

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

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

LABORATOIRE CEMHTI CNRS UPR3079

THÈSE

présentée par

Renaud VALOIS

soutenue le : **07 Février 2025**

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

Discipline/ Spécialité : CHIMIE

Développement de nouvelles céramiques transparentes dans le diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ pour des applications laser

THÈSE dirigée par :

M. ALLIX Mathieu
Mme. JUBERA Véronique

Directeur de Recherches, CEMHTI, Université d'Orléans
Professeure des Universités, ICMCB, Université de Bordeaux

THÈSE co-encadrée par :

M. PITCHER Michael

Chargé de Recherches (HDR), CEMHTI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. BARRIER Nicolas
M. DUCLERE Jean-René

Maître de Conférences (HDR), CRISMAT, ENSICAEN
Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges

JURY :

Mme. ROUSSE Gwenaëlle
Mme. CHAMBRIER Marie-Hélène
M. BARRIER Nicolas
M. DUCLERE Jean-René
M. ALLIX Mathieu
M. PITCHER Michael
Mme. JUBERA Véronique

Professeure des Universités, Collège de France, Présidente du jury
Maître de Conférences, UCCS, Université d'Artois
Maître de Conférences (HDR), CRISMAT, ENSICAEN
Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges
Directeur de Recherches, CEMHTI, Université d'Orléans
Chargé de Recherches (HDR), CEMHTI, Université d'Orléans
Professeure des Universités, ICMCB, Université de Bordeaux

- Le point remplace la virgule comme séparateur décimal dans ce manuscrit de thèse.
- Les références bibliographiques sont indiquées à la fin de chaque chapitre.

Remerciements

Au-delà de l'aspect scientifique, une thèse est également une aventure humaine partagée avec de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

J'aimerais commencer ces remerciements par les personnes qui m'ont accueilli dans les deux laboratoires où j'ai eu la chance d'effectuer ce travail : Monsieur Mario Maglione de l'ICMCB, où j'ai passé quelques mois, et Madame Catherine Bessada du CEMHTI, où j'ai effectué la majorité de la thèse.

Mes remerciements vont ensuite à mes deux directeurs de thèse, Madame Véronique Jubera et Monsieur Mathieu Allix.

Merci Véronique pour ces mois passés à Bordeaux : tes connaissances scientifiques, notamment en spectroscopie, forcent le respect. Je suis heureux d'avoir pu en apprendre beaucoup plus sur cette belle science. Au-delà de tout cela, merci pour ta pédagogie et ta gentillesse.

Mathieu, merci de m'avoir aussi bien accueilli au CEMHTI. Tu m'as dit à mon arrivée : « Trois ans, ça passe très vite », et, comme la majorité des étudiants je pense, je n'en ai pas pris la mesure à l'époque. Mais effectivement, grâce à toi, ces 36 mois sont passés à la vitesse de la lumière. Merci d'abord de m'avoir un peu légué tes connaissances scientifiques en chimie du solide (entre autres), et surtout merci pour tes qualités humaines. Ton humilité et ton empathie font que je n'aurais pas pu rêver meilleure supervision pour ce travail.

Enfin, merci à Monsieur Michael John Pitcher pour avoir co-encadré cette thèse. Merci pour ta disponibilité et ta patience pour m'expliquer les rudiments de TOPAS et des affinements Rietveld. Merci de t'être mis à mon niveau pour que je comprenne au mieux, et merci pour ta bienveillance de tous les instants.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Messieurs Nicolas Barrier et Jean-René Duclère pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour leurs conseils, leurs remarques et les échanges qui en ont découlé.

Je remercie également Madame Gwenaëlle Rousse, qui a accepté de faire partie de mon jury et d'en être la présidente.

Merci également à Madame Marie-Hélène Chambrier pour avoir accepté d'être examinatrice dans mon jury. Merci pour les échanges riches, et merci d'avoir été cette enseignante inspirante durant mon cursus.

Il me serait impossible de conclure ces remerciements sans évoquer tous les étudiants, les ingénieurs et les assistants ingénieurs que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années.

Je commencerai par Lionel : merci d'avoir été un peu notre grand frère à tous pendant une bonne partie de la thèse. Plus personnellement, merci d'avoir été à l'écoute, merci pour les soirées partagées (sauf celle avec la Samichlaus...) et merci de m'avoir presque offert le gîte pendant plus d'un an et demi.

Cécile, merci pour les images MET incroyables et pour toutes les explications sur le traitement des données de diffraction électronique. Les « mon petit Renaud » résonnent encore dès que je vois quelques points blancs sur un fond noir ! 😊

Emmanuel, merci d'avoir accepté de répondre à mes innombrables questions sur la DRX, sur TOPAS, et merci pour les beaux clichés MEB et EBSD que tu as réalisés pour ma thèse. J'ai aussi beaucoup apprécié refaire le monde avec toi pendant nos longues discussions en manip'.

Merci également à Sébastien pour les manips MEB, pour ta gentillesse et ta patience.

À Sandra, merci d'avoir été une source de fous rires intenses, merci pour les sessions « musique d'antan », merci d'avoir galéré presque un an pour sortir une lame mince impossible à faire... et de ne pas avoir porté atteinte à mon intégrité physique malgré tout !

À Séverine, merci d'avoir toujours été présente avec le sourire pour régler un de mes problèmes sur la lévitation ou avec les gaz. Je crois ne t'avoir jamais vue de mauvaise humeur, et ça, dans la vie d'un doctorant, ça compte !

Rachelle, « t'as pas mis d'gel ???? » Merci pour ton aide précieuse quand je n'étais pas coiffé, pour les asperges évidemment (vraiment un régal), et pour ta disponibilité et ta gentillesse.

À Lucie Depaty, merci d'avoir été une excellente stagiaire. Tu as fait un travail incroyable pour cette thèse et pour ça je te suis vraiment reconnaissant. Hâte d'assister à la soutenance de ta propre thèse, qui sera, j'en suis sûr, d'une qualité exemplaire.

Haytem, merci pour tes conseils, tes explications *fast and furious* de TOPAS, Origin et autres logiciels, et merci de m'avoir permis de m'intégrer dans le laboratoire.

Xuexue, thanks for smiling every time and giving me some Chinese vocabulary, I can't wait to come visit China!

Weiwei, thanks for starting the fight against very small beads, your feedback has been really important for my thesis!

Maureen, merci pour ton sourire à toute épreuve (et ta passion des podcasts étranges), et merci pour nos discussions à rallonge sur tout et rien !

Manu, « Les temps sont durs, Camille... » ; « Pour châssser l'diable, madame Langlois »... Merci pour tous ces moments passés ensemble, pour ta culture musicale et cinématographique incroyable, pour les réveils avec Dadju à fond dans l'appart, pour les soirées, pour ton soutien et ton écoute. Bref, merci d'être l'ami que tu es.

Jess (ça pourrait faire partie du paragraphe précédent finalement), merci pour ta confiance lors d'une certaine excursion dans les rues d'Orléans — j'adore vraiment prendre cette autoroute ! Merci de m'avoir fait rire avec ta tolérance envers les personnes les moins vives, et pour toutes les soirées partagées. Je n'ai malheureusement pas la place de raconter toutes les anecdotes qu'on a vécues tous les trois, mais vous savez ce que j'en pense !

Euan, I'll do it in English because I can — thanks to you! It's hard to pick just one moment, because we basically went through this thesis together. If I had to choose, I'd probably go with our trip to Scotland — the Fringe, the haggis (I admit, it's tasty!). Thanks for introducing me to so much new music (Tu vis et faut vivre à fond!!), and for everything you've done for me. *Tha gaol agam ort*, brother (thanks to Google Translate!).

Raph', merci pour les soirées, ton amour des bons plats (notamment le préfou) et des bons produits nous aura permis de nous faire de sacrés gueuletons ! Je crois que je ne t'ai jamais vu refuser une sortie pour boire un canon — et ça, c'est beau !

Joséphine, merci d'avoir accepté de venir un dimanche pour m'épauler dans mes manips de DRX en température ! Merci aussi de m'avoir fait découvrir la culture libanaise et surtout la gastronomie... Même si c'est un peu moins top que la gastronomie française, je dois avouer que je me suis régalé ! Je crois que ce qui ressortira finalement de tout ça, c'est : « *Inappropriate!!* »

Louis, merci pour ton accueil à Bordeaux et pour les discussions philosophiques sur la vie autour d'un canon (et merci aussi pour ton aide en luminescence — t'es un crack, mec !). Je pense qu'on est appelés à se revoir, parce qu'il nous reste quelques bonnes quilles à tester ! ;-)

Tim, je ne vais pas me risquer ici à te concurrencer sur la poésie, parce que je sais que tu es bien plus talentueux que moi ! On partage certaines valeurs et un amour pour les mots qui ont fait que les atomes crochus ont été assez instantanés. Je garde un souvenir ému de tes vocaux en soirée et de tes « j'suis pas encore viré ».

Je pourrais encore remercier tellement de personnes... Merci à Arthur (« T'es beau, t'es fort, t'es puissant »), Joachim (et tes accras évidemment), Vincianne, Élise, Sophie, Rémy, Yves (et nos échanges de musiques incroyables), PLS, Aurélien (mon ingé préféré), Antonii, Kana, Dani (Seigneur puis Docteur Kourati), Lijun, Hassan, Timothée G., Julien, Helies, Dorian (le GOAT), Laurent, Hugo, et toutes les personnes que j'ai croisées durant ces trois années magnifiques.

Merci aux amis et à la famille en dehors de la thèse de m'avoir soutenu sans failles — notamment Geoffrey, mon frère, qui ne m'a jamais lâché depuis toutes ces années, ainsi qu'à ses parents Bruno et Marina.

À Loulou (mon poulet) et Lulu (sans oublier Max et Loucas, évidemment), à Nadine et Claude, et à Marie-France, ma grand-mère.

Enfin, cette thèse est dédiée à mes parents, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible. Merci de m'avoir permis l'accès à la culture et à l'esprit critique. Vous avez été, et êtes toujours, une source d'inspiration intarissable.

« C'est en essayant continuellement qu'on finit par réussir. En d'autres termes, plus ça rate, et plus on a de chance que ça marche »

Devise SHADOCK, Jacques ROUXEL.

« Dis Papa, tu crois qu'il en a vu, des singes en hiver ?

- Je crois qu'il en a vu au moins un. »

Un singe en hiver, Henri Verneuil (d'après l'œuvre d'Antoine Blondin).

