramisés sont obtenus par excitation avec un laser fonctionnant à 975 nm. Cette longueur d'onde permet d'exciter les niveaux d'énergie $^2\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ des ions Yb^{3+} et Er^{3+} respectivement (voir schéma Figure IV.22.c).

La Figure IV.22.a présente le spectre d'émission des verres et céramiques. Pour une meilleure lecture, la Figure IV.22.b montre un agrandissement de l'émission des verres. Dans le cas des verres, une bande d'émission principale est observée autour de 667 nm ainsi qu'une bande de plus faible intensité vers 550 nm. Celles-ci correspondent respectivement aux transitions radiatives de Er^{3+} depuis ses états excités $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ vers son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$.⁵⁴ Dans le cas des céramiques, trois bandes d'émission majeures sont observées avec des intensités bien supérieures (environ 10 fois) à celles mesurées pour les verres. Ces bandes correspondent aux transitions radiatives de l'ion Er^{3+} depuis ses états excités $^2\text{H}_{11/2}$ (à 524 nm), $^4\text{S}_{3/2}$ (à 550 nm) et $^4\text{F}_{9/2}$ (à 667 nm) vers son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. Cependant, contrairement au verre où la bande émettant dans le rouge était beaucoup plus intense que celle émettant dans le vert, dans les céramiques la transition centrée à 550 nm (verte) est quasiment

aussi intense que celle à 665 nm (rouge). De plus, une bande de très faible intensité apparaît vers 408 nm et correspond à la transition $^2\text{H}_{9/2}$ vers l'état fondamental de Er^{3+} .

Les mécanismes conduisant à peupler les niveaux électroniques de Er^{3+} en présence d'ion Yb^{3+} sous une excitation à 975 nm sont largement référencés dans la littérature.^{51,52,55} Le processus dominant est le transfert d'énergie depuis l'état excité $^5\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} vers les niveaux d'énergie $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} , ces trois derniers niveaux d'énergie étant peuplés par le mécanisme d'addition de photon par transfert d'énergie (APTE). Ce mécanisme d'*up conversion* est un phénomène non linéaire nécessitant 2 photons de 975 nm pour obtenir les émissions vertes et rouges (à 524, 550 et 665 nm) et 3 photons pour l'émission violette à 408 nm.

Dans les céramiques, l'environnement structuré des ions Yb^{3+} et Er^{3+} favorise les transferts d'énergie entre les ions, ce qui explique l'augmentation d'intensité observée par rapport aux verres. De plus, cet environnement autorise de pomper des niveaux de plus hautes énergies (nécessitant plus de photons de 975 nm), ce qui permet d'augmenter l'intensité lumineuse des bandes vertes et d'obtenir l'émission violette (ayant des niveaux énergétiques plus hauts que l'émission rouge).

Les bandes d'émission observées pour chaque céramique sont localisées aux mêmes longueurs d'onde, mais leur intensité relative est cependant différente en fonction de la concentration en erbium. Ainsi les compositions avec 5 et 10 % d' Er^{3+} présentent une bande d'émission plus intense dans le rouge (transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), alors que la composition avec 33 % d' Er^{3+} montre un bande plus intense dans le vert (transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). En augmentant la quantité d'erbium, des phénomènes de relaxations croisées entre les ions Er^{3+} peuvent se produire, ce qui peut en partie expliquer une émission lumineuse plus intense dans le vert pour la composition avec 33 % d' Er^{3+} .

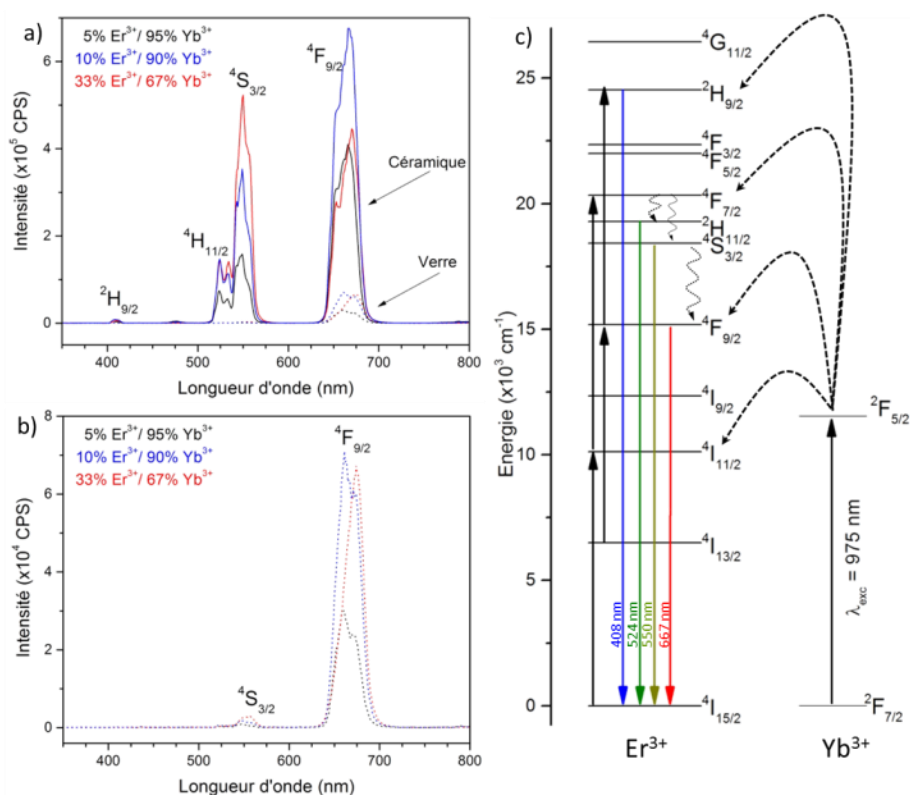


Figure IV.22 : a) Spectres d'émission des céramiques (trait plein) et verres (en pointillé) de $\text{SrYb}_{1-x}\text{Er}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_7$ sous excitation laser à 975 nm et pour une puissance de 50 mW. b) Agrandissement de l'émission des verres. c) Diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} et Yb^{3+} présentant les principales transitions radiatives et les mécanismes d'up conversion mis en jeu.

IV.1.5. Conclusion

Des céramiques polycristallines transparentes de la famille des mélérites $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Yb) ont été préparées par cristallisation complète et congruente du verre. Cette méthode de synthèse a permis d'élargir cette famille de matériaux avec la synthèse des phases cristallines $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ jamais rapportées à ce jour et qui ne peuvent pas être synthétisées par voie solide.⁵⁶

La différence importante de taille entre les cations de terre rare et ceux de strontium, pour les compositions à base d'erbium, thulium et ytterbium, donne lieu à une organisation de ces atomes dans la structure. Au lieu de partager le même site cristallographique de façon aléatoire (structure

mélilite quadratique $\text{P-42}_1\text{m}$ conventionnelle), ces mélilites présentent trois sites cristallographiques distincts, correspondant à une mise en ordre des cations (Sr/RE). Ces céramiques cristallisent, ainsi, dans une maille orthorhombique $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}$ où le paramètre a d'une mélilite classique est triplé conduisant à une surstructure $3 \times 1 \times 1$.

Malgré une maille non cubique (quadratique ou orthorhombique) et des grains micrométriques induisant un effet de biréfringence, ces céramiques polycristallines présentent de remarquables propriétés de transparence depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. De plus, les courbes de transmittance peuvent être modélisées relativement correctement pour peu que la biréfringence soit connue précisément.

Ces céramiques montrent d'excellentes propriétés de luminescence, que ce soit sous une excitation dans l'ultraviolet comme démontré dans le cas du matériau $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ dopé par Dy^{3+} ou co-dopé par un mélange de Tb^{3+} et Eu^{3+} dans le but d'obtenir une émission de lumière blanche, ou dans le cas d'un mécanisme d'*up conversion* comme illustré pour $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ dopé avec Er^{3+} qui émet dans le visible sous une excitation infrarouge à 975 nm.

IV.2. Les mélilites non-stœchiométriques $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ avec une remarquable conductivité ionique

Les céramiques de structure mélilite ont récemment démontré de remarquables propriétés de conductivité anionique et notamment le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,54$).^{25,57-59} Dans ces matériaux, la substitution du strontium par du lanthane induit un phénomène de non-stœchiométrie en oxygène, elle requiert la présence d'oxygènes interstitiels supplémentaires dans la structure pour compenser l'excédent de charges positives lié à la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} . Ces oxygènes deviennent mobiles à haute température, ce qui génère une remarquable conductivité ionique de 0,02 à 0,1 S.cm^{-1} sur la gamme 600 à 900 °C (voir Figure II.10 où sont récapitulés la conductivité des matériaux conducteurs ioniques d'intérêt). Cependant, l'obtention d'une telle conductivité nécessite d'une part une absence complète de phases secondaires, telle que la pérovskite LaGaO_3 qui est généralement observée dans ce système avec la synthèse par voie solide, et d'autre part une densité très élevée (peu de porosité) afin d'exprimer pleinement la conductivité de ces matériaux.^{60,61}

Ces céramiques conductrices ioniques sont appelées à être utilisées dans le domaine de la production d'énergie propre et plus précisément pour le fonctionnement des piles à combustible à oxydes solides (SOFC), en assurant la fonction d'électrolytes solides.⁶²⁻⁶⁴ Ces SOFC fonctionnent généralement à des températures autour de 800 à 1 000 °C (la conductivité de l'électrolyte atteint ainsi 0,1 S.cm^{-1} nécessaire au fonctionnement optimal de la SOFC)⁶⁵ et atteignent un fort rendement lorsqu'elles sont couplées avec une turbine à gaz dans le cadre d'applications industrielles.⁶⁵⁻⁶⁷ Pour des utilisations à plus petite échelle, diminuer la température de fonctionnement permet de recourir à une gamme de matériaux plus large, entraînant une production à moindre coût, un démarrage et arrêt plus rapides et une corrosion réduite, augmentant ainsi la durabilité de la pile à combustible. La température de fonctionnement est principalement gouvernée par l'électrolyte. Deux voies sont actuellement proposées pour réduire cette température et conduire au développement de la prochaine génération de piles à combustible travaillant à températures intermédiaires (IT-SOFC).⁶⁸⁻⁷¹

La première idée est focalisée sur la diminution de la résistance spécifique en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte.⁷² Cette possibilité semble cependant avoir atteint ses limites puisque l'épaisseur déposée par voie solide approche désormais la trentaine de micromètres, seuil en-deça duquel il semble très difficile d'obtenir une épaisseur plus fine tout en conservant la densité requise pour obtenir le maximum de conductivité et éviter le passage des réactifs à travers la membrane.⁷³ La seconde voie consiste à augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte en proposant de nouvelles compositions de matériaux céramiques.^{57,65,74} Le développement de nouvelles céramiques semble ainsi être la méthode la plus prometteuse pour améliorer la conductivité des électrolytes de SOFC.

Des essais par voie solide, pour tenter d'élaborer des mélilitites non-stœchiométriques avec différents lanthanides ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$), ont été conduits lors de précédentes études.⁶¹ Cependant, à chaque fois une phase secondaire s'est formée (pérovskite : LnGaO_3 ou grenat : $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) en quantité importante (plusieurs dizaines de pourcents), sauf pour la composition au lanthane. De ce fait, seules les mélilitites non-stœchiométriques au lanthane ont fait l'objet d'études plus poussées, en raison de la présence d'une phase secondaire en relativement faible quantité.

La première partie de ce chapitre nous a montré que seuls les verres de $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm et Yb) pouvaient être obtenus grâce à la différence importante entre les rayons ioniques du strontium et de la terre rare. De ce fait, nous nous intéresserons dans cette seconde partie aux céramiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ dont le verre peut être synthétisé mais où les rayons ioniques des terres rares sont les plus proches de celui du strontium. En effet, lors de la substitution des atomes de strontium par les terres rares, il est important d'éviter une trop forte distorsion de la structure afin d'obtenir un taux de substitution le plus élevé possible et donc une importante non-stœchiométrie en oxygène.

IV.2.1. Synthèse des céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$

Les verres de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (Ln = Eu, Gd et Tb) ont été préparés en utilisant le système de lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser

en suivant un mode opératoire similaire aux compositions stœchiométriques. Le taux maximal de substitution (x) est de $x = 0,6$ pour les verres à l'euprium et au gadolinium et de $x = 0,4$ pour le verre au terbium. Au-delà de ces taux de substitution, le verre ne peut être formé car une cristallisation non contrôlée se produit systématiquement durant le refroidissement du liquide.

Des analyses thermiques sont effectuées sur ces verres hautement substitués (Figure IV.23). Leur température de transition vitreuse se situe autour de 760°C , suivie par un pic de cristallisation vers 790°C . Les verres au terbium et au gadolinium présentent des pics de cristallisation plus larges et asymétriques que le verre à l'euprium. Afin de vérifier qu'aucune phase secondaire ne cristallise et soit à l'origine de la déformation de ce pic, le processus de cristallisation est suivi par diffraction *in situ* sur la composition vitreuse $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$, depuis la température ambiante jusqu'à 820°C . Pour cela, un diffractogramme est enregistré tous les 10°C avec un temps d'acquisition de 10 min pour chacun. La Figure IV.24 montre que seule la phase mélilite cristallise à partir de 770°C , et qu'aucune autre phase métastable ne se forme entre le verre et la mélilite.