Sommaire

Introduction générale.....	13
Chapitre I : État de l'art de l'art.....	16
1.1. Lasers à l'état solide	18
1.2. Milieux amplificateurs	19
1.2.1. Monocristaux.....	19
1.2.2. Céramiques polycristallines transparentes	20
1.3. Synthèse de céramiques polycristallines.....	23
1.3.1. Par frittage.....	23
1.3.2. Par cristallisation complète et congruente d'un verre massif	24
1.3.2.1. Cas du BaAl_4O_7	25
1.3.2.1. Cas du composite YAG- Al_2O_3	27
1.3.3. Cristallisation directe à partir du liquide surfondu	28
1.4. Fonctionnalisation optique des céramiques transparentes : dopage à l'holmium.....	30
Conclusion du chapitre.....	34
Références bibliographiques	35
Chapitre II : Techniques expérimentales	40
2.1. Méthodes de synthèse	42
2.1.1. Synthèse des verres.....	42
2.1.2. Synthèse des céramiques	44
2.1.2.1. Lévitiation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2	44
2.1.2.2. Voie solide	44
2.2. Méthodes de caractérisation	45
2.2.1. Analyses thermiques	45
2.2.1.1. ATD	45
2.2.2. Analyses structurales.....	45
2.2.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre en laboratoire	45
2.2.2.2. Diffraction des rayons X in situ.....	47
2.2.2.3. Diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre.....	47
2.2.2.4. Diffraction sur monocristal au laboratoire.....	48
2.2.2.5. Diffraction électronique	48
2.2.3. Déterminations structurales par diffraction des rayons X ou du rayonnement synchrotron sur poudre	50

2.2.3.1. Indexation automatique des données de diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre	50
2.2.3.2. Affinement de type Le Bail	50
2.2.3.3. Affinement de type Rietveld	50
2.2.4. Analyses microstructurales	52
2.2.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	52
2.2.4.1.1. Diffraction des électron rétrodiffusés (Electron Back Scattering Diffraction)	53
2.2.4.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	56
2.2.5. Caractérisations optiques.....	59
2.2.5.1. Photoluminescence par microscopie confocale.....	59
Références bibliographiques.....	61
Chapitre III : Exploration du diagramme pseudo-ternaire Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5	63
3.1. Exploration du diagramme pseudo-ternaire par lévitation aérodynamique	68
3.2. Essais de synthèse de quelques compositions du diagramme pseudo-ternaire La_2O_3 – Ga_2O_3 – Nb_2O_5	72
3.3. Synthèses sous oxygène	73
3.3.1. La composition $20Gd_2O_3$ - $70Ga_2O_3$ - $10Nb_2O_5$ (composition n°1)	74
3.3.2. La composition $20Gd_2O_3$ - $20Ga_2O_3$ - $60Nb_2O_5$ (composition n°2)	75
3.3.3. La composition $30Gd_2O_3$ – $60Ga_2O_3$ – $10Nb_2O_5$ (composition n°3)	78
3.4. Volatilisation lors de la fusion des matériaux par ADL.....	80
Conclusion du chapitre.....	82
Références bibliographiques.....	83
Chapitre IV : Exploration du diagramme pseudo-binaire Gd_2O_3 - Nb_2O_5.....	85
4.1. Essais de synthèses par voie solide	91
4.2. Voie de synthèse hors-équilibre.....	94
4.2.1. Etude structurale des céramiques dans la solution solide $Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)	98
4.2.1.1 Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$)	99
4.2.1.2 Etude du composé $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$).....	103
4.2.1.3 Etude du composé $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$).....	106
4.2.2. Etude de la microstructure des céramiques	113
4.2.2.1 Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$).....	113
4.2.2.2 Etude des composés $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$).....	117
4.2.3. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal	120
4.2.3.1 $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$)	121

4.2.3.2. $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$)	122
4.2.4. Caractérisations optiques de la solution solide.....	123
4.2.4.1. Dopage à l'euporium ($\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}:\text{Eu}^{3+}$)	123
4.2.4.2. Dopage à l'holmium ($\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}:\text{Ho}^{3+}$)	125
4.3. Elargissement à la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{7-x}$	126
Conclusion du chapitre	130
Références bibliographiques	132
Conclusion générale	134
Références bibliographiques	137

Introduction générale

Les recherches présentées dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une demande croissante de nouveaux matériaux. En effet, la quête de réduction des coûts de fabrication et de préservation de l'environnement pour des matériaux de plus en plus performants ou possédant de nouvelles caractéristiques et fonctionnalités constitue un enjeu majeur de notre société. Les lasers ne dérogent pas à cette règle et l'élaboration de nouveaux types de dispositifs, notamment dans le proche et le moyen infrarouge, représente un défi pour la recherche scientifique. C'est donc dans ce cadre que le projet ANR HEMERALD (**H**igh **E**fficiency of **M**assive **E**mitting **ceRA**mic for the 1.7-2.7 μm **L**ASER **wi**n**D**ow), dont fait partie ce travail de thèse, tire son essence. La conception de ces nouveaux dispositifs met en jeu l'optimisation de matériaux existants et la découverte de nouveaux matériaux. Actuellement, il n'existe qu'un nombre limité de matériaux émetteurs LASER cristallisés dans le proche/moyen infrarouge et leur gamme de puissance est limitée. De plus, ces matériaux doivent présenter une haute transparence afin d'être utilisés pour ces applications ce qui rend leur développement coûteux. Actuellement, les monocristaux dominent le marché des matériaux amplificateurs laser mais les céramiques transparentes sont en plein essor afin de venir compléter cette offre.

La découverte de nouveaux matériaux cristallins et transparents nécessite de choisir à la fois des compositions d'intérêt ainsi que des méthodes de synthèse adéquates.

Dans le cadre de ce projet, le diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ a été choisi pour plusieurs raisons : (i) la masse molaire élevée des oxydes constituant ce diagramme doit permettre d'obtenir des composés avec une basse énergie de phonons rendant possible la transparence du matériau assez loin dans l'infra-rouge, (ii) l'ion Gd^{3+} partage la même valence ainsi qu'un rayon cationique très proche de l'ion Ho^{3+} qui est optiquement actif dans la fenêtre optique cible du projet (moyen infrarouge). De plus, aucune phase n'est reportée à notre connaissance au sein de ce diagramme pseudo-ternaire, ce qui représente un challenge supplémentaire dans ce projet.

La lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 (ADL) est une des méthodes phares d'élaboration de matériaux au sein du laboratoire CEMHTI. Cette méthode est adaptée pour des compositions originales ne pouvant pas être synthétisées par des méthodes classiques à cause des températures de fusion des précurseurs par exemple. Nous avons donc choisi cette technique comme mode de synthèse pour l'exploration du diagramme pseudo-ternaire. Cette technique d'élaboration permet d'avoir accès à de potentielles compositions hors-équilibre grâce à des températures de

chauffage ne pouvant pas être atteintes dans un four classique ($> 2500\text{ °C}$) ainsi qu'à des vitesses de refroidissement élevées (plusieurs centaines de degrés par seconde).

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord cherché à isoler des compositions vitrifiables au sein du diagramme ternaire proposé afin de les recristalliser complètement pour obtenir des vitrocéramiques transparentes. Ces compositions constituent un défi majeur à cause de la volatilisation probable de l'oxyde de gallium due aux températures atteintes pour la fusion des matériaux. Ces contraintes liées au manque de reproductibilité nous ont alors amené à recentrer le projet de thèse sur le diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et notamment autour de la composition Gd_3NbO_7 . La littérature indique que les compositions de type pyrochlore $A_3\text{BO}_7$ cristallisent majoritairement dans une maille cubique de type fluorine lacunaire, ce qui est idéal pour l'obtention de céramiques transparentes. A partir de cette composition, plusieurs compositions ont été testées en augmentant le ratio Gd/Nb selon la formule $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$. La structure des composés a été analysée en couplant différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la diffraction sous rayonnement synchrotron et la microscopie électronique qui nous ont permis d'observer des phénomènes de mises en ordre plus ou moins étendues pour plusieurs de ces matériaux.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres détaillés ci-dessous.

Dans le **chapitre 1**, un état de l'art sur les différents types de matériaux utilisés comme milieux amplificateurs laser et leur synthèse est réalisée. Certaines méthodes de frittage classiques ou sous pression sont décrites ainsi qu'une méthode d'élaboration plus originale nommée lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . L'intérêt de cette dernière technique d'élaboration est discuté pour la synthèse de céramiques transparentes par cristallisation complète d'un verre massif. Enfin, la fonctionnalisation des matériaux par des ions optiquement actifs pour des applications LASER dans le proche/moyen infrarouge est abordée.

Le **chapitre 2** traite des méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux obtenus lors de cette thèse, notamment la méthode de synthèse par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 qui a une place prépondérante dans ce travail de thèse ainsi que les méthodes de diffraction (des rayons X, du rayonnement synchrotron, électronique) et de microscopie électronique (à balayage et en transmission) qui ont été utilisées pour analyser les échantillons synthétisés.

Dans le **chapitre 3**, le diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ a été exploré afin de déterminer si une zone vitrifiable était accessible par ADL. Cette méthode de synthèse a été utilisée afin d'atteindre des températures de chauffe élevées nécessaires à la fonte de l'oxyde de gadolinium par exemple ($T_f(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 2420\text{ °C}$) ainsi que des vitesses de refroidissement très rapides nécessaires à

l'obtention d'un échantillon vitreux. Les compositions ont été élaborées en utilisant des conditions expérimentales différentes, notamment en ce qui concerne le gaz de lévitation, afin d'analyser les différents produits obtenus. Ces compositions ont été étudiées par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle, ainsi que par microscopie électronique à balayage.

Dans le **chapitre 4**, une solution-solide de $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) appartenant au diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ a été découverte au sein de laquelle des céramiques transparentes ont été obtenues par cristallisation directe du liquide surfondu. La structure et la microstructure de certaines des compositions de cette solution-solide ont été étudiées en utilisant une approche multi-échelles combinant de la diffraction des rayons X, de la diffraction synchrotron, de la diffraction électronique ainsi que des techniques de microscopie électronique à balayage et en transmission. Une analyse poussée des échantillons a pu être réalisées et la corrélation entre la transparence des échantillons, leur structure et leur microstructure a pu être appréhendée.

Ce travail a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet ANR HEMERALD (ANR-20-CE08-0016-01) sous la direction du Dr. Mathieu Allix (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation), du Dr. Michael John Pitcher (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) du Pr. Véronique Jubera (Institut de la Matière Condensée de Bordeaux).

Chapitre I: État de l'art

Chapitre I : État de l'art de l'art	16
1.1. Lasers à l'état solide	18
1.2. Milieux amplificateurs	19
1.2.1. Monocristaux.....	19
1.2.2. Céramiques polycristallines transparentes	20
1.3. Synthèse de céramiques polycristallines.....	23
1.3.1. Par frittage.....	23
1.3.2. Par cristallisation complète et congruente d'un verre massif	24
1.3.2.1. Cas du BaAl_4O_7	25
1.3.2.1. Cas du composite YAG- Al_2O_3	27
1.3.3. Cristallisation directe à partir du liquide surfondu	28
1.4. Fonctionnalisation optique des céramiques transparentes : dopage à l'holmium.....	30
Conclusion du chapitre.....	34
Références bibliographiques	35

1.1. Lasers à l'état solide

Les lasers à l'état solide sont en forte croissance pour des utilisations dans une large gamme d'applications telles que l'industrie métallurgique¹, la médecine²⁻⁴ ou encore l'acquisition de mesures liées à l'environnement⁵. Le premier laser à l'état solide a été développé par *Maiman* en 1960 grâce à un cristal d' Al_2O_3 dopé au chrome trivalent ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)^{6,7}. La même année, *Sorokin et Stevenson* obtiennent une émission LASER grâce à un cristal de CaF_2 dopé à l'uranium trivalent⁸. En 1964, une émission LASER est obtenue en utilisant un monocristal de YAG dopé au néodyme ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$)⁹. Dès lors, les recherches sur les matériaux amplificateurs LASER n'ont cessé de se développer. Ces recherches ont permis de mettre en évidence différents types de matériaux utilisables comme milieu amplificateurs, notamment grâce à la rapide évolution des céramiques transparentes depuis la synthèse par *Ikesue et al* d'un échantillon de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ¹⁰ en 1995 présentant des performances similaires aux monocristaux déjà utilisés.

Ce travail de thèse fait partie du projet ANR HEMERALD (**H**igh **E**fficiency of **M**assive **E**mitting **ce**R**A**mic for the 1.7-2.7 μm **L**ASER win**D**ow) qui vise à s'intéresser aux lasers à l'état solide présentant une émission dans le domaine infrarouge. Ce domaine est constitué de trois fenêtres de longueurs d'onde :

- Proche infrarouge : 0.750 μm - 3 μm
- Moyen infrarouge : 3 μm - 30 μm
- Lointain infrarouge : 30 μm - 1000 μm

Parmi ces fenêtres, le moyen infrarouge nécessite une attention particulière. En effet, les sources LASER intenses entre 1.4 μm et 12 μm sont peu nombreuses et les puissances atteintes restent limitées.

Il existe deux méthodes pour obtenir une émission laser dans le moyen infrarouge : (i) utiliser un dispositif basé sur des composés optiquement non linéaires qui vont permettre la modulation et l'amplification de l'onde lumineuse émise par une source LASER et (ii) élaborer des milieux amplificateurs LASER dont l'émission s'étend au-delà du proche infrarouge. Cette seconde méthode peut être mise en œuvre grâce à l'utilisation d'ions dopants tels que des métaux de transition (Cr^{2+} ou Fe^{2+})¹¹ ou encore par le dopage de matériaux avec des terres rares. Plusieurs lanthanides peuvent être utilisés en fonction de la fenêtre optique dans laquelle l'émission est désirée. Par exemple, l'ion Yb^{3+} présente une émission aux alentours de 1 μm ¹²⁻¹⁴ rendant les céramiques dopées avec cet ion intéressantes comme sources laser tandis que d'autres ions tels que l'holmium trivalent¹⁴, le thulium trivalent¹⁵ ou l'erbium trivalent¹⁶ vont couvrir la fenêtre optique 1.5 μm – 2.7 μm .

Au-delà des ions dopants, la matrice, qu'elle soit un monocristal, un verre ou une céramique transparente, doit satisfaire des conditions spécifiques afin que le matériau puisse être utilisé comme milieu amplificateur laser. Ces conditions seront explicitées dans les sections suivantes.

1.2. Milieux amplificateurs

1.2.1. Monocristaux

Historiquement, les monocristaux ont été utilisés pour des applications optiques et notamment comme milieux amplificateurs LASER. En effet, ces derniers présentent des propriétés très intéressantes telles qu'une haute transparence ou encore une bonne stabilité thermique.

La synthèse de ces monocristaux repose principalement sur deux méthodes, (i) la méthode de Verneuil¹⁷ et (ii) la méthode de Czochralski¹⁸. La méthode de Verneuil, décrite en 1904, a été utilisée pour la production de rubis ou de saphir utilisant un procédé de croissance par fusion à la flamme et est toujours utilisée pour ces synthèses à l'heure actuelle. La méthode de Czochralski, quant à elle, a été décrite en 1916 lors d'une expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin à partir d'un bain fondu.

Tableau I.1. Liste des cristaux les plus utilisés dans les lasers à l'état solide.¹⁹

Cristal	Dopant	Plage d'émission
Al_2O_3	Cr^{3+}	0.6943 μm
Al_2O_3	Ti^{3+}	0.670 μm à 1.070 μm
BeAl_2O_4	Cr^{3+}	0.700 μm à 0.830 μm
LiSrAlF_6	Cr^{3+}	0.780 μm à 0.920 μm
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1.064 μm
LiYF_4	Nd^{3+}	1.047 μm
$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1.061 μm
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Yb^{3+}	1.030 μm
Mg_2SiO_4	Cr^{4+}	1.167 μm à 1.345 μm
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Tm^{3+}	1.870 μm à 2.160 μm

Les monocristaux constituent historiquement les matériaux utilisés pour des applications optiques telles que l'amplification LASER, et le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle reste le $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Il existe des centaines de cristaux pouvant donner lieu à une émission stimulée, néanmoins, tous n'ont pas atteint la maturité commerciale. Une liste non exhaustive des cristaux couramment utilisés est présentée dans le [tableau I.1](#).

Bien que les monocristaux soient les matériaux les plus adaptés pour des applications optiques telles que l'amplification LASER, toutes les compositions ne peuvent pas être élaborés sous cette forme en raison des températures trop importantes nécessaires pour la fusion de certaines compositions. Il est alors intéressant de chercher des matériaux complémentaires aux monocristaux permettant d'élargir encore le panel de longueurs d'onde, de puissance et d'applications possibles des lasers solides.

1.2.2. Céramiques polycristallines transparentes

Afin d'aider le lecteur dans la compréhension de cette section, il est nécessaire d'introduire certains facteurs influençant la transparence ou l'opacité d'un échantillon céramique ou d'un matériau de manière plus générale. Un matériau transparent est un matériau qui ne montre pas (ou de façon limitée) d'absorption, de diffusion ou de réfraction de la lumière incidente dans un domaine de longueurs d'onde donné. En l'absence de ces facteurs, la transparence d'un matériau est définie comme sa capacité à transmettre la lumière dans une certaine gamme spectrale, continue ou discontinue. Cette fenêtre de transmission de la lumière est subordonnée à plusieurs conditions. Tout d'abord, avant toute considération microstructurale, le domaine de transparence d'un matériau dans une fenêtre de longueurs d'onde donnée est régi par deux facteurs : (i) la bande interdite pour la limite inférieure et (ii) la coupure multiphonons qui constitue la limite supérieure. La *bande interdite optique* ou énergie de coupure impose qu'aux courtes longueurs d'onde, un photon doit avoir une énergie inférieure à l'énergie nécessaire pour faire passer les électrons de la bande de valence du matériau à sa bande de conduction²⁰. La relation de Planck-Einstein stipule que l'énergie d'un photon est proportionnelle à la fréquence et à la constante de Planck selon la formule : $E = \frac{hc}{\lambda}$ avec h la constante de Planck égale à $6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$, c la célérité de l'onde lumineuse égale à $299\,792\,458 \text{ m}.\text{s}^{-1}$ et λ la longueur d'onde. Grâce à cette relation, on en déduit qu'un matériau est transparent dans le visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) lorsque la bande de valence et la bande de conduction de celui-ci sont séparées d'au moins 3.1 eV.

La seconde condition concerne les hautes longueurs d'onde et correspond à l'absorption multiphonons par les liaisons chimiques du matériau²¹. Une liaison chimique absorbe une longueur d'onde selon la formule suivante :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

avec :

λ : la longueur d'onde d'absorption de la liaison chimique

c : la célérité de la lumière

μ : la masse réduite des atomes impliqués dans la liaison chimique

k : une constante de force de liaison

La frontière d'absorption multiphonons (ou coupure multiphonons) est donc d'autant plus déplacée vers les hautes longueurs d'ondes que les atomes qui constituent la liaison sont lourds. Ainsi, les familles de verres telles que les chalcogénures vont présenter une transparence jusque dans le moyen infrarouge grâce à leur masse molaire (le tellure a une masse molaire de 128 g.mol^{-1}) tandis que les oxyfluorures présenteront une transparence limitée au proche infrarouge. L'absorption multiphonons de quelques matériaux est présentée [figure I.1](#).

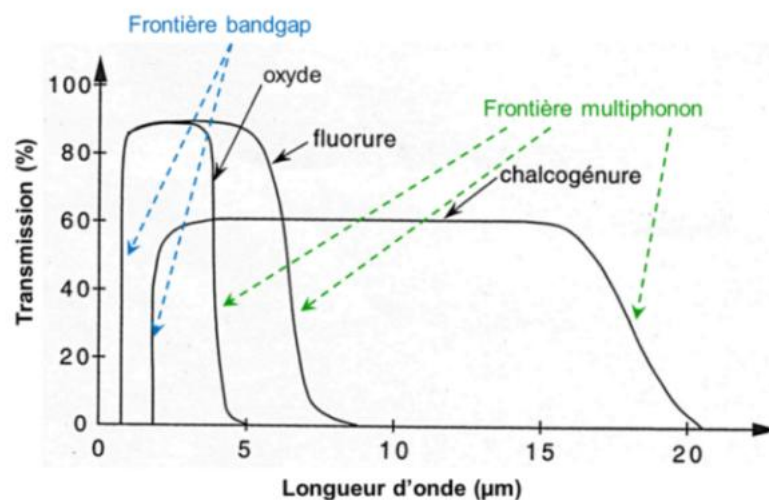


Figure I.1. Bande d'absorption multiphonons de quelques familles de verre. D'après Marina Boyer²²

Les facteurs discutés précédemment sont inhérents à la composition du matériau, ce qui explique la nécessité de choisir avec soin les atomes constituant l'échantillon à préparer. Outre ces facteurs, dans le cas des céramiques polycristallines, il existe des considérations microstructurales liées à l'échantillon qui peuvent expliquer ou non la transparence du matériau.

Comme le montre la [figure 1.2](#), une céramique est composée de cristallites micrométriques orientés de manière aléatoire. Cette microstructure conduit à de nombreux défauts qui constituent autant de centres de diffusion, d'absorption ou de réfraction de la lumière pouvant nuire à la transparence de celui-ci, voire l'annihiler.

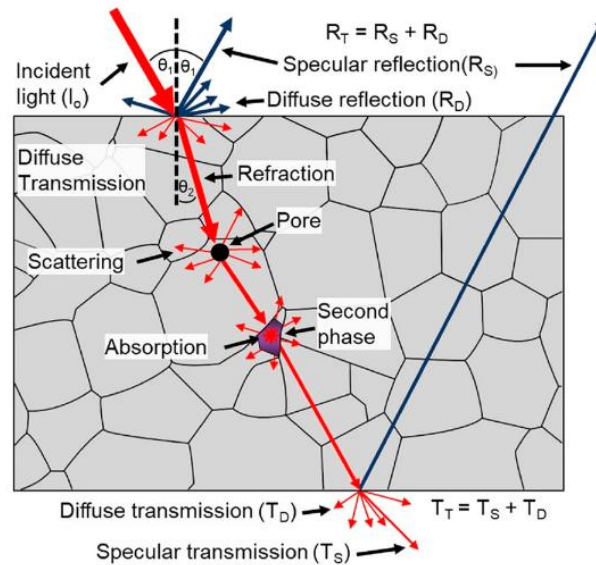


Figure 1.2. Schéma des centres de diffusion de la lumière lorsqu'elle traverse une céramique polycristalline. D'après B. Bettes et al²³

Comme le montre la figure, les causes possibles de diffusion au sein d'une céramique polycristalline sont multiples. Lorsque la lumière traverse le matériau, elle peut tout d'abord être diffusée à cause d'un changement d'indice de réfraction (changement de milieu ou état de surface non uniforme) ou de la présence d'une porosité intra ou inter-granulaire. Une phase secondaire peut également être rencontrée par la lumière, conduisant à la diffusion ou à l'absorption de celle-ci. Enfin, les joints de grain peuvent également jouer un rôle et diffuser la lumière. La présence de plusieurs de ces centres de diffusion peut être évitée par l'optimisation de la synthèse. Par exemple, l'utilisation de précurseurs de très grande pureté ou encore l'optimisation du taux de dopant²⁴ peut prévenir l'apparition d'une phase secondaire. De plus, l'état de surface de la céramique peut être amélioré après la mise en forme de l'échantillon grâce à une étape de polissage afin d'éliminer d'éventuelles rugosités ou rayures pouvant altérer la transparence. Néanmoins, d'autres paramètres tels que la présence de porosités ou la taille des joints de grain ne peuvent pas être contrôlés en amont de l'élaboration et nécessitent donc une optimisation du procédé de fabrication. Il est important de noter que la structure cristalline du matériau joue également un rôle prépondérant pour la transparence de celui-ci afin d'éviter les phénomènes de biréfringence. Un matériau présentant une structure cubique est idéal pour la synthèse de céramiques transparentes grâce à sa haute symétrie, c'est pourquoi, bien qu'il existe des

exceptions^{25,26}, cette structure est adoptée par la majorité des céramiques présentant une transparence.