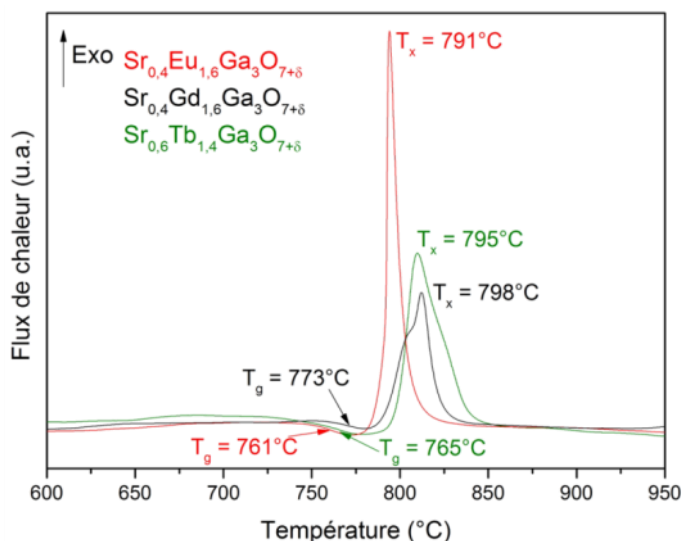


Figure IV.23 : Analyses thermique par DSC des verres de composition $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, avec $\text{Ln} = \text{Eu}$, Gd , et Tb en rouge, noir et vert respectivement. T_g et T_x correspondent aux températures de transition vitreuse et de cristallisation.

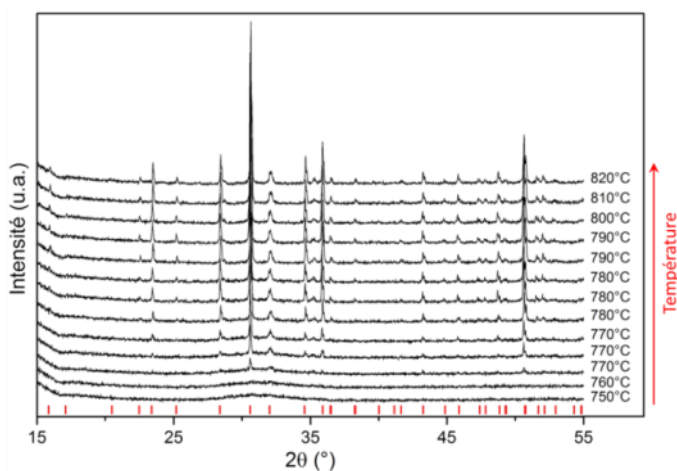


Figure IV.24 : Diffraction des rayons X in situ en température menée sur le verre de composition $\text{Sr}_{0.4}\text{Gd}_{1.6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ depuis 750 °C jusqu'à 820 °C. Seule la phase mélilite (indexée par les marques rouges) cristallise à partir du verre dès 770 °C.

En raison des cinétiques de réaction et pour prévenir une croissance anormale des grains, un traitement thermique de 2 h à 720 °C est utilisé pour cristalliser entièrement les verres. La Figure IV.25.a présente les diffractogrammes des céramiques résultantes, qui correspondent parfaitement à l'indexation d'une structure mélilite (ICDD PDF 73-6102). Aucune phase secondaire n'est visible, confirmant la cristallisation congruente du verre. Une photographie des verres et céramiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ est présentée Figure IV.25.b.

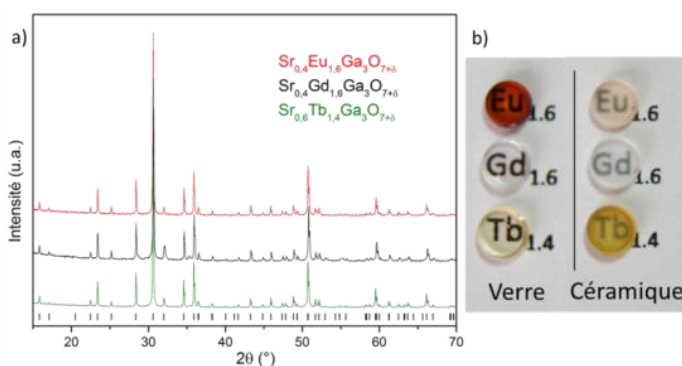


Figure IV.25 : a) Diffractogramme de rayons X des céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$. Les marques noires correspondent à l'indexation de la structure mélilite $\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$ (ICDD 73-6102) cristallisant dans le groupe d'espace $P-42_1m$ avec $a \approx 7,96 \text{ \AA}$ et $c \approx 5,24 \text{ \AA}$. b) Photographie des verres (à gauche) et céramiques (à droite) de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$.

IV.2.2. Détermination structurale

Les céramiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ cristallisent selon la maille quadratique $\text{P-42}_1\text{m}$ telles que les céramiques stœchiométriques ($x = 0$) présentées en début de chapitre (section IV.1.2). Du fait de leur non-stœchiométrie et de l'excès de charges positives, des oxygènes supplémentaires sont nécessaires pour respecter l'électroneutralité de la structure. Dans l'objectif de comprendre les propriétés de conductivité observées par la suite, il est important de déterminer la position et le taux d'occupation de ces oxygènes. Cependant, le terbium et l'euprium sont des éléments qui peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Il est donc nécessaire de mener une étude préalable pour déterminer le degré d'oxydation de ces terres rares et ainsi d'en déduire le taux d'occupation des oxygènes supplémentaires.

IV.2.2.a. Etude du degré d'oxydation par XANES des céramiques

$\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$

La Figure IV.26 présente les études XANES enregistrées au seuil L_3 du terbium et de l'euprium. Les spectres montrés en (a) et (c) sont ceux obtenus pour des composés de référence c'est-à-dire présentant des degrés d'oxydation mixtes $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ avec le composé EuTiO_3 (a) et Tb_4O_7 (c). Les spectres (b) et (d) sont acquis pour nos céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ (b) et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ (d).

Chaque spectre expérimental peut être modélisé par l'addition d'une fonction arc tangente, simulant le saut observé lors du passage au seuil d'excitation et de deux fonctions lorentziennes qui sont centrées sur l'énergie du seuil de chaque degré d'oxydation de l'euprium ou du terbium. L'aire de chaque pic, simulé par la fonction lorentzienne, est directement proportionnelle à la quantité de chaque degré d'oxydation dans le matériau.^{75,76}

Le spectre enregistré à partir du composé mixte EuTiO_3 indique la présence de deux pics dus à Eu^{2+} (6 974 eV) et à Eu^{3+} (6 982 eV).⁷⁵ Le spectre XANES de l'analyse de la céramique $\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ ne montre quant à lui qu'un seul pic à 6 982 eV, correspondant à la présence d' Eu^{3+} uniquement. Le spectre enregistré sur l'oxyde mixte Tb_4O_7 présente deux pics, un pour Tb^{3+} (7 516 eV) et le second pour Tb^{4+} (7 524 eV).⁷⁶ Le spectre de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$

montre la présence d'un seul pic à 7 516 eV indiquant la seule présence de l'ion Tb^{3+} .

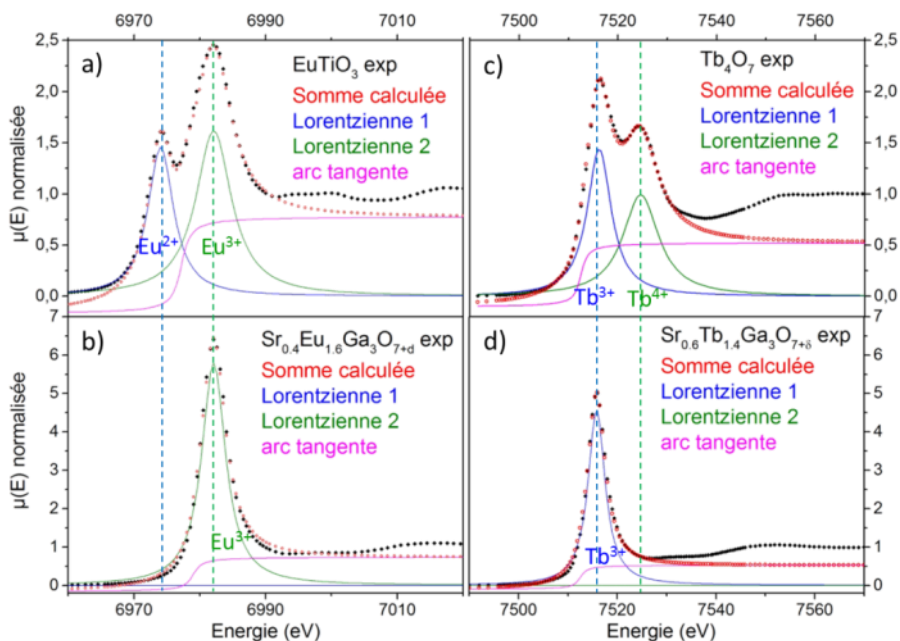


Figure IV.26 : Etudes XANES aux seuils Eu L_3 (a et b) et Tb L_3 (c et d). EuTiO_3 (a) et Tb_4O_7 (c) sont utilisés comme oxydes mixtes de référence. Les spectres des céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{0.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+e}$ et de $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+e}$ obtenues par cristallisation du verre sont présentés en (b) et (d) respectivement. Les points noirs représentent les mesures expérimentales, les courbes bleues et vertes les fonctions lorentziennes utilisées pour simuler les pics dus à Eu^{2+} et Tb^{3+} (bleus) et Eu^{3+} et Tb^{4+} (vert), la courbe rose à une fonction arc tangente, et les points rouges à la courbe simulée qui correspond à l'addition des fonctions arc tangente et des deux lorentziennes.

Suite à ces expériences XANES, la quantité d'oxygène dans les structures $\text{Sr}_{0.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ga}_3\text{O}_{7+e}$ et $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+e}$ peut maintenant être déterminée. Nos céramiques ne présentent qu'un seul degré d'oxydation : Eu^{3+} ou Tb^{3+} , conduisant aux compositions suivantes: $\text{Sr}_{0.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Ga}_3\text{O}_{7.3}$ et $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7.2}$. L'existence d'un seul degré d'oxydation est un point crucial pour éviter le phénomène de conductivité électronique qui pourrait amener à des courts circuits dans la pile à combustible.⁷⁷

IV.2.2.b. Résolution de la structure de $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7.2}$

La détermination structurale de ces céramiques non stœchiométriques requiert de localiser avec précision la position des oxygènes résultant de la

non-stœchiométrie. En raison de la faible quantité d'oxygène supplémentaire attendue, la diffraction du rayonnement neutron est nécessaire pour l'observer. La détermination structurale ne sera réalisée que sur la méllilite au terbium puisque c'est la seule qui peut être analysée par diffraction de neutrons en raison de sa faible section efficace d'absorption neutronique : 23,4 barns, contre 49 700 et 4 530 barns respectivement pour le gadolinium et l'euprium.

La structure de la méllilite $\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$ est utilisée comme modèle de départ. Un premier affinement est mené à partir des données de diffraction synchrotron (ligne 11BM à APS, $\lambda = 0,41422 \text{ \AA}$) et en considérant que tous les sites cristallographiques sont pleins. Une diminution des paramètres de maille est observée entre la composition stœchiométrique $\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$ et celle non-stœchiométrique $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ passant respectivement de $a = 7,9589(2) \text{ \AA}$ et $c = 5,2415(1) \text{ \AA}$ à $a = 7,9021(1) \text{ \AA}$ et $c = 5,1832(1) \text{ \AA}$. Un comportement similaire est observé pour les céramiques au gadolinium et à l'euprium, comme l'indique la diminution du volume observée sur la Figure IV.27. Cette diminution des paramètres de maille est liée à l'incorporation de cations plus petits dans la structure, puisque $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,25 \text{ \AA} > r(\text{Eu}^{3+}) = 1,066 \text{ \AA} > r(\text{Gd}^{3+}) = 1,053 \text{ \AA} > r(\text{Tb}^{3+}) = 1,04 \text{ \AA}$.¹² Les paramètres de maille ont cependant diminué dans une moindre mesure pour la composition au terbium, en raison d'un taux de substitution plus faible $x = 0,4$ au lieu de $x = 0,6$ pour les compositions à l'euprium et au gadolinium.

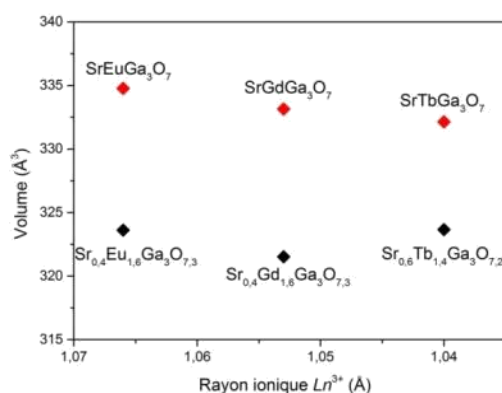


Figure IV.27: Volume de la maille des méllilites stœchiométriques (en rouge) et non-stœchiométriques (en noir) en fonction du rayon du lanthanide (Eu, Gd, Tb).