La première céramique transparente a été décrite en 1959 par *R.L. Coble*, il s'agissait alors d'une alumine transparente²⁷. Il faudra attendre 1964 pour que la première émission laser soit obtenue par *Hatch et al* avec une céramique polycristalline de $\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$ par frittage sous pression à chaud.²⁸ Bien que des émissions LASER aient pu être obtenues au moyen de ces céramiques transparentes, leur efficacité étaient relativement faibles. C'est en 1995 que la recherche dans ce domaine prend un tournant avec la synthèse de céramiques transparentes de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ par *Ikesue et al*¹⁰.

1.3. Synthèse de céramiques polycristallines

1.3.1. Par frittage

L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes par frittage repose sur des traitements thermiques des poudres sous hautes pressions. En effet, l'énergie thermique couplée à la forte pression subie par l'échantillon conduit à une forte densification du matériau pouvant permettre d'éviter les porosités qui, au-delà de 0.1 %, peuvent empêcher la transparence de la céramique²⁹. Ces procédés de frittage sont par exemple utilisés pour la synthèse de composés tels que des spinelles MgAl_2O_4 ³⁰, Al_2O_3 ³¹, MgO ³² ou encore des grenats $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG).³³

Il existe de nombreuses techniques de frittage pouvant conduire à la synthèse de céramiques polycristallines transparentes. Deux exemples de frittage sont donnés dans les paragraphes suivants.

Le frittage HIP (pour Hot Isostatic Pressing)³⁴ consiste à fritter la céramique à haute température en la maintenant sous une pression isostatique appliquée sur tout le volume de l'échantillon. Un exemple de céramiques transparentes de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ synthétisées par frittage HIP est donné en [figure I.3](#).

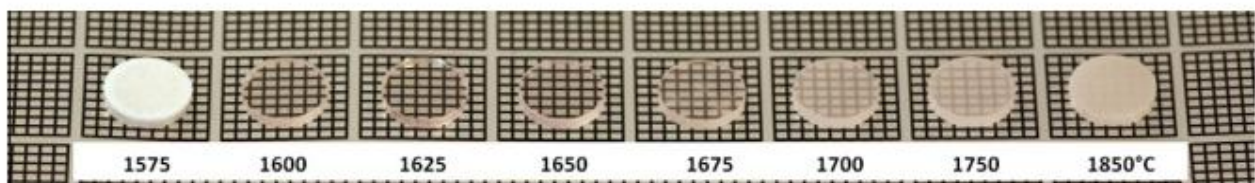


Figure I.3. (Haut) Céramiques transparentes de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ synthétisées par frittage HIP.³⁵

Le frittage SPS (pour Spark Plasma Sintering)³⁶ est réalisé sous l'effet d'une pression uniaxiale au moyen de matrices en graphite le plus couramment, bien que d'autres types de matériaux puissent être utilisés³⁷. La synthèse est assurée par l'application d'un courant à travers le moule induisant un chauffage par effet Joule. Ce type de frittage présente l'avantage d'atteindre une très bonne densification de la céramique, mais des problèmes de diffusion du graphite sont souvent rencontrés, pouvant induire entre autres une détérioration des propriétés diélectrique ou de la transparence des

céramiques.³⁸ En outre, le SPS favorise un milieu très réducteur et il est nécessaire de ré-oxyder les pastilles après le traitement thermique. La [figure I.4](#) présente un exemple de céramique transparente de Nd³⁺:YAG élaborée au moyen d'un frittage par SPS.



Figure I.4. Céramique transparente de Nd :YAG. D'après D.U. Kosyanov³⁹

Bien que les techniques de frittage soient désormais très performantes, des porosités résiduelles ainsi que des phases secondaires cristallisant au niveau des joints de grain peuvent réduire voire empêcher la transparence des céramiques. Ces difficultés liées à la transparence des matériaux entraînent un grand nombre de rebus à l'échelle industrielle rendant les coûts de fabrication élevés⁴⁰. Il est donc nécessaire de rechercher des méthodes de synthèse innovantes pouvant pallier ces problèmes.

1.3.2. Par cristallisation complète et congruente d'un verre massif

Outre les méthodes de frittage discutées précédemment, des méthodes originales peuvent être utilisées pour synthétiser des céramiques transparentes en utilisant par exemple un verre comme précurseur à la synthèse.⁴¹ Ainsi, la synthèse peut être effectuée en s'inspirant de la méthode d'élaboration des vitrocéramiques pour laquelle un échantillon amorphe subit une recristallisation complète.^{42,43} Grâce à cette méthode de synthèse, des céramiques transparentes ont pu être obtenues pour plusieurs compositions telles que les céramiques cubiques $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ⁴⁴, les mellilites de composition $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ ($0 < x < 1$)⁴⁵ ou encore les tellurites $\text{Bi}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{Te}_{2.4}\text{O}_8$ ⁴⁶. Deux autres exemples sont développés dans la suite du manuscrit. Cette méthode de synthèse permet d'accéder à des compositions originales en utilisant un état hors-équilibre de la matière (un verre) auquel une énergie (thermique par exemple) peut être appliquée pour obtenir un produit non thermodynamiquement stable. La [figure I.5](#) présente le schéma des conditions stable, instable et métastable d'un système.

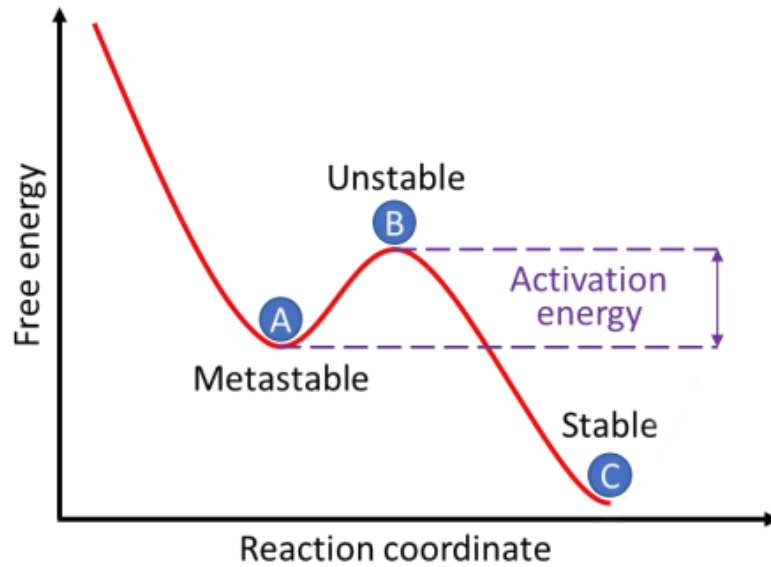


Figure 1.5 : Schéma de l'énergie libre d'un système pour comparaison entre son état stable, instable et métastable. Le produit A correspond à un minimum local d'énergie et le produit C correspond au minimum global d'énergie libre. D'après H. Bazzouai⁴⁷

1.3.2.1. Cas du $BaAl_4O_7$

Grâce à la méthode de synthèse par recristallisation d'un précurseur activé tel qu'un verre, une faible énergie va permettre de recristalliser le matériau. En fonction du système étudié, cette recristallisation pourra mener à des compositions métastables telles que présentées dans les exemples suivants. C'est avec cette méthode, qu'en 2012, M. Allix et al ont pu synthétiser deux polymorphes de $BaAl_4O_7$ sous forme de céramiques transparentes par cristallisation complète d'un verre massif de même composition comme le montre la [figure 1.6](#).

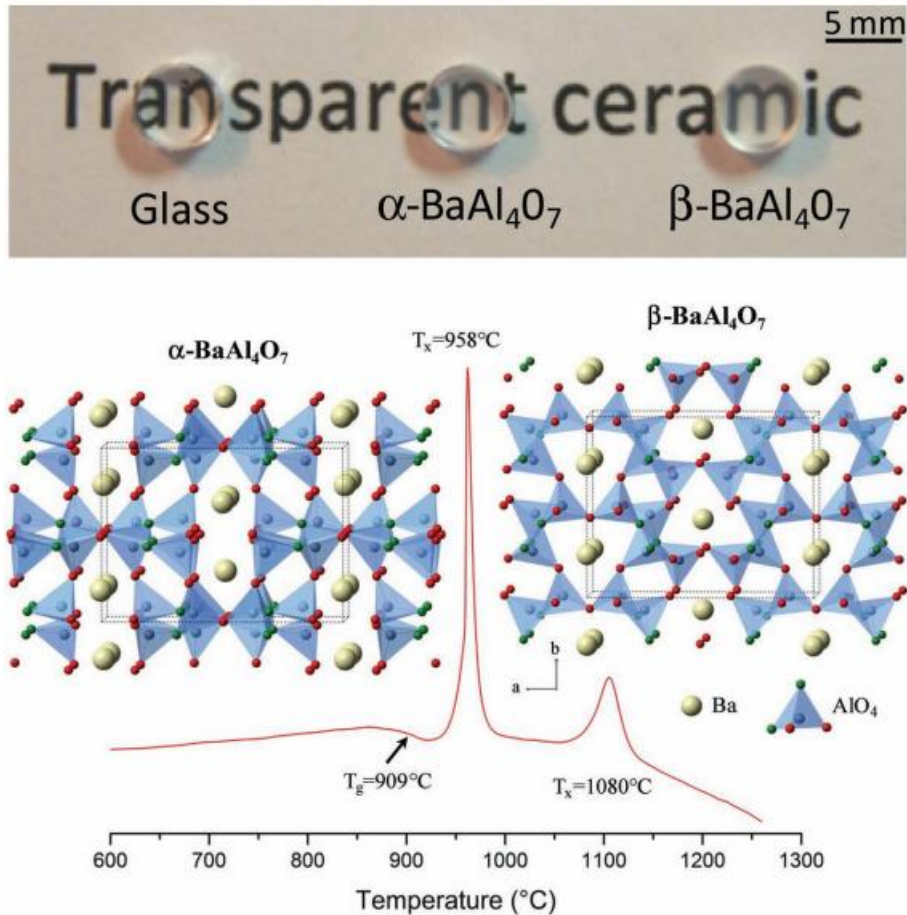


Figure I.6. En haut, verre parent de la composition $BaAl_4O_7$, polymorphes α et β - $BaAl_4O_7$ sous forme de céramiques transparentes. En bas, analyse thermique du verre obtenu et structure cristalline des deux polymorphes. D'après M. Allix et al⁴⁸

Ces échantillons ont été synthétisés grâce à la cristallisation complète et congruente d'un précurseur amorphe. Ce dernier, un verre d'aluminate $BaAl_4O_7$, a été obtenu grâce à un système de lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser CO_2 . Grâce à cette méthode, des compositions hors-équilibre peuvent être synthétisées grâce aux hautes températures atteintes et à des vitesses de refroidissement plus importantes que dans le cas d'une trempe classique. Lors de l'élaboration du précurseur vitreux, l'échantillon de composition $33.3BaO - 66.7Al_2O_3$ est chauffé jusqu'à la fusion et est ensuite refroidi très rapidement (plusieurs centaines de degrés par seconde⁴⁹) afin de figer la structure du liquide. Dans la définition de E.D. Zanotto et J.C. Mauro⁵⁰, le verre a la même structure que celle du liquide surfondu dont il provient, expliquant le choix de la composition de départ.

Les analyses thermiques effectuées sur le matériau montrent deux pics exothermiques correspondant aux deux polymorphes α - $BaAl_4O_7$ et β - $BaAl_4O_7$ à 958 °C et 1080 °C respectivement.

Malgré la structure orthorhombique des polymorphes de $BaAl_4O_7$, les échantillons conservent une bonne transparence dans le visible grâce à une biréfringence limitée.

Ces synthèses ont mené pour la toute première fois à l'obtention des phases hors-équilibre de BaAl_4O_7 . Ces composés se décomposent à 1300 °C, ce qui rend impossible leur synthèse par les voies classiques d'élaboration de céramiques.

1.3.2.1. Cas du composite YAG- Al_2O_3

Les grenats d'yttrium aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) constituent un matériau de choix pour les applications optiques telles que les lasers à l'état solide⁵¹ ou les scintillateurs⁵². Bien que ces grenats soient souvent utilisés sous forme de monocristaux, un intérêt majeur est désormais apporté aux céramiques polycristallines transparentes de YAG^{10, 53}. Ces céramiques sont classiquement synthétisées par frittage sous haute température et forte pression afin d'obtenir un échantillon complètement densifié rendant difficile la production à l'échelle industrielle. En 2018, X. Ma *et al* ont reporté pour la première fois la synthèse d'une céramique transparente biphasique de YAG- Al_2O_3 par nano-cristallisation d'un précurseur amorphe⁵⁴. La transmittance de la céramique obtenue ainsi qu'une photographie de celle-ci sont présentées [figure I.7](#).

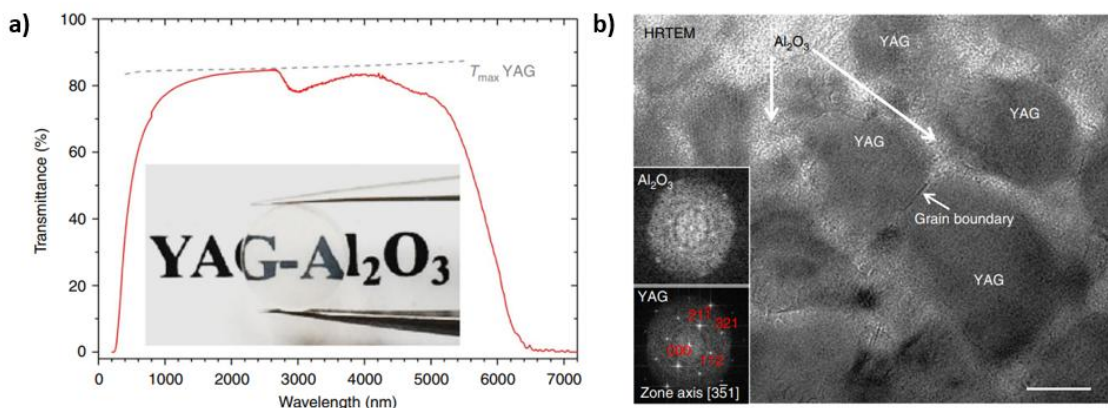


Figure I.7 : a) Transmittance de la céramique composite de YAG- Al_2O_3 synthétisée par nanocristallisation d'un précurseur amorphe. L'encart présente une photographie de la céramique transparente. b) Micrographie TEM haute résolution montrant la présence des deux phases cristallines Al_2O_3 et YAG. Les encarts présentent les clichés de diffraction obtenus par transformée de Fourier. D'après X. Ma⁵⁴

Ce composite YAG- Al_2O_3 est obtenu en deux étapes. Tout d'abord, un précurseur vitreux de composition 74 mol% Al_2O_3 –26 mol% Y_2O_3 est élaboré en utilisant un système de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage laser CO_2 en effectuant une trempe rapide du liquide fondu à environ 2000 °C en coupant les lasers. Ce verre parent est ensuite recristallisé conduisant à une céramique composite de YAG- Al_2O_3 présentant une microstructure complètement dense composée de 77 % massiques de nanocristaux de YAG et de 23 % massiques de nanocristaux d' Al_2O_3 . Les expériences de transmittance montrent que ce composite présente une transparence à partir du

visible jusque dans le moyen infrarouge ($>5\mu\text{m}$). Des analyses des propriétés mécaniques du matériau ont montré une dureté supérieure à celle d'un monocristal ou d'une céramique polycristalline transparente de YAG grâce à la microstructure particulière nanostructurée. De plus, lorsqu'il est dopé avec du Ce^{3+} , le composite $\text{YAG-Al}_2\text{O}_3$ présente une efficacité quantique de 87.5% comparable avec celle d'une poudre commerciale de $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$. La simplicité de fabrication de ce matériau combinée avec ses propriétés comparables aux matériaux commerciaux ouvrent la voie à de nombreuses applications optiques et font de la synthèse par cristallisation d'un précurseur amorphe une technique prometteuse pour la découverte d'autres matériaux présentant des propriétés similaires aux matériaux commerciaux avec toutefois l'avantage d'être plus faciles à élaborer.

Au-delà des synthèses par cristallisation complète et congruente du verre massif, le système de lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser CO_2 peut être utilisé afin d'obtenir des céramiques transparentes en une étape.

1.3.3. Cristallisation directe à partir du liquide surfondu

Dans le cadre de l'élaboration par cristallisation directe du liquide surfondu, l'échantillon est porté à sa température de fusion puis refroidi très rapidement comme dans le cadre de la synthèse du verre. Néanmoins, l'échantillon cristallise après être resté liquide quelques instants en dessous du point de liquidus sur le diagramme de phase (surfusion) comme le montre la [figure 1.8](#).

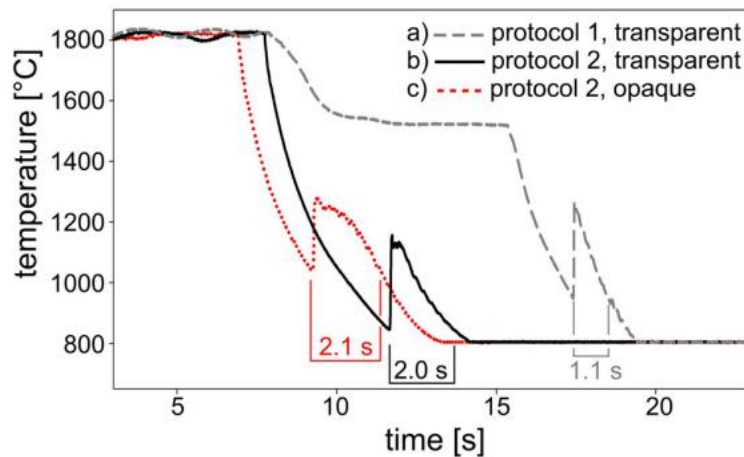


Figure 1.8 : Températures enregistrées lors de la trempe des billes de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$. L'évènement exothermique symbolisé par une remontée abrupte de la courbe de refroidissement correspond à la cristallisation du liquide surfondu. D'après W. Wisniewski⁵⁵

Cet aspect de la synthèse mène à des compositions hors-équilibre et donc potentiellement à de nouvelles phases cristallines métastables. De plus, cette méthode d'élaboration peut avoir un impact sur la microstructure de l'échantillon synthétisé. En effet, des échantillons présentant des domaines millimétriques presque monocristallins ont pu être élaborés⁵⁵. La [figure I.9.a](#) présente une image de microscopie optique en champ sombre d'une section polie d'un échantillon de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$.

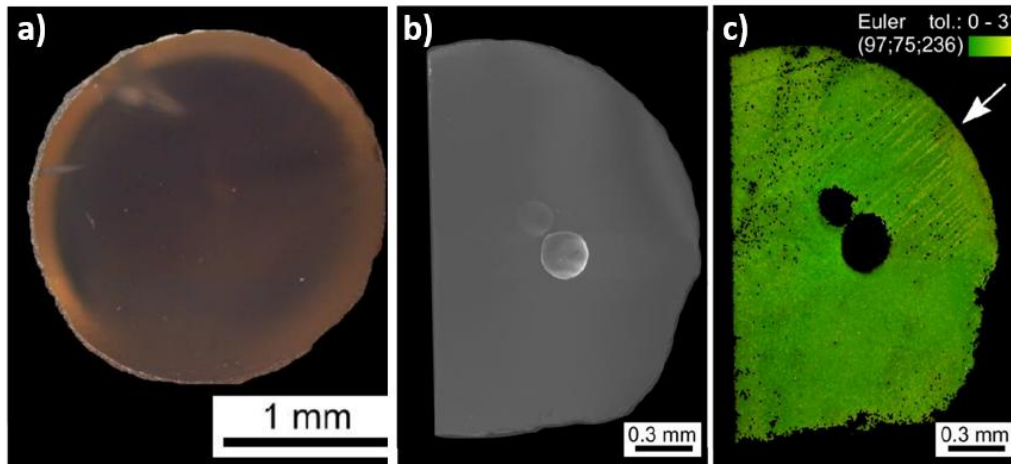


Figure I.9. a) Image de microscopie optique à champ sombre d'une section polie de bille de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$. b) Image de microscopie électronique à balayage d'une bille de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$ comportant une porosité. c) Superposition d'une cartographie de contraste de bande et d'une cartographie d'orientation d'une section polie d'un échantillon de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$.

Les auteurs ont montré que les échantillons de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$, selon le protocole mis en place pour la synthèse, pouvaient conduire à des billes soit transparentes à l'œil nu, soit opaques. Les échantillons ont été analysés en EDS afin de déterminer l'impact de la volatilisation de l'oxyde de gallium sur l'échantillon final. En effet, dans une étude précédente sur ces compositions, *J. Fan et al*⁵⁶ ont mis en évidence une composition de départ $39\text{La}_2\text{O}_3 - 61\text{Ga}_2\text{O}_3$ afin d'obtenir la composition $40\text{La}_2\text{O}_3 - 60\text{Ga}_2\text{O}_3$ désirée après volatilisation de l'oxyde de gallium. Dans l'étude de *W. Wisniewski et al*, si du gallium résiduel était présent, un nouveau chauffage pouvait être réalisée afin d'obtenir la composition désirée. Dans le cas contraire, si trop de gallium était évaporé, l'échantillon présentait une phase LaGaO_3 conduisant à un échantillon opaque. Les échantillons transparents ont été analysés par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) au moyen d'un microscope électronique à balayage. La [figure I.9.a](#) présente l'image de la section polie de la bille transparente et la [figure I.9.c](#) présente la superposition d'une cartographie de contraste de bande et d'une cartographie d'orientation obtenus par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pour cette même bille.

L'image en microscopie électronique à balayage montre la présence de deux pores au sein de l'échantillon sur une surface de 7 mm^2 . Les analyses EBSD présentées [figure I.9.c](#) sur la même surface montrent qu'il existe une forte texture de l'échantillon avec des domaines désorientés de seulement 3° les uns par rapport aux autres. Ce résultat indique que la cristallisation pourrait intervenir à partir

d'un seul foyer de nucléation menant ainsi à un domaine monocristallin. Afin de vérifier cette information, des analyses en résonance magnétique nucléaire en mode statique ont été réalisées sur le même échantillon. Ces analyses ont révélé que, malgré la présence de plus d'une orientation, les spectres obtenus ne correspondaient pas à ceux d'un échantillon polycristallin, confirmant ainsi le faible nombre de domaines (de l'ordre d'une dizaine) présents au sein de cet échantillon. Il est important de noter que le composé $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$ est métastable et se décompose à 830 °C, ainsi, sa synthèse par des voies classiques lors desquelles une température d'au minimum 1400 °C est appliquée typiquement pour le frittage^{57,58}, est inenvisageable.