Le taux d'occupation du terbium obtenu pour le site mixte Tb/Sr est de 0,66, ce qui est proche de la valeur de la composition nominale (0,7). D'autre part, grâce au remarquable rapport signal sur bruit du diffractogramme synchrotron, une deuxième phase attribuée au grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ peut être identifiée (flèches roses sur la Figure IV.28) et même quantifiée à 1 % massique. L'observation de cette phase secondaire est cohérente avec la littérature, des études précédentes menées sur la composition au lanthane élaborée par voie solide montraient qu'il était impossible de synthétiser la structure ménilite de manière monophasique au-delà d'un taux de substitution supérieur à $x > 0,05$.^{60,61} Néanmoins, le taux de phase secondaire obtenu par notre procédé d'élaboration est beaucoup plus faible que ceux rapportés dans la littérature lors de la synthèse de $\text{Sr}_{0,46}\text{La}_{1,54}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$ par voie solide (plusieurs pourcents de phase pérovskite LaGaO_3), et ce malgré d'extrêmes précautions alors prises lors de la synthèse.

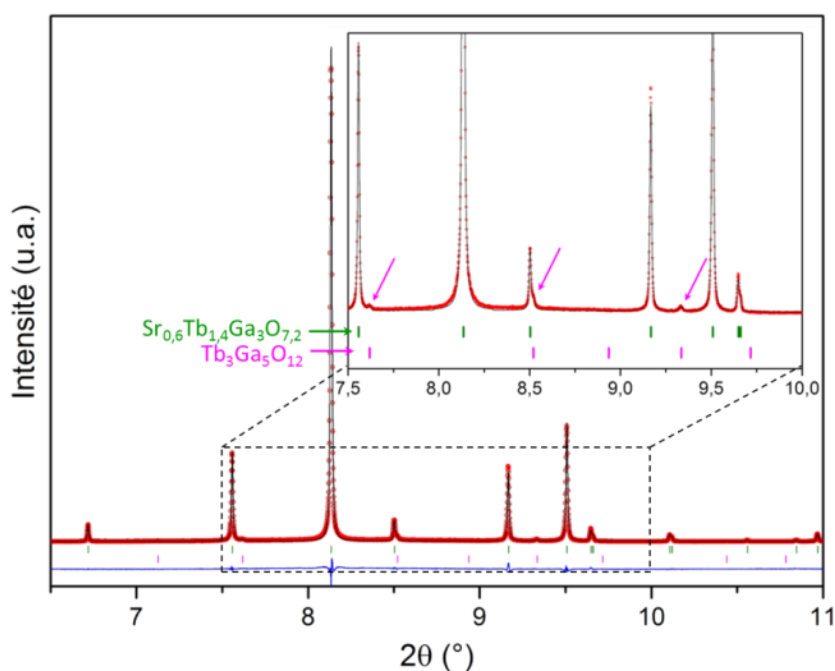


Figure IV.28 : Données de diffraction synchrotron de la céramique $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ (agrandissement de la zone 7,5 à 10 ° 2θ). Les cercles rouges correspondent aux points expérimentaux, tandis que le diffractogramme calculé est tracé en noir et la différence des deux courbes en bleu. Les marques vertes correspondent à la ménilite $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ et roses au grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Afin de compenser la substitution du strontium par du terbium, un demi oxygène par atome de terbium supplémentaire doit entrer dans la structure méllilite.²⁵ En raison du faible taux d'occupation attendu pour ce nouveau site oxygène, la diffraction synchrotron est limitée tandis que la diffraction du rayonnement neutron (ligne D2B à l'ILL, $\lambda = 1,5852 \text{ \AA}$) semble plus adaptée pour localiser ce site dans la structure. Un affinement des données neutrons est ensuite effectué en se basant sur le modèle obtenu après affinement des données synchrotron conduisant à des facteurs d'accord corrects ($R_{wp} = 6,66 \%$, $R_p = 4,87 \%$ et $GOF = 4,74$), ce qui valide l'utilisation du modèle obtenu à partir de la diffraction synchrotron. Les cartes de Fourier différence indiquent des densités de diffusions résiduelles autour d'un nouveau site 4e qui a une position approximative située à $x = 0,32$; $y = 0,18$ et $z = 0,03$ (Figure IV.29). Cette densité résiduelle est attribuée à la présence d'un oxygène supplémentaire, nommé O4, puisque la distance entre ce site 4e et les cations voisins est typique d'une longueur de liaison Ga-O dans la structure méllilite. De plus, cette position a déjà été observée dans des structures similaires.^{25,78} En contraignant le taux d'occupation du site O4 à 10 % afin de respecter l'électroneutralité de la structure, un affinement combiné des données de diffraction neutrons et synchrotron est effectué. Pour prendre en compte le fait que les facteurs de déplacement atomique ne soient pas isotropes, les paramètres d'anisotropie de ces facteurs sont déterminés (Table IV.7), améliorant les facteurs de confiance ($R_{wp} = 5,91 \%$, $R_p = 6,25 \%$ et $GOF = 1,36$ pour l'affinement des données synchrotron). Le taux d'occupation du terbium est finalement de 0,695(2), valeur cohérente avec la valeur théorique de 0,7.

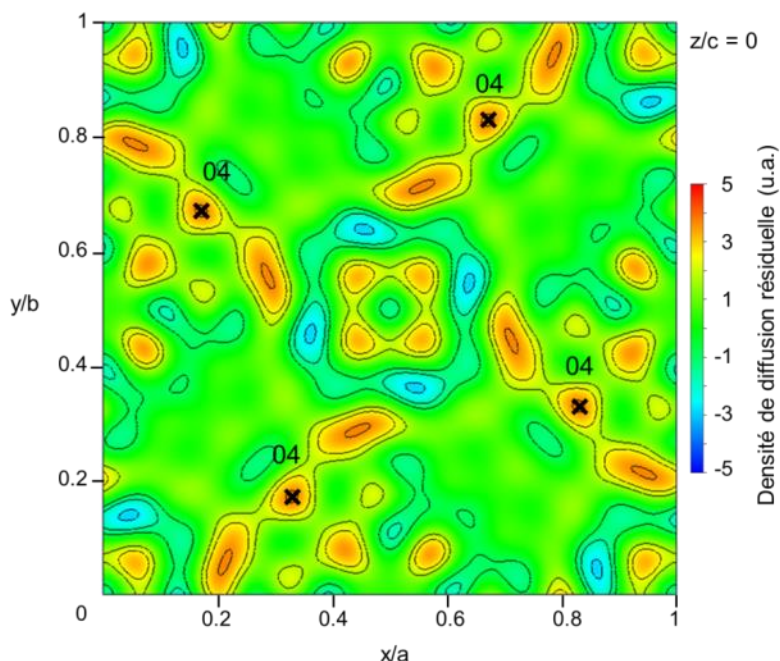


Figure IV.29 : Projection selon l'axe z (pour $z/c = 0$) de la carte de Fourier différence obtenue après affinement Rietveld des données de diffraction neutronique. Les densités résiduelles sont tracées selon une échelle arbitraire où la couleur rouge correspond au maximum de densité. Les croix indiquent l'emplacement des oxygènes supplémentaires O4.

La Figure IV.30 présente les courbes des affinements combinés des données synchrotron (a) et neutrons (b). La Table IV.5 liste les paramètres finaux de l'affinement conduisant à la composition $\text{Sr}_{0,61}\text{Tb}_{1,39}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$. Les oxygènes supplémentaires O4 sont localisés dans la couche de tétraèdres de GaO_4 (voir Figure IV.31). Ils remplissent 20 % des tunnels hexagonaux formés par les tétraèdres de GaO_4 et leur présence permet de compenser l'excès de charge dû à la substitution des ions Sr^{2+} par des Tb^{3+} . Par conséquent, lorsque les atomes O4 sont présents (dans 20 % des cas), les tétraèdres Ga_2O_4 sont distordus et forment des unités pentaédriques. Les atomes Ga2 se retrouvent alors en coordinance 5, valeur plutôt inhabituelle, mais déjà observée dans des structures méililite au lanthane,²⁵ ou dans d'autres structures telles que $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$.⁷⁹ Les longueurs de liaison calculées pour chaque cation (Table IV.6) sont cohérentes avec des distances Sr-O ($\approx 2,5 \text{ \AA}$) et Ga-O ($\approx 1,8 \text{ \AA}$) classiques observées dans les méililites et ce même pour l'oxygène supplémentaire. Les BVS⁸⁰ (*bond valence sum*) calculées à partir des différentes longueurs de liaison donnent 3,2(1) pour les atomes Ga1 et

2,9(1) pour Ga2, ces valeurs sont en accord avec le degré d'oxydation III pour le gallium. Le site mixte Sr/Tb a une BVS de 2,4(1), cohérente avec une occupation mixte par un atome avec un degré d'oxydation soit II (Sr^{2+}), soit III (Tb^{3+}). Les résultats obtenus pour les BVS et les longueurs de liaison confortent ainsi le modèle déterminé par affinement.

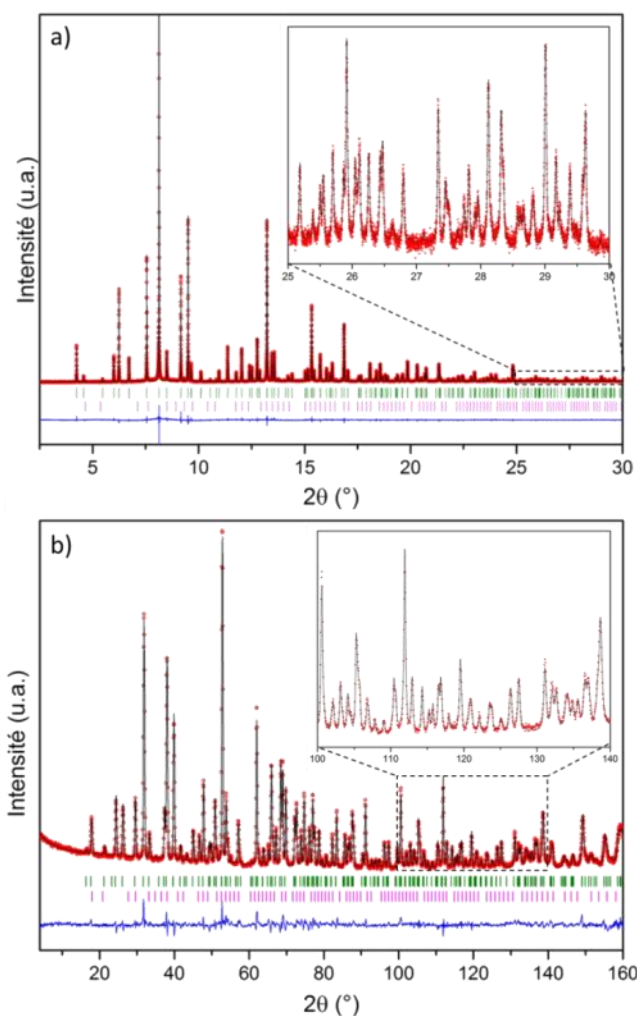


Figure IV.30 : Affinement Rietveld final des données synchrotron (a) et neutrons (b) de la céramique de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ ($\text{Rwp} = 5,91\%$, $\text{Rp} = 6,25\%$ et $\text{GOF} = 1,36$ pour le synchrotron). Les profils observé (en rouge), calculé (en noir) et différence (en bleu) sont présentés. Les lignes vertes et roses correspondent respectivement aux indexations de la mélanite $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ et du grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Table IV.5 : Paramètres d'affinement finaux de la structure $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ ^a obtenus à partir de l'affinement combiné des diffractogrammes neutrons et synchrotron.

	site	Occ.	x	y	z	Ueq x 100
Sr1	4e	0,305(2) ^b	0,3380(1)	0,1620(1)	0,5092(1)	1,95(1)
Tb1	4e	0,695(2) ^b	0,3380(1)	0,16120(1)	0,5092(1)	1,95(1)
Ga1	2a	1	0	0	0	1,03(1)
Ga2	4e	1	0,1446(1)	0,3554(1)	0,9674(1)	1,06(1)
O1	4e	1	0,1398(1)	0,3602(1)	0,3131(2)	2,65(1)
O2	8f	1	0,3408(2)	0,4094(1)	0,7901(2)	4,00(1)
O3	2c	1	0	0,5	0,7998(4)	3,54(1)
O4	4e	0,1 ^c	0,316(1)	0,184(1)	-0,031(3)	2,87(1)

a. Groupe d'espace P-42₁m, Z = 2, a = 7,902115 Å, c = 5,183153 Å et V = 323,65 Å³;
Rwp = 5,91%, Rp = 6,25%, et GOF = 1,36.
b. occ.Sr1 + occ.Tb1 = 1.
c. occ.O4 = 0,1 pour respecter l'électroneutralité.