Bien que cet exemple soit pour le moment unique dans la littérature, ces résultats montrent qu'une microstructure composée de quelques domaines très faiblement désorientés peut être obtenue en utilisant la lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . Cette microstructure particulière permettrait de synthétiser très rapidement des céramiques ayant une transparence similaire à celle de monocristaux voire de synthétiser des monocristaux de taille millimétrique en quelques secondes. Cet aspect de la cristallisation directe à partir du liquide surfondu par ADL sera notamment discuté dans le chapitre 4 au sein duquel des échantillons présentant ce type de microstructure monocristalline sont présentés. Il est à noter que malgré la faible taille des objets au vu de l'application visée dans le cadre de ce projet, il est néanmoins intéressant de sonder de nouveaux systèmes afin de découvrir de nouvelles compositions.

1.4. Fonctionnalisation optique des céramiques transparentes : dopage à l'holmium

Comme évoqué au début de ce chapitre, une émission LASER dans le proche/moyen infrarouge peut être obtenue grâce à un milieu amplificateur constitué d'un matériau dopé par un ion optiquement actif. Nous nous sommes concentrés pour ce travail de thèse sur le dopage à l'holmium trivalent Ho^{3+} qui possède une transition $^5\text{I}_7 - ^5\text{I}_8$ aux alentours de 2 μm comme le montre la [figure I.10](#).

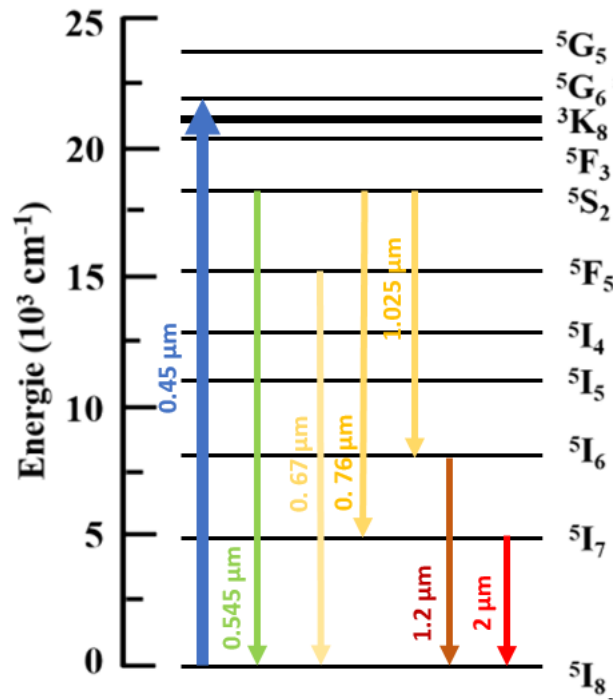


Figure I.10 : Diagramme d'énergie de l'holmium trivalent. D'après S. Guenné-Girard⁵⁹

Cette transition à 2 μm est étudiée au sein de différentes matrices depuis quelques décennies^{60–64} en raison des possibles applications médicales ou de télédétection par exemple.

Récemment, un nouveau type de matrice a fait l'objet d'un intérêt croissant avec la synthèse de céramiques transparentes de niobates de terres rares telles que Y_3NbO_7 ou Lu_3NbO_7 ^{66,67}. Ces compositions de type A_3BO_7 ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (avec A = lanthanide, B = métal de transition) possèdent généralement des indices de réfraction élevés comme c'est le cas pour Gd_3TaO_7 par exemple avec un indice de réfraction égal à 2⁶⁸. Les composés A_3BO_7 cristallisent dans la majorité des cas dans une structure cubique pyrochlore ou une structure cubique de type fluorine lacunaire⁶⁹ ce qui les rend particulièrement intéressants dans le cadre du développement de céramiques transparentes. La [figure I.11](#) montre la structure pyrochlore idéale des composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ou A_3BO_7 ainsi que les structures dont elle dérive.

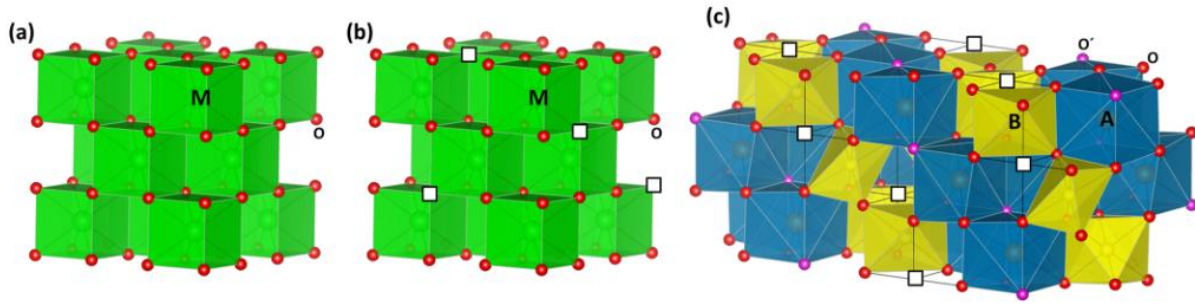


Figure I.11 : Représentations schématiques de a) structure fluorine « idéale » de formule MO_2 dans laquelle les cations et les anions occupent chacun un site, b) structure fluorine « lacunaire » dans laquelle une lacune d'oxygène positionnée aléatoirement existe et c) structure pyrochlore « idéale » dans laquelle deux sites existent pour les cations A et B, respectivement. Les cations A et B sont ordonnés et les lacunes d'oxygène sont localisées dans la sphère de coordination du cation B. D'après A.F. Fuentes et al.⁷⁰

La structure fluorine idéale cristallise dans la structure $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace n°225) et est composée de deux sites occupés par le cation métallique et l'oxygène, respectivement. Le cation occupe le site $4a$ et l'anion occupe le site $8c$, formant un réseau de cubes MO_8 sans lacunes au sein du sous-réseau anionique. Dans le cas de la structure fluorine lacunaire, une lacune d'oxygène est positionnée de manière aléatoire autour des cations rendant le site $8c$ occupé à 7/8 de sa capacité.

La structure pyrochlore idéale cristallise quant à elle dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n°227) et constitue une surstructure $2a_f \times 2a_f \times 2a_f$ de la fluorine. Les cations et les anions occupent respectivement deux sites chacun au sein de la maille.

En 2021, Y.Ye et al ont publié la première synthèse de céramiques transparentes de $Y_2Zr_2O_7$ dopées à l'holmium trivalent⁷¹ par pressage isostatique à froid suivi d'un frittage sous vide. La transmittance des échantillons est présentée figure I.12.

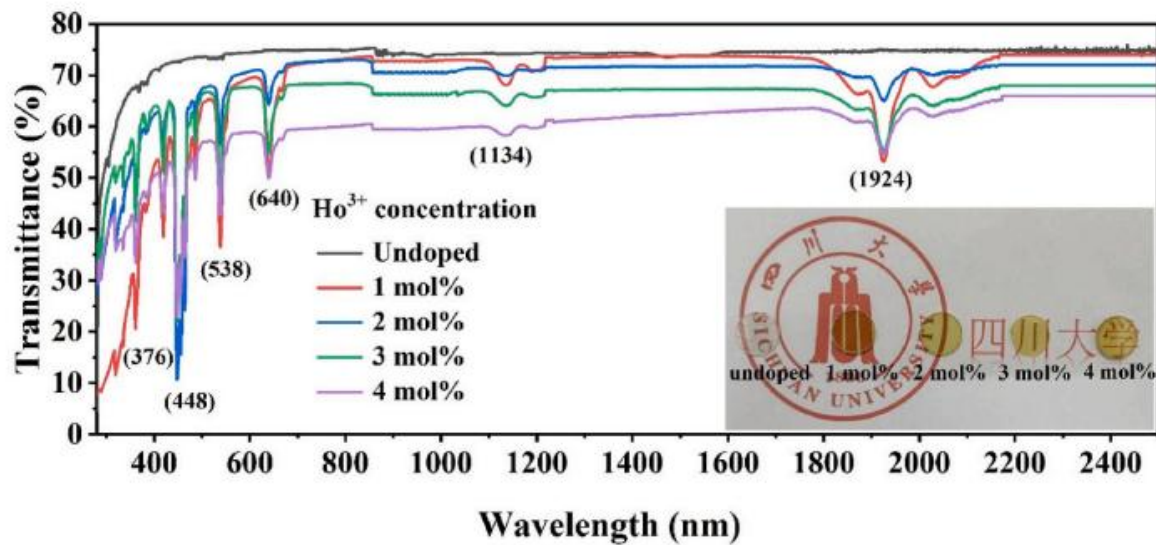


Figure I.12. Transmittance des céramiques transparentes de $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour différentes concentrations de dopage à l' Ho^{3+} . L'encart présente une photographie des céramiques transparentes dopées avec différents pourcentages molaires d'holmium trivalent. D'après Y.Ye et al.⁷¹

Les échantillons présentent tous une transparence dans le domaine visible allant jusqu'à 72 % de transmittance pour l'échantillon non dopé. La transmittance atteint jusqu'à 75 % pour l'échantillon non dopés dans le moyen infrarouge.

En 2023, une céramique transparente de $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ a été synthétisée par L. Cornet et al par pressage isostatique à chaud (HIP) d'une poudre obtenue par co-précipitation. Une photographie des céramiques obtenues est présentée figure I.13.

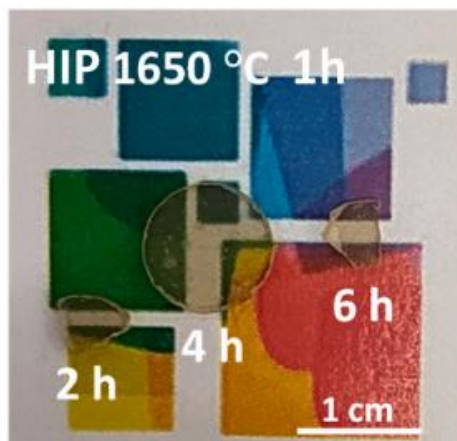


Figure I.13. Photographies de céramiques transparentes de $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ pour différents temps de pressage isostatique à chaud (1650 °C). D'après L. Cornet et al.⁷²

Ces céramiques transparentes présentent une transparence jusque dans le proche infrarouge (6 μm) bien que des porosités résiduelles soient visibles au sein des échantillons. Des analyses de photoluminescence de l'ion Ho^{3+} ont montré qu'il existe au sein de ce matériau une émission à 2 μm

avec un temps de décroissance du même ordre de grandeur que celui du $\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$ dans les mêmes conditions de dopage⁷³.

Ces travaux mettent également en lumière l'intérêt de la méthode de synthèse par HIP de cette phase au regard de travaux antérieurs publiés par la même équipe sur la phase Y_3NbO_7 élaboré par frittage SPS et ne conduisant pas à l'obtention d'une céramique transparente.⁷⁴

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, un état de l'art concernant les lasers à l'état solide et, plus précisément, les matériaux amplificateurs laser a été effectué. Les besoins croissants de lasers de plus en plus performants conduisent à la recherche de nouveaux matériaux plus faciles à synthétiser, plus performants et plus écoresponsables. Parmi ces matériaux, les milieux amplificateurs LASER constituent un vaste domaine de recherche depuis l'élaboration du premier laser en 1960 grâce à un monocristal d'alumine dopé au chrome trivalent. A la fin du XX^{ème} siècle, la découverte des céramiques polycristallines transparentes a marqué un véritable tournant, offrant des matériaux complémentaires aux monocristaux afin d'atteindre des performances toujours plus intéressantes.