Table IV.6 : Distances interatomiques dans la structure $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$.

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
Sr1-O1	2,437(1)	Ga1-O2 (x4)	1,811(1)
Sr1-O1 (x2)	2,562(1)	Ga2-O1	1,793(1)
Sr1-O2 (x2)	2,438(1)	Ga2-O2 (x2)	1,852(1)
Sr1-O2 (x2)	2,895(1)	Ga2-O3	1,835(1)
Sr1-O3	2,417(1)	Ga2-O4	1,916(9)
Sr1-O4	2,81(1)		
Sr1-O4	2,34(1)		

Table IV.7 : Facteurs de déplacement atomique anisotrope de la structure $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Sr1	0,0218(1)	0,0218(1)	0,0149(2)	0,0142(2)	0,00123(2)	-0,0013(2)
Tb1	0,0218(1)	0,0218(1)	0,0149(2)	0,0142(2)	0,0013(2)	-0,0013(2)
Ga1	0,0087(2)	0,0087(2)	0,0134(4)	0	0	0
Ga2	0,0134(2)	0,0134(2)	0,0049(3)	0,0033(3)	-0,0001(2)	0,0001(2)
O1	0,0392(5)	0,0392(5)	0,0012(5)	0,0087(9)	0,0022(4)	-0,0022(4)
O2	0,0228(6)	0,0724(9)	0,0249(6)	-0,0246(6)	0,0134(5)	-0,0207(5)
O3	0,050(1)	0,050(1)	0,0070(9)	0,038(1)	0	0

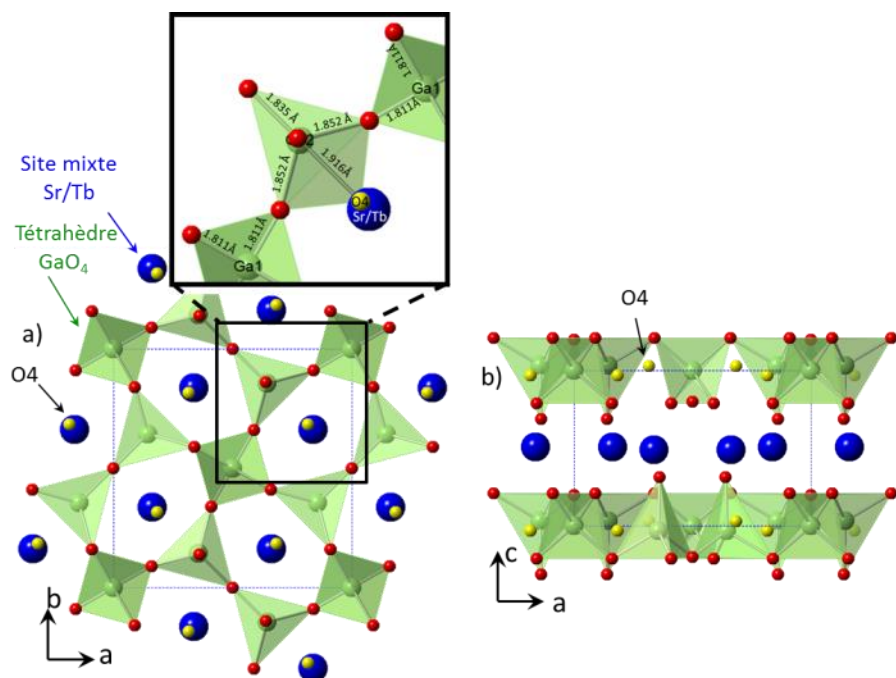


Figure IV.31 : Projection de la structure de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ selon les directions $[001]$ (a) et $[010]$ (b). Les sphères bleues correspondent aux sites mixtes Sr/Tb, les vertes aux atomes de gallium, et les rouges aux oxygènes. L'oxygène supplémentaire est en jaune et est localisé dans la couche de tétraèdres de GaO_4 . Les O4 représentés ici dans chaque tunnel hexagonal ont un taux d'occupation de 20 %. Les longueurs de liaison sont indiquées sur l'agrandissement de la structure.

IV.2.3. Caractérisation de la microstructure

La microstructure de ces nouvelles mélilites non-stœchiométriques $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ est étudiée par MEB et MET. Elle présente de larges grains (plusieurs micromètres) avec des joints de grains très fins (Figure IV.32 a et b). De plus, aucune porosité ou verre résiduel n'est détecté, ce qui atteste de la cristallisation complète de ces céramiques. L'absence de porosité dans la céramique peut être confirmée par une densité similaire entre le verre et la céramique qui a été mesurée par la méthode d'Archimède et présentée dans la Table IV.8.

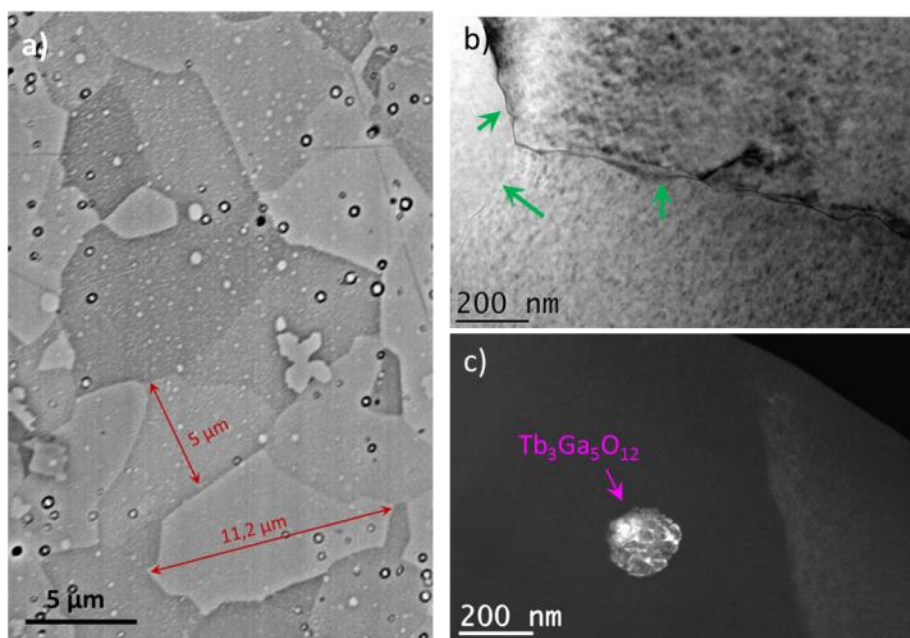


Figure IV.32 : Micrographies de la céramique de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ obtenues par (a) microscopie électronique à balayage, après avoir révélé les grains par attaque chimique 2 min dans de l'acide chlorhydrique à 5 % (les particules blanches à la surface correspondent à des résidus causés par l'attaque) et (b et c) microscopie électronique en transmission. La micrographie en champ clair (b) montre des joints de grain très fins (flèches vertes) tandis que la micrographie en champ sombre (en c) met en évidence un amas de nanoparticules intragranulaire de $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Table IV.8 : Densités des verres et céramiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ déterminées par la méthode d'Archimède et calculées à partir des résultats d'affinement Rietveld.

	Densité expérimentale (Méthode d'Archimède)		Densité théorique (Affinement Rietveld)
	$\rho(\text{verre})$ g.cm^{-3}	$\rho(\text{céramique})$ g.cm^{-3}	$\rho(\text{céramique})$ g.cm^{-3}
$\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$	6,25±0,05	6,26±0,05	6,20±0,01
$\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$	6,28±0,05	6,32±0,05	6,33±0,01
$\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$	6,16±0,05	6,13±0,05	6,17±0,01

Quelques amas de nanoparticules sont visibles sur les micrographies MET à l'intérieur des grains de mélérites (Figure IV.32.c). En raison de leur structure cubique et des distances interréticulaires mesurées, déterminées par diffraction électronique, ces particules sont attribuées à la phase secondaire

de type grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (1 % massique) détectée par diffraction synchrotron.

La combinaison d'une structure mëlilite faiblement biréfringente,¹⁹ l'absence de porosité ainsi que des joints de grains fins peuvent expliquer la transparence des céramiques polycristallines observée sur la photographie présentée Figure IV.25.b. Les courbes de transmittance des céramiques $\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$, $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ sont enregistrées pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur (Figure IV.33).

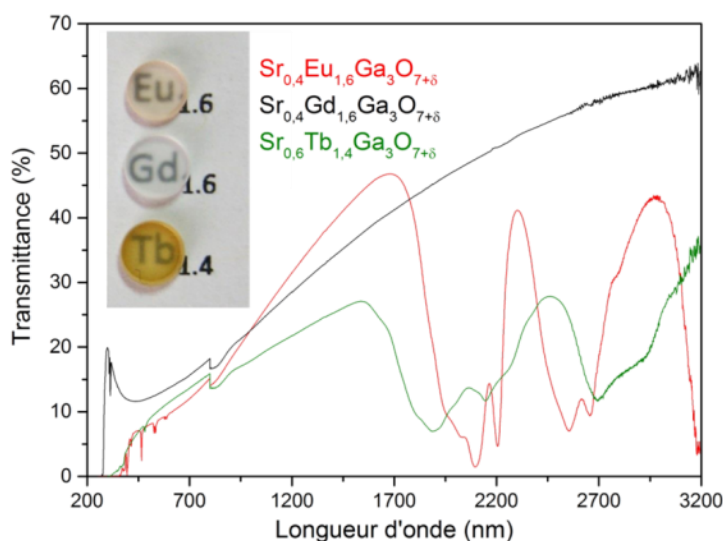


Figure IV.33 : Courbes de transmittance des céramiques polycristallines de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ avec $\text{Ln} = \text{Eu}$ (rouge), Gd (noir) et Tb (vert) obtenues par cristallisation du verre.

Les céramiques présentent une transmittance dont la valeur maximale avoisine 60 % dans le proche infrarouge. Cette transparence diminue dans le domaine visible jusqu'à 275 nm en raison d'une diffusion de la lumière plus importante dans le visible pour ces céramiques biréfringentes. Les céramiques transparentes $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ au terbium et à l'euporium présentent des bandes d'absorption additionnelles dues à la présence de ces terres rares. Même si ces courbes ont des profils similaires à celles obtenues pour les mëlilites stœchiométriques (voir paragraphe IV.1.4.a.), la transmittance des céramiques non-stœchiométriques est cependant légèrement plus faible (environ 10 à 20 % de pertes supplémentaires), ce qui peut s'expliquer par une taille des grains plus importante, plusieurs

micromètres comme observé sur la micrographie MEB Figure IV.32.a, contre 970 nm de taille moyenne pour les céramiques stœchiométriques. Cette différence pourrait s'expliquer par une vitesse de croissance granulaire plus importante (ou de nucléation plus faible) dans le cas des céramiques non-stœchiométriques.

IV.2.4. Evolution en température

La possibilité d'application de ces céramiques en tant qu'électrolyte dans des IT-SOFC nécessite que ces matériaux résistent à des températures pouvant aller jusqu'à 800 °C. Deux caractérisations *in situ* ont été menées afin d'observer l'évolution de la structure (DRX) et de la microstructure (MET) de ces céramiques à haute température.

Une analyse par diffraction des rayons X *in situ* est effectuée sur la céramique $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C (Figure IV.34.a). Pour chaque température, douze diffractogrammes consécutifs sont enregistrés avec un total de 3 h d'acquisition, seul le dernier des douze diffractogrammes de chaque étape est présenté. Aucune modification structurale n'est observée, ainsi qu'aucune formation de phases secondaires lors de ce traitement thermique. La seconde analyse *in situ* est menée par microscopie électronique en transmission depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C. Cette expérience a été réalisée par Denis Pelloquin au laboratoire CRISMAT à Caen, dans le cadre de la plateforme METSA. Les micrographies en champ clair présentées Figure IV.34.b sont enregistrées au niveau d'un joint de grain séparant deux grains de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ et deux amas de nanoparticules de $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Ici encore, aucune modification microstructurale n'est observée que ce soit au niveau des grains, des joints de grains ou encore des amas de nanoparticules. Ces deux analyses permettent d'affirmer qu'un traitement thermique de plusieurs heures à 800 °C n'affectera pas la céramique d'un point de vue structural et microstructural.

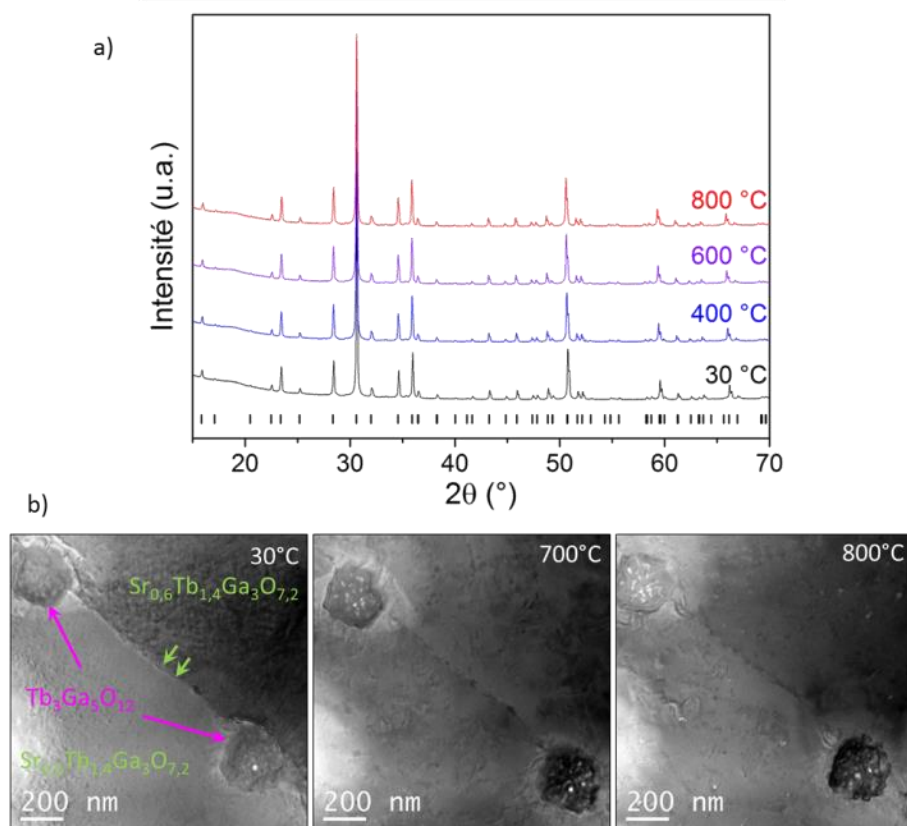


Figure IV.34 : Suivis in situ de la céramique de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C par (a) diffraction des rayons X (les marques noires correspondent aux réflexions de la structure ménilite), et par (b) microscopie électronique en transmission: deux grains de ménilite (en vert) sont séparés par un joint de grain (flèches vertes), et deux amas de nanoparticules de $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (flèches roses) sont observés.

IV.2.5. Propriétés de conductivité ionique des céramiques transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$

Dans la littérature, les céramiques polycristallines de $\text{Sr}_{0,46}\text{La}_{1,54}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$ obtenues par voie solide ont une conductivité remarquable, supérieure à $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ sur le domaine allant 600 à 900 °C.²⁵ Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe permettant de déterminer la conductivité ionique sont de ce fait effectuées sur nos céramiques polycristallines transparentes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, afin de comparer ces différents matériaux. Ces mesures ont été réalisées par l'équipe de Xiaojun Kuang de l'Université de Guilin (Chine) dans le cadre d'un projet PICS.

La Figure IV.35.a présente la conductivité des grains des céramiques de $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$, $\text{Sr}_{0,46}\text{Eu}_{1,54}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ déterminée à partir des courbes d'impédance complexe. Une conductivité remarquable de $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ est atteinte pour les trois céramiques à des températures respectives de 470, 550 et 650 °C. Quelle que soit la température, la conductivité des grains de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ est plus faible que celle des grains de $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$ et $\text{Sr}_{0,46}\text{Eu}_{1,54}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$, ce qui est en accord avec un taux d'oxygène supplémentaire plus important dans les céramiques au gadolinium et à l'euporium.

Cependant, malgré un degré de substitution (x) similaire pour les céramiques au gadolinium et à l'euporium, la conductivité des grains est supérieure pour celle au gadolinium et atteint $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C. Ce comportement peut être expliqué par une plus faible taille des atomes de gadolinium par rapport à l'euporium, ce qui tend à distordre la structure et à faciliter la mobilité des oxygènes.⁸¹

La conductivité totale ne présente pas un comportement aussi simple (Figure IV.35.b). Pour de faibles températures (en dessous de 500 °C), la résistivité des joints de grains est prédominante et conduit à une conductivité globale plus faible qu'à l'intérieur d'un grain. Cette très forte résistivité des joints de grains, malgré des joints de grains fins et dépourvus de phase secondaire, pourrait être attribuée à des grains bien mieux séparés dans notre cas que lors d'une synthèse par voie solide où la température de synthèse est plus importante, ce qui peut créer des ponts entre les grains et faciliter la migration des oxygènes. Pour des températures supérieures à 500 °C, la conductivité totale tend néanmoins vers celle des grains.

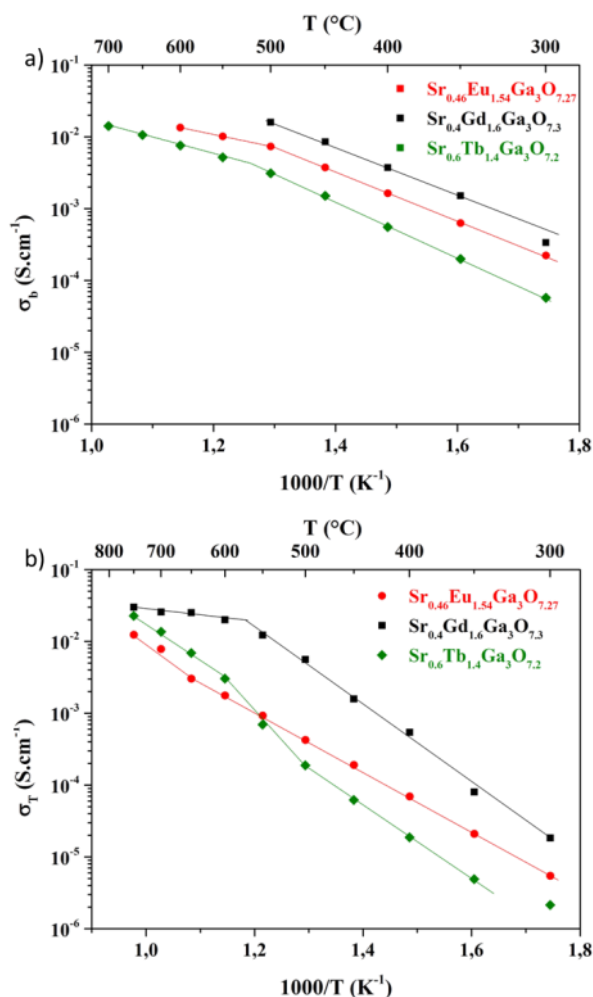


Figure IV.35 : Conductivité (a) du grain et (b) totale, des céramiques de $\text{Sr}_{0,46}\text{Eu}_{1,54}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$, $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ en fonction de la température.

La mesure de la conductivité sous différentes pressions partielles d'oxygène (Figure IV.36) confirme le caractère purement ionique de la conductivité, que ce soit dans le cas de la méléilite au terbium ou au gadolinium, puisqu'aucune évolution n'est observée avec la modification de la pression en oxygène. Ces mesures corroborent les études XANES où seule l'espèce Tb^{3+} était observée, évitant de la conductivité électronique consécutive à la présence de plusieurs degrés d'oxydation dans la structure.

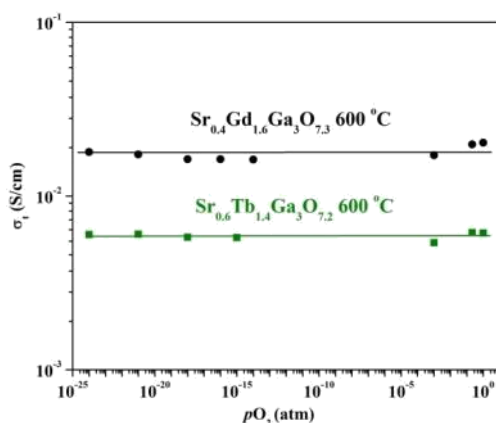


Figure IV.36 : Conductivité totale des céramiques de $\text{Sr}_{0.4}\text{Gd}_{1.6}\text{Ga}_3\text{O}_{7.3}$ et $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7.2}$, en fonction de la pression partielle en oxygène à 600 °C.

IV.2.6. Evolution microstructurale après mesure de conductivité ionique

La céramique de $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7.2}$, ayant subi plusieurs cycles de mesures de conductivité ionique (température maximale de 700 °C) est observée par MET pour mieux comprendre les effets révélés par les mesures d'impédance et qui limitent la conductivité totale en-deçà de 500 °C. Contrairement aux observations MET précédentes, la microstructure de la céramique a évolué après les mesures de conductivité ionique en température (Figure IV.37).

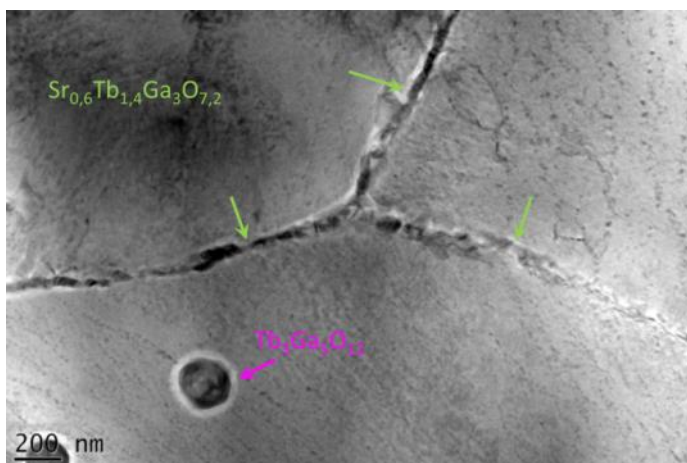


Figure IV.37 : Micrographie MET d'une céramique polycristalline de $\text{Sr}_{0.6}\text{Tb}_{1.4}\text{Ga}_3\text{O}_{7.2}$ observée après avoir subi plusieurs cycles de mesures de conductivités. Les flèches vertes pointent de larges joints de grain cristallisés, et les roses la coalescence des amas de nanoparticules de $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Tout d'abord, les nanoparticules de $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ sous forme d'amas observées préalablement (Figure IV.32.c) ont coalescé pour former une particule unique, sphérique et de taille importante (≈ 200 nm). De plus, à l'intérieur des grains des mélilites, de nombreuses nanoparticules noires sont apparues, formant des alignements. Cependant, à cause de leur faible taille, leur nature n'a pu être déterminée. La dernière évolution significative se situe au niveau des joints de grains. Le joint de grain initialement très fin a évolué en une interface beaucoup plus large et contenant des nanoparticules cristallines. Ces nanoparticules présentent une large distribution de taille, avec une épaisseur maximale autour de 200 nm (Figure IV.38.a). Les clichés de diffraction électronique effectués sur les nanoparticules (Figure IV.38.c) démontrent une structure cubique avec des distances interréticulaires de $3,16 \text{ \AA}$ qui correspondent parfaitement aux réflexions de Bragg (400) de la structure grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

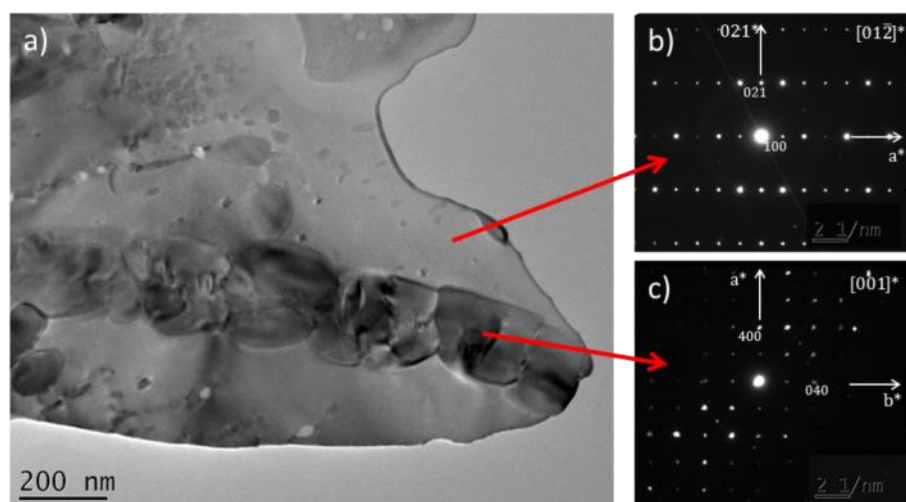


Figure IV.38 : a) Micrographie MET d'une céramique de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ observée après les mesures de conductivité ionique. Clichés de diffraction électronique (b) du grain de mélilite $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ cristallisant dans la maille quadratique $P-42_1m$ avec $a = 7,90$ et $c = 5,19 \text{ \AA}$, et c) de la nanoparticule de grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ cristallisant dans la maille cubique $Ia-3d$ avec $a = 12,47 \text{ \AA}$.

Les mesures *in situ* effectuées précédemment ont démontré que l'effet de la température seul n'était pas suffisant pour dégrader le matériau en dessous de 800°C . Néanmoins, les mesures d'impédance couplées à des hautes températures (la température maximale utilisées lors des mesures

d'impédance étant de 700 °C) endommagent manifestement la microstructure.