Plusieurs voies de synthèses de céramiques transparentes ont été décrites dans ce chapitre, montrant la vaste étendue des optimisations envisageables lors de la fabrication de ce type de matériaux. De plus, deux voies de synthèse reposant sur un système de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage laser CO_2 ont été décrites afin de démontrer l'apport de cette méthode d'élaboration à la découverte de nouveaux matériaux transparents hors-équilibre ne pouvant être synthétisés dans des conditions d'élaboration classiques. La voie de synthèse par cristallisation directe du liquide surfondu ouvre notamment la voie à des synthèses de matériaux dans lesquels peut être induit du désordre. En effet, lors de la synthèse, le refroidissement rapide pourrait permettre de prévenir les mises en ordre au sein du composé et ainsi d'obtenir des structures cubiques par exemple, hautement recherchées dans le domaine des céramiques transparentes. Le second aspect de cette méthode d'élaboration est la possibilité d'obtenir des matériaux possédant une microstructure composée de plusieurs larges domaines monocristallins. Ainsi, la perspective de synthétiser des monocristaux grâce à la lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 est envisageable moyennant une optimisation minutieuse des synthèses. Cette méthode pourrait notamment être appliquée sur des composés présentant d'ores et déjà une structure cubique tels que les pyrochlores de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ou A_3BO_7 afin de synthétiser des nouvelles céramiques transparentes ou des monocristaux.

Enfin, au travers de deux exemples récents, il a été montré que les compositions de type A_3BO_7 ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (avec A = lanthanide, B = métal de transition) constituent une voie prometteuse vers l'obtention

de céramiques polycristallines transparentes pouvant être dopées par des ions optiquement actifs tels que l'holmium pour une émission laser dans le proche infrarouge.

Références bibliographiques

- (1) Martukanitz, R. P. A Critical Review of Laser Beam Welding; Schriempf, J. T., Ed.; San Jose, CA, 2005; pp 11–24. <https://doi.org/10.1117/12.601655>.
- (2) Peng, Q.; Juzeniene, A.; Chen, J.; Svaasand, L. O.; Warloe, T.; Giercksky, K.-E.; Moan, J. Lasers in Medicine. *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71* (5), 056701. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/5/056701>.
- (3) Pech, M.; Wieners, G.; Freund, T.; Dudeck, O.; Fischbach, F.; Rieke, J.; Seemann, M. D. MR-GUIDED INTERSTITIAL LASER THERMOTHERAPY OF COLORECTAL LIVER METASTASES: EFFICIENCY, SAFETY AND PATIENT SURVIVAL. *Eur. J. Med. Res.* **2007**.
- (4) Hair Removal Using an Nd: YAG Laser System. - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect-com.inc.bib.cnrs.fr/science/article/pii/S0733863505700966> (accessed 2024-11-07).
- (5) Dudzik, G.; Krzempek, K.; Abramski, K.; Wysocki, G. Solid-State Laser Intra-Cavity Photothermal Gas Sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *328*, 129072. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129072>.
- (6) Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **1960**, *187* (4736), 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- (7) Maiman, T. H. Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *4* (11), 564–566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.564>.
- (8) Sorokin, P. P.; Stevenson, M. J. Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5* (12), 557–559. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.557>.
- (9) Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; Van Uitert, L. G. LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4* (10), 182–184. <https://doi.org/10.1063/1.1753928>.
- (10) 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. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x>.
- (11) *Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors* - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect-com.inc.bib.cnrs.fr/science/article/pii/S0022231311005382> (accessed 2024-11-12).
- (12) Aubry, P.; Bensalah, A.; Gredin, P.; Patriarche, G.; Vivien, D.; Mortier, M. Synthesis and Optical Characterizations of Yb-Doped CaF₂ Ceramics. *Opt. Mater.* **2009**, *31* (5), 750–753. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.022>.
- (13) Lyberis, A.; Stevenson, A. J.; Suganuma, A.; Ricaud, S.; Druon, F.; Herbst, F.; Vivien, D.; Gredin, P.; Mortier, M. Effect of Yb³⁺ Concentration on Optical Properties of Yb:CaF₂ Transparent Ceramics. *Opt. Mater.* **2012**, *34* (6), 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.036>.
- (14) Zhao, T.; Chen, H.; Shen, D.; Wang, Y.; Yang, X.; Zhang, J.; Yang, H.; Tang, D. Effects of Ho³⁺-Doping Concentration on the Performances of Resonantly Pumped Ho:YAG Ceramic Lasers. *Opt. Mater.* **2013**, *35* (4), 712–714. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.015>.
- (15) Gheorghe, C.; Lupei, A.; Lupei, V.; Ikesue, A.; Enculescu, M. Intensity Parameters of Tm³⁺ Doped Sc₂O₃ Transparent Ceramic Laser Material. *Opt. Mater.* **2011**, *33* (3), 501–505. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.032>.
- (16) Sanamyan, T.; Simmons, J.; Dubinskii, M. Er³⁺-Doped Y₂O₃ Ceramic Laser at ~ 2.7 Mm with Direct Diode Pumping of the Upper Laser Level. *Laser Phys. Lett.* **2010**, *7* (3), 206. <https://doi.org/10.1002/lapl.200910132>.
- (17) Verneuil, A. Memoiro on the Artificial Reproduction of Ruby by Fusion. *Ann. Chim. Phys.* **1904**, *3*, 20–48.

- (18) Czochralski, J. A New Method of Measuring the Speed of Crystallization in Metals. *Z. Phys. Chem.-STOCHIOMETRIE VERWANDTSCHAFTSLEHRE* **1917**, 92 (2), 219–221.
- (19) BOULON Georges. Sources lasers à l'état solide. Fondements. *Tech. Ing. Opt. Photonique* **2016**, base documentaire : TIP520WEB (ref. article : af3275). <https://doi.org/10.51257/a-v2-af3275>.
- (20) Duffy, J. A. Ultraviolet Transparency of Glass: A Chemical Approach in Terms of Band Theory, Polarizability and Electronegativity. *Phys. Chem. Glas.* **2001**, 42 (3), 151–157.
- (21) Thomas, M. E.; Joseph, R. I.; Tropf, W. J. Infrared Transmission Properties of Sapphire, Spinel, Yttria, and ALON as a Function of Temperature and Frequency. *Appl. Opt.* **1988**, 27 (2), 239–245. <https://doi.org/10.1364/AO.27.000239>.
- (22) Boyer, M. Synthèse de Nouvelles Céramiques Polycristallines Transparentes Par Cristallisation Complète Du Verre, 2016. <http://www.theses.fr/2016ORLE2024/document>.
- (23) Bettes, B.; Xie, Y. Synthesis and Processing of Transparent Polycrystalline Doped Yttrium Aluminum Garnet: A Review. *Mater. Res. Lett.* **2023**, 11 (1), 1–20. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2109441>.
- (24) Vorona, I.; Balabanov, A.; Dobrotvorska, M.; Yavetskiy, R.; Kryzhanovska, O.; Kravchenko, L.; Parkhomenko, S.; Mateychenko, P.; Baumer, V.; Matolínová, I. Effect of MgO Doping on the Structure and Optical Properties of YAG Transparent Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, 40 (3), 861–866. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.048>.
- (25) Castaing, V.; Monteiro, C.; Sontakke, A. D.; Asami, K.; Xu, J.; Fernández-Carrión, A. J.; Brik, M. G.; Tanabe, S.; Allix, M.; Viana, B. Hexagonal $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4\cdot\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Transparent Ceramics with Tuneable Persistent Luminescence Properties. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (46), 16849–16859. <https://doi.org/10.1039/D0DT03137B>.
- (26) Conventional HP sintering of asymmetric hexagonal structure Yb^{3+} -doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ transparent ceramic without additives - Liu - 2022 - *Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library*. <https://ceramics-onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/abs/10.1111/jace.18451> (accessed 2024-11-28).
- (27) Coble, R. Preparation of Transparent Ceramic Al_2O_3 . *Am Ceram Soc Bull* **1959**, 38 (10), 507.
- (28) Hatch, S.; Parsons, W.; Weagley, R. Hot-pressed Polycrystalline CaF_2 : Dy^{2+} Laser. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5 (8), 153–154.
- (29) Apetz, R.; Van Bruggen, M. P. B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86 (3), 480–486. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>.
- (30) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Transparent Compact Ceramics: Inherent Physical Issues. *Opt. Mater.* **2009**, 31 (8), 1144–1150. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.12.009>.
- (31) Trunec, M.; Maca, K.; Chmelik, R. Polycrystalline Alumina Ceramics Doped with Nanoparticles for Increased Transparency. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, 35 (3), 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.041>.
- (32) Jiang, N.; Xie, R.; Liu, Q.; Li, J. Fabrication of Sub-Micrometer MgO Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, 37 (15), 4947–4953. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021>.
- (33) Bettes, B.; Xie, Y. Synthesis and Processing of Transparent Polycrystalline Doped Yttrium Aluminum Garnet: A Review. *Mater. Res. Lett.* **2023**, 11 (1), 1–20. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2109441>.
- (34) Hot Isostatic Pressing - an overview | *ScienceDirect Topics*. <https://www.sciencedirect-com.inc.bib.cnrs.fr/topics/materials-science/hot-isostatic-pressing> (accessed 2024-11-08).
- (35) Seeley, Z. M.; Kuntz, J. D.; Cherepy, N. J.; Payne, S. A. Transparent $\text{Lu}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}$ Ceramics by Sinter and HIP Optimization. *Opt. Mater.* **2011**, 33 (11), 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.031>.
- (36) 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.