Nous avons vu précédemment que le joint de grain était plus résistif que le grain. De ce fait, un effet Joule^{82,83} pourrait avoir lieu au niveau des interfaces et conduire à une température localement supérieure à 800 °C, ayant pour conséquence d'endommager le matériau. L'hypothèse de l'effet Joule est supportée par des mesures de DRX *in situ* effectuées à 900 °C pendant 2h30 (Figure IV.39). Après 25 min à 900 °C, la structure cristalline $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ se dégrade pour former la phase ménilite stœchiométrique ($\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$) et le grenat ($\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), confirmant la décomposition de la céramique sous une température plus importante.

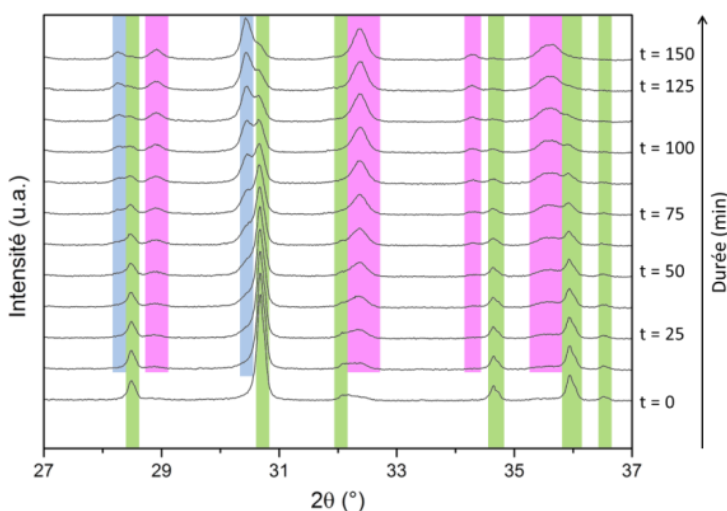


Figure IV.39 : DRX *in situ* sur la céramique $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ à 900 °C pendant un total de 2h30. Les diffractogrammes sont acquis toutes les 12 min. Les bandes vertes correspondent aux réflexions de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$, tandis que les bleues et roses sont respectivement représentatives de $\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$ (stœchiométrique) et du grenat $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Les courbes tracées Figure IV.40 présentent la conductivité totale mesurée lors d'un premier et d'un deuxième cycle jusqu'à 900 °C. On peut voir une diminution de la conductivité avec le nombre de cycles, confirmant la dégradation de la céramique sous l'effet de la tension appliquée durant la mesure de conductivité et sous haute température. Par contre, il faut noter que la microstructure n'évolue pas de façon homogène dans le matériau. De nombreuses zones montrent des joints de grains qui n'ont pas été

endommagés après les mesures de conductivité (Figure IV.41), confirmant que l'échauffement conduisant à la dégradation de la céramique est bien local.

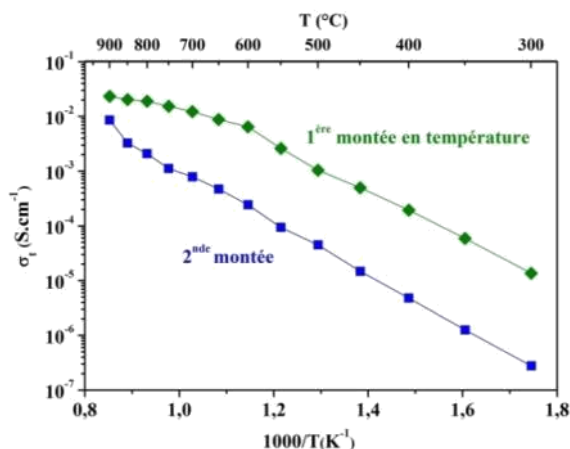


Figure IV.40 : Conductivité totale des céramiques de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ après un premier (en vert) et un second (en bleu) cycle de mesure de la conductivité jusqu'à 900°C .

Pour les applications d'électrolyte de pile à combustible, cet effet Joule ne peut être supprimé, mais pourrait être avantageusement utilisé en diminuant la température de fonctionnement de la pile à combustible (réduction de la corrosion et de l'énergie thermique nécessaire), tout en optimisant la température interne de l'électrolyte (en dessous de 800°C dans ce cas afin d'atteindre un haut niveau de conductivité).⁸²



Figure IV.41 : Micrographie MET de joints de grains fins (pointés par des flèches vertes) dans la céramique de $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ après mesure de conductivité.

Malgré ces modifications microstructurales, aucune porosité ne se forme dans le matériau lors de la mesure de la conductivité en température, ce qui est un point important pour éviter la rupture de l'électrolyte dans la pile à combustible.

Par contre, en raison de l'effet Joule, la température au niveau des joints de grain doit augmenter et permettre aux oxygènes de franchir la barrière d'énergie pour traverser les joints de grains. Cet effet viendrait favoriser la mobilité des oxygènes, limitant de ce fait le caractère résistif des joints de grains et pourrait expliquer qu'à haute température ($> 500\text{ °C}$) la conductivité totale se rapproche de celle du grain.

IV.2.7. Conclusion

La méthode de cristallisation complète à partir du verre a permis de synthétiser de nouvelles compositions de céramiques: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ avec $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ou Tb et x allant de 0 à 0,6. Ces céramiques ne sont pas accessibles par synthèse par voie solide, mais peuvent être élaborées avec une quantité négligeable de phase secondaire par cristallisation du verre. L'absence de porosité résultant de ce procédé de synthèse, couplée à la faible biréfringence de la structure, permet d'obtenir des céramiques transparentes.

Ces céramiques polycristallines transparentes présentent de remarquables propriétés de conductivité ionique à l'intérieur des grains, dues à la présence d'oxygènes supplémentaires qui sont mobiles au sein de la structure. Cependant, malgré la très fine épaisseur des joints de grains, ces derniers sont hautement résistifs, ce qui limite la conductivité totale des céramiques en dessous de 500 °C .

L'effet de la température (jusqu'à 800 °C) seul ne semble pas modifier les céramiques comme le montrent les études *in situ* menées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Néanmoins, la forte résistivité des joints de grains semble conduire à un effet Joule au niveau des interfaces, ce qui peut entraîner la décomposition du matériau en $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ et $\text{SrTbGa}_3\text{O}_7$, phases non conductrices, lorsque la température interne dépasse 900 °C .

Cette méthode de synthèse, simple à mettre en œuvre, permet de fabriquer des céramiques complètement denses, ce qui est nécessaire pour améliorer la conductivité mais difficile à obtenir avec une synthèse par voie solide. Le dépôt d'une couche de quelques micromètres d'épaisseur de verre sans porosités devait être facilité par rapport au dépôt d'une couche dense de céramique. Cette approche pourrait permettre de limiter la résistance spécifique de l'électrolyte grâce au dépôt d'une couche plus fine et donc d'augmenter sa conductivité.

IV.3. Conclusion du chapitre

La famille des mélilites de type $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ s'est révélée être une source de composés intéressants pour la synthèse de céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre.

L'étude des mélilites stœchiométriques ($\text{SrREGa}_3\text{O}_7$) obtenues par cristallisation complète et congruente du verre a permis d'élaborer facilement et à moindre coût des céramiques polycristallines transparentes. Ces céramiques dopées avec des ions de terres rares peuvent émettre dans le visible après excitation par rayonnements ultraviolets ou infrarouges. Ces céramiques pourraient à terme être utilisées pour convertir le rayonnement UV des LED et obtenir une lumière blanche, ce qui est actuellement effectué grâce à des nanoparticules luminescentes encapsulées dans une matrice en polymère. Ces céramiques transparentes présentent l'avantage de ne pas être dégradées sous le rayonnement UV (à la différence des polymères), ce qui permettrait de rendre plus robuste la technologie LED.

Les mélilites non stœchiométriques ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$) permettent d'élaborer des céramiques transparentes quasiment monophasiques et potentiellement déposable sous forme de couches minces très denses. Leur conductivité ionique leur permet de rivaliser avec les céramiques actuellement utilisées dans les piles à combustible. Les applications nécessitant un matériau cristallisé et couplant la transparence avec des propriétés de conductivité sont encore à définir. En effet, jusqu'à maintenant et à notre connaissance, aucune autre céramique transparente et conductrice ionique n'a été élaborée. Mais on peut imaginer qu'elles trouveraient des applications potentielles dans des détecteurs d'oxygène ou

des piles à combustibles amenés à haute température sous l'effet du rayonnement solaire.

Références

- (1) BOULON Georges. Luminescence Cristalline Appliquée Aux Sources Lasers. Techniques de l'ingénieur Sources laser. 2016.
- (2) AUZEL François. Propriétés Optiques Des Terres Rares. Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'optique. 1998.
- (3) Zhang, Y.; Yin, X.; Yu, H.; Cong, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Boughtont, R. I. Growth and Piezoelectric Properties of Melilite $\text{ABC}(3)\text{O}(7)$ Crystals. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12 (2), 622–628.
- (4) Karbowski, M.; Gnutek, P.; Rudowicz, C.; Ryba-Romanowski, W. Crystal-Field Analysis for RE^{3+} Ions in Laser Materials: II. Absorption Spectra and Energy Levels Calculations for Nd^{3+} Ions Doped into $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ and $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ Crystals and Tm^{3+} Ions in $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$. *Chem. Phys.* 2011, 387 (1–3), 69–78.
- (5) Xia, H.; Feng, J.; Xu, J.; You, Z.; Wang, Y.; Tu, C. Growth, Spectroscopic Properties and Laser Performance near $2 \mu\text{m}$ of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystal. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2015, 155, 90–95.
- (6) Kaminskii, A. A.; Yu, H. H.; Wang, J. Y.; Zhang, Y. Y.; Zhang, H. J.; Lux, O.; Rhee, H.; Eichler, H. J.; Hanuza, J.; Yoneda, H.; et al. Tetragonal $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ and $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ -Novel SRS-Active Crystals. *Laser Phys.* 2014, 24 (8), 85803.
- (7) Zhang, X. M.; Zhang, J. H.; Liang, L. F.; Qiang, S. Luminescence of $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$: RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) Phosphors and Energy Transfer from Gd^{3+} to RE^{3+} . *Mater. Res. Bull.* 2005, 40 (2), 281–288.
- (8) Weber, M. J. Handbook of Optical Materials; CRC Press, 2002.
- (9) Rosenflanz, A.; Frey, M.; Endres, B.; Anderson, T.; Richards, E.; Schardt, C. Bulk Glasses and Ultrahard Nanoceramics Based on Alumina and Rare-Earth Oxides. *Nature* 2004, 430 (7001), 761–764.
- (10) Sarjeant, P. T.; Roy, R. Ti^{4+} Coordination in Glasses in RO-TiO_2 Systems. *Journal of the American Ceramic Society* 1969, 52 (1), 57–58.
- (11) Inoue, A.; Zhang, T.; Masumoto, T. Glass-Forming Ability of Alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1993, 156, 473–480.
- (12) Shannon, R.; Prewitt, C. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1969, B 25, 925–.
- (13) Skakle, J. M. S.; Herd, R. Crystal Chemistry of $(\text{RE}, \text{A})_2\text{M}_3\text{O}_7$ Compounds ($\text{RE}=\text{Y}$, Lanthanide; $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$). *Powder Diffraction* 1999, 14 (3), 195–202.
- (14) Jia, Z. H.; Schaper, A. K.; Massa, W.; Treutmann, W.; Rager, H. Structure and Phase Transitions in $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ Solid-Solution Crystals. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* 2006, 62, 547–555.
- (15) Bindi, L.; Bonazzi, P.; Dusek, M.; Petricek, V.; Chapuis, G. Five-Dimensional Structure Refinement of Natural Melilite, $(\text{Ca}_{1.89}\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.08}\text{K}_{0.02})(\text{Mg}_{0.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}-7$. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* 2001, 57, 739–746.
- (16) Bindi, L.; Czank, M.; Rothlisberger, F.; Bonazzi, P. Hardystonite from Franklin Furnace: A Natural Modulated Melilite. *Am. Miner.* 2001, 86 (5–6), 747–751.
- (17) Hagiya, K.; Kusaka, K.; Ohmasa, M.; Iishi, K. Commensurate Structure of $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, a New Twinned Orthorhombic Structure. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* 2001, 57, 271–277.
- (18) Boultif, A.; Louer, D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method. *J. Appl. Crystallogr.* 1991, 24, 987–993.
- (19) Zhang, Y. Y.; Zhang, H. J.; Yu, H. H.; Wang, J. Y.; Gao, W. L.; Xu, M.; Sun, S. Q.; Jiang, M. H.; Boughton, R. I. Synthesis, Growth, and Characterization of Nd-Doped $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ Crystal. *Journal of Applied Physics* 2010, 108 (6), 63534.

- (20) Oszlanyi, G.; Suto, A. Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping. *Acta Crystallogr. Sect. A* 2004, 60, 134–141.
- (21) Oszlanyi, G.; Suto, A. Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping. II. Use of Weak Reflections. *Acta Crystallogr. Sect. A* 2005, 61, 147–152.
- (22) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* 2007, 40, 786–790.
- (23) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Palatinus, L. Charge Flipping Combined with Histogram Matching to Solve Complex Crystal Structures from Powder Diffraction Data. *Z. Kristall.* 2007, 222 (2), 47–53.
- (24) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Kristall.* 2014, 229 (5), 345–352.
- (25) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* 2008, 7 (6), 498–504.
- (26) Klenov, D. O.; Stemmer, S. Contributions to the Contrast in Experimental High-Angle Annular Dark-Field Images. *Ultramicroscopy* 2006, 106 (10), 889–901.
- (27) LeBeau, J. M.; Findlay, S. D.; Wang, X.; Jacobson, A. J.; Allen, L. J.; Stemmer, S. High-Angle Scattering of Fast Electrons from Crystals Containing Heavy Elements: Simulation and Experiment. *Phys. Rev. B* 2009, 79 (21), 214110.
- (28) Ledemi, Y. Verres et Vitrocéramiques À Base de Chalco-Halogénures Dopés Par Des Ions de Terres Rares Pour La Luminescence Dans Le Visible; Rennes 1, 2008.
- (29) Saito, K.; Ikushima, A. J. Absorption Edge in Silica Glass. *Phys. Rev. B* 2000, 62 (13), 8584–8587.
- (30) Apetz, R.; van Bruggen, M. P. B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* 2003, 86 (3), 480–486.
- (31) Hanson, F.; Dick, D.; Verdun, H.; Kokta, M. Optical-Properties and Lasing of $\text{Nd-SrGa}_3\text{O}_7$. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* 1991, 8 (8), 1668–1673.
- (32) Kodama, N.; Sasaki, N.; Yamaga, M.; Masui, Y. Long-Lasting Phosphorescence of Eu^{2+} in Melilite. *J. Lumines.* 2001, 94, 19–22.
- (33) Yamaga, M.; Tani, Y.; Kodama, N.; Takahashi, T.; Honda, M. Mechanism of Long-Lasting Phosphorescence Process of Ce^{3+} -Doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Melilite Crystals. *Phys. Rev. B* 2002, 65 (23), 235108.
- (34) Park, S. H.; Lee, K. H.; Unithrattil, S.; Yoon, H. S.; Jang, H. G.; Im, W. B. Melilite-Structure $\text{CaAl}_3\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ Phosphor: Structural and Optical Characteristics for Near-UV LED-Based White Light. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (51), 26850–26856.
- (35) Jose Fernandez-Carrion, A.; Ocana, M.; Garcia-Sevillano, J.; Cantelar, E.; Isabel Becerro, A. New Single-Phase, White-Light-Emitting Phosphors Based on $\text{Delta-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ for Solid-State Lighting. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118 (31), 18035–18043.
- (36) Huang, C. H.; McCaughan, L. Polarization-Dependent Enhancement of Population Inversion and of Green Upconversion in Er:LiNbO_3 by Yb Codoping. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1997, 9 (5), 599–601.
- (37) Wyss, C.; Luthy, W.; Weber, H. P.; Rogin, P.; Hulliger, J. Energy Transfer in $\text{Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}\text{:YLF}$. *Opt. Commun.* 1997, 144 (1–3), 31–35.
- (38) Gong, M.; Xiang, W.; Liang, X.; Zhong, J.; Chen, D.; Huang, J.; Gu, G.; Yang, C.; Xiang, R. Growth and Characterization of Air Annealing Tb-Doped YAG:Ce Single Crystal for White-Light-Emitting Diode. *J. Alloy. Compd.* 2015, 639, 611–616.
- (39) Nishiura, S.; Tanabe, S.; Fujioka, K.; Fujimoto, Y. Properties of Transparent Ce:YAG Ceramic Phosphors for White LED. *Opt. Mater.* 2011, 33 (5), 688–691.

- (40) Ye, S.; Xiao, F.; Pan, Y. X.; Ma, Y. Y.; Zhang, Q. Y. Phosphors in Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes Recent Advances in Materials, Techniques and Properties. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 2010, 71 (1), 1–34.
- (41) Marques-Hueso, J.; Chen, D.; MacDougall, S. K. W.; Wang, Y.; Richards, B. S. Advances in Spectral Conversion for Photovoltaics: Up-Converting Er^{3+} Doped YF_3 Nano-Crystals in Transparent Glass Ceramic. In *Next Generation (nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion II*; Tsakalakos, L., Ed.; Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham, 2011; Vol. 8111, p 811102.
- (42) Li, J.; Li, J.-G.; Liu, S.; Li, X.; Sun, X.; Sakka, Y. Greatly Enhanced Dy^{3+} Emission via Efficient Energy Transfer in Gadolinium Aluminate Garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) Stabilized with Lu^{3+} . *J. Mater. Chem. C* 2013, 1 (45), 7614–7622.
- (43) Grzyb, T.; Runowski, M.; Lis, S. Facile Synthesis, Structural and Spectroscopic Properties of $\text{GdF}_3\text{:Ce}^{3+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) Nanocrystals with Bright Multicolor Luminescence. *J. Lumines.* 2014, 154, 479–486.
- (44) Becerro, A. I.; Rodriguez-Liviano, S.; Fernandez-Carrion, A. J.; Ocana, M. A Novel 3D Architecture of GdPO_4 Nanophosphors: Multicolored and White Light Emission. *Cryst. Growth Des.* 2013, 13 (2), 526–535.
- (45) Tanner, P. A. Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (12), 5090–5101.
- (46) Chen, D.; Wan, Z.; Zhou, Y.; Xiang, W.; Zhong, J.; Ding, M.; Yua, H.; Ji, Z. Tuning into Blue and Red: Europium Single-Doped Nano-Glass-Ceramics for Potential Application in Photosynthesis. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (13), 3141–3149.
- (47) Raju, G. S. R.; Pavitra, E.; Ko, Y. H.; Yu, J. S. A Facile and Efficient Strategy for the Preparation of Stable CaMoO_4 Spherulites Using Ammonium Molybdate as a Molybdenum Source and Their Excitation Induced Tunable Luminescent Properties for Optical Applications. *J. Mater. Chem.* 2012, 22 (31), 15562–15569.
- (48) Hoefdraad, H. E.; Stegers, F. M. A.; Blasse, G. Evidence for the Influence of an Effective Charge on the Position of the Charge-Transfer Band of Eu^{3+} in Solids. *Chemical Physics Letters* 1975, 32 (2), 216–217.
- (49) Deloach, L.; Payne, S.; Chase, L.; Smith, L.; Kway, W.; Krupke, W. Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb^{3+} Doped Crystals for Laser Applications. *IEEE J. Quantum Electron.* 1993, 29 (4), 1179–1191.
- (50) Guo, H.; Dong, N.; Yin, M.; Zhang, W. P.; Lou, L. R.; Xia, S. D. Visible Upconversion in Rare Earth Ion-Doped Gd_2O_3 Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108 (50), 19205–19209.
- (51) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with F and D Ions in Solids. *Chem. Rev.* 2004, 104 (1), 139–174.
- (52) Lionel Aigouy; Michel Mortier. Nanoscale Characterization with Fluorescent Nanoparticles. In *Handbook of Nanophysics; Handbook of Nanophysics*; CRC Press, 2010; pp 1–17.
- (53) Dantelle, G.; Mortier, M.; Vivien, D.; Patriarche, G. Nucleation Efficiency of Erbium and Ytterbium Fluorides in Transparent Oxyfluoride Glass-Ceramics. *Journal of Materials Research* 2005, 20 (2), 472–481.
- (54) Ledemi, Y.; El Amraoui, M.; Ferrari, J. L.; Fortin, P.-L.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. Infrared to Visible Up-Conversion Emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Fluoro-Phosphate Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, 96 (3), 825–832.
- (55) Qiao, X.; Fan, X.; Wang, M.; Adam, J.-L.; Zhang, X. Spectroscopic Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped $50\text{SiO}_2(2)\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3(3)\text{-}30\text{CaF}_2(2)$ Glass and Glass Ceramics. *J. Phys.-Condes. Matter* 2006, 18 (29), 6937–6951.
- (56) Boyer, M.; Carrion, A. J. F.; Ory, S.; Isabel Becerro, A.; Villette, S.; Eliseeva, S. V.; Petoud, S.; Aballea, P.; Matzen, G.; Allix, M. Transparent Polycrystalline $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$

- Melilite Ceramics: Potential Phosphors for Tuneable Solid State Lighting. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4 (15), 3238–3247.
- (57) Malavasi, L.; Fisher, C. A. J.; Islam, M. S. Oxide-Ion and Proton Conducting Electrolyte Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39 (11), 4370–4387.
- (58) Rozumek, M.; Majewski, P.; Sauter, L.; Aldinger, F. $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\Delta}$ Melilite-Type Ceramics: Preparation, Composition, and Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 87 (4), 662–669.
- (59) Tealdi, C.; Mustarelli, P.; Islam, M. S. Layered $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Based Oxide-Ion Conductors: Cooperative Transport Mechanisms and Flexible Structures. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20 (22), 3874–3880.
- (60) Raj, E. S.; Skinner, S. J.; Kilner, J. A. Electrical Conductivity, Oxygen Diffusion and Surface Exchange Studies on a Melilite-Type $\text{La}_{1.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\Delta}$. *Solid State Ion.* 2005, 176 (11–12), 1097–1101.
- (61) Liu, B.; Ding, D.; Liu, Z.; Chen, F.; Xia, C. Synthesis and Electrical Conductivity of Various Melilite-Type Electrolytes $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$. *Solid State Ionics* 2011, 191 (1), 68–72.
- (62) Minh, N. Ceramic Fuel-Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76 (3), 563–588.
- (63) Yamamoto, O. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects. *Electrochim. Acta* 2000, 45 (15–16), 2423–2435.
- (64) Haile, S. M. Fuel Cell Materials and Components. *Acta Mater.* 2003, 51 (19), 5981–6000.
- (65) Mahato, N.; Banerjee, A.; Gupta, A.; Omar, S.; Balani, K. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. *Prog. Mater. Sci.* 2015, 72, 141–337.
- (66) Steele, B. C. H.; Heinzl, A. Materials for Fuel-Cell Technologies. *Nature* 2001, 414 (6861), 345–352.
- (67) Ormerod, R. M. Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32 (1), 17–28.
- (68) Goodenough, J. B. Oxide-Ion Electrolytes. *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 91–128.
- (69) Brett, D. J. L.; Atkinson, A.; Brandon, N. P.; Skinner, S. J. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37 (8), 1568–1578.
- (70) Wachsman, E. D.; Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* 2011, 334 (6058), 935–939.
- (71) Jacobson, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mat.* 2010, 22 (3), 660–674.
- (72) Tsuchiya, M.; Lai, B.-K.; Ramanathan, S. Scalable Nanostructured Membranes for Solid-Oxide Fuel Cells. *Nat. Nanotechnol.* 2011, 6 (5), 282–286.
- (73) Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z. Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Prog. Mater. Sci.* 2012, 57 (4), 804–874.
- (74) Orera, V. M.; Merino, R. I. Ceramics with Photonic and Optical Applications. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 2015, 54 (1), 1–10.
- (75) Sampaio, D. V.; Souza, N. R. S.; Santos, J. C. A.; Silva, D. C.; Fonseca, E. J. S.; Kucera, C.; Faugas, B.; Ballato, J.; Silva, R. S. Translucent and Persistent Luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ Ceramics. *Ceram. Int.* 2016, 42 (3), 4306–4312.
- (76) Potdevin, A.; Chadeyron, G.; Briois, V.; Leroux, F.; Mahiou, R. Modifications Involved by Acetylacetone in Properties of Sol-Gel Derived $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Tb}^{3+}$ - II: Optical Features. *Dalton Trans.* 2010, 39 (37), 8718–8724.
- (77) Skinner, S. J.; Kilner, J. A. Oxygen Ion Conductors. *Materials Today* 2003, 6 (3), 30–37.
- (78) Xu, J.; Li, X.; Lu, F.; Fu, H.; Brown, C. M.; Kuang, X. Oxygen Interstitials and Vacancies in $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Based Melilites. *Journal of Solid State Chemistry* 2015, 230, 309–317.
- (79) Wagner, T. R.; Styraneč, T. J. Preparation and Crystal Structure Analysis of $\text{Ba}_2\text{BiGa}_{11}\text{O}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry* 1998, 138 (2), 313–320.

- (80) Brown, I. D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*; Oxford University Press, 2002.
- (81) Wei, F.; Gasparyan, H.; Keenan, P. J.; Gutmann, M.; Fang, Y.; Baikie, T.; Claridge, J. B.; Slater, P. R.; Kloc, C. L.; White, T. J. Anisotropic Oxide Ion Conduction in Melilite Intermediate Temperature Electrolytes. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (6), 3091–3096.
- (82) Laguna-Bercero, M. A. Recent Advances in High Temperature Electrolysis Using Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *J. Power Sources* 2012, 203, 4–16.
- (83) Virkar, A. V.; Tao, G. Reversible High Temperature Cells for Power Generation and Hydrogen Production Using Mixed Ionic Electronic Conducting Solid Electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015, 40 (16), 5561–5577.

Conclusion Générale

L'élaboration de matériaux transparents présentant des propriétés optiques spécifiques est un enjeu majeur pour répondre à de nombreux défis sociétaux dans les domaines de l'énergie, la santé, la sécurité, le développement industriel ou encore la miniaturisation des appareils. Les limites des propriétés optiques actives des verres et les difficultés de production des monocristaux dopés ainsi que de leur coût ont entraîné le développement rapide des céramiques polycristallines transparentes. Ces dernières sont actuellement majoritairement élaborées par des méthodes de frittage à haute température et sous forte pression. Cela permet d'éliminer la porosité qui diffuserait la lumière et rendrait ces céramiques polycristallines opaques, mais ces procédés restent complexes et coûteux. En 2012, le laboratoire CEMHTI a développé une technique innovante pour l'élaboration de nouvelles céramiques polycristallines transparentes : la cristallisation complète et congruente d'un verre.

Grâce au passage par l'état vitreux et à une faible variation de la densité lors de la cristallisation, la céramique ainsi préparée ne présente pas de porosité, ce qui permet d'atteindre un haut niveau de transparence pour peu que la biréfringence de la phase cristalline reste faible. Cette méthode permet ainsi d'élaborer des céramiques polycristallines transparentes sans recourir nécessairement à une structure isotrope ou à des tailles de grains nanométriques. Des compositions alternatives aux composés de structure cubique ou de taille de grain nanométrique, élaborés par les méthodes de synthèse de céramiques transparentes par frittage haute température et haute pression, peuvent ainsi être proposées. Un autre avantage lié à l'utilisation de la cristallisation du verre est la possibilité d'élaborer de nouvelles phases cristallines ($\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$, BaAl_4O_7 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$)¹⁻⁴ non accessibles par synthèse par voie solide. Ce procédé présente néanmoins certaines contraintes, principalement liées à la vitrification (vitesse de trempe et température de fusion élevées), mais également la

¹ Veron, *Inorg. Chem.* 2013, 52 (8), 4250–4258.

² Allix, *Adv. Mater.* 2012, 24 (41), 5570–5575.

³ Rousse, *Inorg. Chem.* 2014, 53 (12), 6034–6041.

⁴ Al Saghir, *Chem. Mater.* 2015, 27 (2), 508–514.

nécessité d'une faible variation de densité lors de la transformation du verre en céramique.

Ce travail répond à une volonté de développer la méthode de cristallisation complète d'un verre pour obtenir des céramiques polycristallines transparentes, *via* la recherche de nouvelles compositions et l'optimisation de composés existants. Cette approche nous a tout d'abord conduit à la synthèse de la phase BaGa_4O_7 . Si la vitrification de cette composition s'est avérée impossible, la cristallisation à partir du milieu fondu a permis d'élaborer cette nouvelle phase cristalline. La cristallisation directe du milieu fondu lors du refroidissement stabilise la phase BaGa_4O_7 de structure $A_3BC_{10}O_{20}$, avec la présence de défauts dans sa structure cristallographique.

Nous avons également mis en évidence que la cristallisation congruente du verre n'était pas une condition nécessaire pour obtenir une céramique polycristalline transparente. En effet, au travers de l'exemple des céramiques polycristallines biphasiques $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, nous avons montré que la transparence de la phase BaAl_4O_7 était conservée, voire améliorée par la présence d'une seconde phase cristalline. Dans ces matériaux, la cristallisation de nanoparticules de BaAl_2O_4 gêne la croissance des grains biréfringents de BaAl_4O_7 , ce qui limite leur taille (effet d'ancrage Zener) et améliore donc la transparence globale de la céramique.

Une autre famille a été étudiée en raison de sa composition riche en terre rare. Ces composés peuvent ainsi être dopés facilement et à des taux élevés pour obtenir de remarquables propriétés optiques. Dans la famille des mëlilites $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, de nombreuses compositions ont pu être élaborées par cristallisation du verre. Nous avons tout d'abord synthétisé des céramiques polycristallines transparentes à partir des composés stœchiométriques $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (avec $\text{RE} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm et Yb}$). La synthèse des composés $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ élargit cette famille puisqu'ils ne peuvent être obtenus par voie solide. Les céramiques transparentes de $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ dopées par des ions de terres rares (Dy, Eu, Tb ou Er) présentent de remarquables propriétés d'émission de lumière dans le domaine visible (lumière blanche) après une excitation par rayonnement ultraviolet ou infrarouge.

Nous avons ensuite montré que la cristallisation complète du verre pouvait trouver de nouvelles applications en élaborant des céramiques non-stœchiométriques de $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (x allant de 0 à 0,6 et $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ou Tb). Celles-ci présentent de remarquables propriétés de conductivité ionique ($> 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ dès 500°C), rivalisant avec les meilleures céramiques conductrices actuellement développées, grâce à la synthèse de céramiques sans phases secondaires, ni porosités, et ayant un taux de substitution très élevé.

Les résultats obtenus durant cette thèse apportent de nouvelles possibilités pour l'élaboration de céramiques polycristallines. La cristallisation depuis un état désordonné (milieu fondu ou verre) est une technique assurément prometteuse pour élaborer de nouvelles phases cristallines. Cette méthode alternative de choix permet de découvrir de nouvelles phases, à l'instar de la phase BaGa_4O_7 et des nouvelles mélilites $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$, $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$, $\text{Sr}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$, $\text{Sr}_{0,4}\text{Gd}_{1,6}\text{Ga}_3\text{O}_{7,3}$ et $\text{Sr}_{0,6}\text{Tb}_{1,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7,2}$ développées dans le cadre de ces travaux.

D'autre part, l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes multiphasiques ouvre de nouvelles perspectives. En effet, il est possible d'envisager la combinaison des propriétés spécifiques de chaque phase cristalline pour créer des matériaux composites et ainsi améliorer les performances des matériaux actuels en couplant les propriétés des différentes phases (optiques, mécaniques, conductivités...). De plus, la vitrification n'étant pas nécessairement congruente, elle pourrait être facilitée (diminution des températures de fusion et des vitesses de trempe) par l'ajout d'éléments adaptés.

La cristallisation complète du verre a jusqu'ici été utilisée pour élaborer des céramiques transparentes, limitant nos études aux matériaux faiblement anisotropes et présentant un large *bandgap* optique. Mais de nombreuses applications requièrent une absence de porosité qui concerne en particulier les matériaux diélectriques, les conducteurs ioniques, ou les membranes en céramique. La cristallisation complète et congruente du verre pourrait donc être développée pour élaborer des phases cristallines existantes mais également des nouvelles, et obtenir à moindre coût des céramiques extrêmement denses et donc plus performantes.

Communications Scientifiques

Publications

- **BaGa₄O₇, a New A₃BC₁₀O₂₀ Crystalline Phase: Synthesis, Structural Determination and Luminescence Properties**

Boyer M.; Veron E.; Becerro A. I.; Porcher F.; Suchomel M. R.; Matzen G. and Allix M.
Crystengcomm **2015**, 17 (32), 6127–6135.

- **Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in BaAl₄O₇ Scintillating Ceramics**

Boyer M.; Alahrache S.; Genevois C.; Licheron M.; Lefevre F.-X.; Castro C.; Bonnefont G.; Patton G.; Moretti F.; Dujardin C.; Matzen G. and Allix M.
Crystal Growth and Design **2016**, 16 (1), 386–395.

- **Transparent Polycrystalline SrREGa₃O₇ Melilite Ceramics: Potential Phosphors for Tuneable Solid State Lighting**

Boyer M.; Carrion A. J. F.; Ory S.; Becerro A. I.; Villette S.; Eliseeva S. V.; Petoud S.; Aballea P.; Matzen G. and Allix M.
Journal of Material Chemistry C **2016**, 4(15), 3238-3247.

- **Complete Crystallization from Glass : a Promising Approach for New Fully Dense Electrolytes**

Boyer M; Carrion A. J. F.; Véron E.; Genevois C.; Hennet L.; Matzen G.; Suard E.; Pelloquin D.; Kuang X.J. and Allix M.
En cours

- **New transparent polycrystalline ceramics : Sr(Yb/Tm/Er)Ga₃O₇ superstructure and light emission characterization**

Boyer M; Genevois C.; Porcher F., Matzen G.; Ledemi Y. and Allix M.
En cours

Présentations Orales

- **BaAl₄O₇ – BaAl₂O₄ : Two phases transparent ceramics elaborated from full glass crystallization**

Boyer M.; Alahraché S.; Véron E.; Genevois C.; Chenu S.; Lefèvre F.X.; Matzen G. and Allix M.
Matériaux 2014, 27th November 2014, Montpellier, France

- **Transparent Polycrystalline Melilite Ceramic Phosphors**

Boyer M.; Genevois C.; Becerro A.I.; Fernández Carrión A.J.; Matzen G. and Allix M.

14th International Conference of the European Ceramic Soeciety (ECERS2015), 25th June 2015, Toledo, Spain

● **Enhanced transparency through second phase crystallization in BaAl₄O₇ scintillating ceramics**

Boyer M.; Genevois C.; Lefèvre F.X.; Bonnefont G.; Matzen G. and Allix M.

11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (Crystallization2015), 14 October 2015, Nagaoka, Japan

● **Complete Crystallization from Glass: a Promising Approach for New Fully Dense Electrolytes**

Boyer M.; Carrión A.J.F.; Véron E.; Genevois C.; Hennet L.; Kuang X.J.; Suard E.; Matzen G. and Allix M.

15th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC15), 1st April 2016, Orléans, France

● **New Transparent Melilite Ceramic from Glass Crystallization**

Boyer M.; Véron E.; Genevois C.; Ledemi Y.; Matzen G. and Allix M.

7th International Workshop on Advances Ceramics (IWAC07), 28th September 2016, Limoges, France

Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre

Les céramiques polycristallines transparentes sont une classe émergente de matériaux pour des applications optiques et photoniques. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une méthode innovante pour élaborer de tels matériaux : la cristallisation complète d'un verre parent. Ce procédé permet d'obtenir de nouvelles céramiques polycristallines transparentes grâce à l'absence de porosité, inhérente à la fabrication du verre parent et aussi d'accéder à de nouvelles phases cristallines.

Deux études ont été menées pour améliorer la vitrification de la composition BaAl_4O_7 (1^{ère} céramique transparente obtenue par cristallisation complète du verre). Des résultats surprenants ont été obtenus avec la cristallisation d'une nouvelle phase (BaGa_4O_7) ou avec la synthèse de céramiques biphasiques transparentes BaAl_4O_7 - BaAl_2O_4 dont la transparence est fortement améliorée par rapport à la céramique de BaAl_4O_7 , grâce à la cristallisation d'une seconde phase BaAl_2O_4 , limitant la croissance des grains biréfringents de BaAl_4O_7 .

Des céramiques polycristallines transparentes appartenant à la famille des mélilitites, de formule générale $\text{Sr}_{1+x}\text{RE}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (RE : rare earth), ont aussi été synthétisées. Des propriétés d'émission de lumière visible ont été mises en évidence à partir des compositions $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ et $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$. Cette famille de céramiques polycristallines transparentes ouvre la voie à d'autres applications où l'absence totale de porosité ainsi que l'élaboration de nouvelles phases cristallines inaccessibles par réaction à l'état solide sont des facteurs clés. Ces possibilités ont été démontrées dans le cas de céramiques transparentes présentant une importante conductivité ionique.

Mots clés : céramique transparente, verre, vitrocéramique, cristallisation, résolution structurale, diffraction sur poudre, microstructure, luminescence, conductivité ionique

Synthesis of new transparent polycrystalline ceramics from full glass crystallization

Transparent polycrystalline ceramic is an emerging class of optic and photonic materials. During this thesis, we used an innovative method to elaborate such materials: the full glass crystallization. This process permits to obtain new transparent polycrystalline ceramics through the lack of porosity, inherent to the parent glass and to access to new crystalline phases.

Two studies were leaded to improve the glass forming ability of the BaAl_4O_7 composition (1st transparent ceramic obtained from full glass crystallization). Surprising results were obtained with the crystallization of a new phase (BaGa_4O_7) or with the synthesis of two-phase transparent ceramics (BaAl_4O_7 – BaAl_2O_4) where the transparency is considerably enhanced compared to the BaAl_4O_7 ceramic thanks to a second phase crystallization (BaAl_2O_4), limiting the growth of the birefringent BaAl_4O_7 grains.

Transparent polycrystalline ceramics belonging to the melilite family, with $\text{Sr}_{1+x}\text{RE}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (RE : rare earth) general formulae were also synthesized. White light emission properties have been demonstrated from the $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ and $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ compositions. This family opens the way to others applications where the total absence of porosity with the elaboration of new crystalline phases unattainable by solid state reaction are key factors. These possibilities were demonstrated in the case of transparent polycrystalline ceramics showing an important ionic conductivity.

Keywords : transparent ceramic, glass, glass ceramic, crystallisation, structural determination, powder diffraction, microstructure, luminescence, ionic conductivity