- (37) Kim, B.-N.; Dash, A.; Kim, Y.-W.; Morita, K.; Yoshida, H.; Li, J.-G.; Sakka, Y. Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Alumina by Using SiC Molding Set. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124* (10), 1141–1145. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16082>.
- (38) Smetanina, K. E.; Andreev, P. V.; Nokhrin, A. V.; Lantsev, E. A.; Chuvildeev, V. N. Carbon Contamination during Spark Plasma Sintering of Powder Materials: A Brief Overview. *J. Alloys Compd.* **2024**, *973*, 172823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172823>.
- (39) Kosyanov, D. Yu.; Yavetskiy, R. P.; Tolmachev, A. V.; Vornovskikh, A. A.; Pogodaev, A. V.; Gridasova, E. A.; Shichalin, O. O.; Kaidalova, T. A.; Kuryavii, V. G. Fabrication of Highly-Doped Nd³⁺:YAG Transparent Ceramics by Reactive SPS. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (18), 23145–23149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.123>.
- (40) Volfi, A.; Esposito, L.; Biasini, V.; Piancastelli, A.; Hostaša, J. Industrial Potential of Additive Manufacturing of Transparent Ceramics: A Review. *Open Ceram.* **2024**, *20*, 100682. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100682>.
- (41) Milisavljevic, I.; Pitcher, M. J.; Li, J.; Chenu, S.; Allix, M.; Wu, Y. Crystallization of Glass Materials into Transparent Optical Ceramics. *Int. Mater. Rev.* **2023**, *68* (6), 648–676. <https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2107372>.
- (42) Stookey, S. D. History of the Development of Pyroceram. *Res. Manag.* **1958**, *1* (3), 155–163.
- (43) *Vitrocéramiques*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/vitrocera-miques-n4802/> (accessed 2024-11-08).
- (44) Alahraché, S.; Al Saghir, K.; Chenu, S.; Véron, E.; De Sousa Meneses, D.; Becerro, A. I.; Ocaña, M.; Moretti, F.; Patton, G.; Dujardin, C.; Cussó, F.; Guin, J.-P.; Nivard, M.; Sangleboeuf, J.-C.; Matzen, G.; Allix, M. Perfectly Transparent Sr₃Al₂O₆ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (20), 4017–4024. <https://doi.org/10.1021/cm401953d>.
- (45) 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. <https://doi.org/10.1021/cm5037106>.
- (46) Bertrand, A.; Carreaud, J.; Chenu, S.; Allix, M.; Véron, E.; Duclère, J.-R.; Launay, Y.; Hayakawa, T.; Genevois, C.; Brisset, F.; Célarié, F.; Thomas, P.; Delaizir, G. Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4* (10), 1482–1486. <https://doi.org/10.1002/adom.201600230>.
- (47) Bazzaoui, H. Synthesis and Complete Characterisation of New Oxide Materials by Full and Congruent Crystallisation from Glass or the Molten Liquid, 2022. <http://www.theses.fr/2022ORLE1026/document>.
- (48) 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. <https://doi.org/10.1002/adma.201202282>.
- (49) Benmore, C. J.; Weber, J. K. R. Aerodynamic Levitation, Supercooled Liquids and Glass Formation. *Adv. Phys. X* **2017**, *2* (3), 717–736. <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1357498>.
- (50) Zanolto, E. D.; Mauro, J. C. The Glassy State of Matter: Its Definition and Ultimate Fate. *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *471*, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- (51) Pupeza, I.; Sánchez, D.; Zhang, J.; Lilienfein, N.; Seidel, M.; Karpowicz, N.; Paasch-Colberg, T.; Znakovskaya, I.; Pescher, M.; Schweinberger, W.; Pervak, V.; Fill, E.; Pronin, O.; Wei, Z.; Krausz, F.; Apolonski, A.; Biegert, J. High-Power Sub-Two-Cycle Mid-Infrared Pulses at 100 MHz Repetition Rate. *Nat. Photonics* **2015**, *9* (11), 721–724. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.179>.

- (52) *Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection - Nikl - 2015 - Advanced Optical Materials - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/abs/10.1002/adom.201400571> (accessed 2024-11-13).
- (53) Messing, G. L.; Stevenson, A. J. Toward Pore-Free Ceramics. *Science* **2008**, 322 (5900), 383–384. <https://doi.org/10.1126/science.1160903>.
- (54) Ma, X.; Li, X.; Li, J.; Genevois, C.; Ma, B.; Etienne, A.; Wan, C.; Véron, E.; Peng, Z.; Allix, M. Pressureless Glass Crystallization of Transparent Yttrium Aluminum Garnet-Based Nanoceramics. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1175. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03467-7>.
- (55) Wisniewski, W.; Pitcher, M. J.; Veron, E.; Fan, J.; Sarou-Kanian, V.; Fayon, F.; Allix, M. Macroscopic Orientation Domains Grown via Aerodynamic Levitation: A Path toward Single Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21 (6), 3554–3561. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00350>.
- (56) Fan, J.; Sarou-Kanian, V.; Yang, X.; Diaz-Lopez, M.; Fayon, F.; Kuang, X.; Pitcher, M. J.; Allix, M. $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$: A Metastable Ternary Melilite with a Super-Excess of Inter- Stitial Oxide Ions Synthesized by Direct Crystallization of the Melt. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (20), 9016–9025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03441>.
- (57) Skakle, J. M. S.; Herd, R. Crystal Chemistry of $(\text{RE}, \text{A})_2\text{M}_3\text{O}_7$ Compounds (RE=Y, Lanthanide; A=Ba, Sr, Ca; M=Al, Ga). *Powder Diffr.* **1999**, 14 (3), 195–202. <https://doi.org/10.1017/S0885715600010526>.
- (58) 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. <https://doi.org/10.1038/nmat2201>.
- (59) Guené-Girard, S. Développement de céramiques transparentes de type niobates dopées aux terres rares : vers de nouvelles sources LASER infrarouges. phdthesis, Université de Bordeaux, 2021. <https://theses.hal.science/tel-03767532> (accessed 2024-11-13).
- (60) Zhang, W. X.; Zhou, J.; Liu, W. B.; Li, J.; Wang, L.; Jiang, B. X.; Pan, Y. B.; Cheng, X. J.; Xu, J. Q. Fabrication, Properties and Laser Performance of Ho:YAG Transparent Ceramic. *J. Alloys Compd.* **2010**, 506 (2), 745–748. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.059>.
- (61) Rathaiah, M.; Martín, I. R.; Babu, P.; Linganna, K.; Jayasankar, C. K.; Lavín, V.; Venkatramu, V. Photon Avalanche Upconversion in Ho³⁺-Doped Gallium Nano-Garnets. *Opt. Mater.* **2015**, 39, 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.050>.
- (62) Malinowski, M.; Kaczkan, M.; Wnuk, A.; Szuflńska, M. Emission from the High Lying Excited States of Ho³⁺ Ions in YAP and YAG Crystals. *J. Lumin.* **2004**, 106 (3), 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2003.10.008>.
- (63) Lin, J.; Lu, Q.; Xu, J.; Wu, X.; Lin, C.; Lin, T.; Chen, C.; Luo, L. Outstanding Optical Temperature Sensitivity and Dual-Mode Temperature-Dependent Photoluminescence in Ho³⁺-Doped (K,Na)NbO₃–SrTiO₃ Transparent Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, 102 (8), 4710–4720. <https://doi.org/10.1111/jace.16336>.
- (64) Sun, G. H.; Zhang, Q. L.; Yang, H. J.; Luo, J. Q.; Sun, D. L.; Gu, C. J.; Yin, S. T. Crystal Growth and Characterization of Ho-Doped Lu₃Ga₅O₁₂ for 2 Mm Laser. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 138 (1), 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.037>.
- (65) 012-jqe1_Pollnau.Pdf. https://ris.utwente.nl/ws/files/6476157/012-jqe1_Pollnau.pdf (accessed 2024-11-13).
- (66) Huang, M.; Li, L.; Feng, Y.; Zhao, X.; Pan, W.; Wan, C. Y₃NbO₇ Transparent Ceramic Series for High Refractive Index Optical Lenses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, 104 (11), 5776–5783. <https://doi.org/10.1111/jace.17953>.
- (67) An, L.; Ito, A.; Goto, T. Fabrication of Transparent Lu₃NbO₇ by Spark Plasma Sintering. *Mater. Lett.* **2011**, 65 (19–20), 3167–3169. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.010>.
- (68) Chen, C.; Synowicki, R. A.; Brand, M. J.; Tegtmeier, E. L.; Montalvo, J. D.; Ivy, J.; Brennecka, G. L.; Seeley, Z.; Cherepy, N. J.; Payne, S. A. Processing and Characteristics of Transparent Gd₃TaO₇ Polycrystalline Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (5), 1847–1856. <https://doi.org/10.1111/jace.15359>.

- (69) Wang, Z.; Zhou, G.; Jiang, D.; Wang, S. Recent Development of $A_2B_2O_7$ System Transparent Ceramics. *J. Adv. Ceram.* **2018**, 7 (4), 289–306. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0287-z>.
- (70) Fuentes, A. F.; Montemayor, S. M.; Maczka, M.; Lang, M.; Ewing, R. C.; Amador, U. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (19), 12093–12105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665>.
- (71) Ye, Y.; Tang, Z.; Ji, Z.; Xiao, H.; Liu, Y.; Qin, Y.; Liang, L.; Qi, J.; Lu, T. Fabrication and Luminescent Properties of Holmium Doped $Y_2Zr_2O_7$ Transparent Ceramics as New Type Laser Material. *Opt. Mater.* **2021**, 121, 111643. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111643>.
- (72) Cornet, L.; Guene-Girard, S.; Heintz, J.-M.; Boulesteix, R.; Maître, A.; Jubera, V. Ho³⁺-Doped Y_3NbO_7 Transparent Ceramic Elaborated by Air Pre-Sintering and Post-HIP Treatment as Potential LASER Gain Material at 2 Mm. *Opt. Mater.* **2023**, 144, 114319. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114319>.
- (73) Šulc, J.; Němec, M.; Vyhliđal, D.; Jelínková, H.; Nejezchleb, K.; Polák, J. Holmium Doping Concentration Influence on Ho:YAG Crystal Spectroscopic Properties. In *Solid State Lasers XXX: Technology and Devices*; SPIE, 2021; Vol. 11664, pp 105–115. <https://doi.org/10.1117/12.2578284>.
- (74) Kim, K.-Y.; Chung, U.-C.; Mutulet, B.; Weill, F.; Demourgues, A.; Rossit, J.; Heintz, J.-M.; Veillere, A.; Jubera, V. Tailoring the Composition of Eu³⁺-Doped Y_3NbO_7 Niobate: Structural Features and Luminescent Properties Induced by Spark Plasma Sintering. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (8), 4495–4503. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00088>.

Chapitre II: Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales	40
2.1. Méthodes de synthèse	42
2.1.1. Synthèse des verres	42
2.1.2. Synthèse des céramiques	44
2.1.2.1. Lévitacion aérodynamique couplée au chauffage laser CO ₂	44
2.1.2.2. Voie solide	44
2.2. Méthodes de caractérisation	45
2.2.1. Analyses thermiques	45
2.2.1.1. ATD	45
2.2.2. Analyses structurales	45
2.2.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre en laboratoire	45
2.2.2.2. Diffraction des rayons X in situ	47
2.2.2.3. Diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre	47
2.2.2.4. Diffraction sur monocristal au laboratoire	48
2.2.2.5. Diffraction électronique	48
2.2.3. Déterminations structurales par diffraction des rayons X ou du rayonnement synchrotron sur poudre	50
2.2.3.1. Indexation automatique des données de diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre	50
2.2.3.2. Affinement de type Le Bail	50
2.2.3.3. Affinement de type Rietveld	50
2.2.4. Analyses microstructurales	52
2.2.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
2.2.4.1.1. Diffraction des électron rétrodiffusés (Electron Back Scattering Diffraction)	53
2.2.4.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	56
2.2.5. Caractérisations optiques	59
2.2.5.1. Photoluminescence par microscopie confocale	59
Références bibliographiques	61

Ce chapitre présente les techniques d'élaboration des échantillons ainsi que les méthodes ayant permis de les caractériser au cours de ce travail de thèse. Ces techniques sont présentées de manière générale et les détails inhérents à chaque expérience sont donnés dans le corps du chapitre correspondant.

2.1. Méthodes de synthèse

2.1.1. Synthèse des verres

Certaines compositions ne sont pas vitrifiables par la méthode classique de fusion-trempe dans un four commercial à cause de la température de fusion trop élevée du mélange. En effet, pour synthétiser un verre par la méthode dite « classique », les précurseurs sont fondus dans un four et sont ensuite refroidis rapidement.

Dans le cas du système $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, la température nécessaire pour atteindre la fusion de l'oxyde de gadolinium au sein du mélange rend la méthode par fusion-trempe inadaptée à l'obtention d'un verre.

La méthode de synthèse utilisée dans ce travail de thèse est la lévitation aérodynamique couplée à un chauffage par lasers CO_2 (émission à $10.6 \mu\text{m}$) présentée en [figure II.1.a](#) qui permet d'atteindre de très hautes températures ($> 2500^\circ\text{C}$) ainsi que des vitesses de refroidissement pouvant aller de 30 à 1000 K/s^1 selon le gaz de lévitation utilisé. De plus, l'absence de contact entre l'échantillon et le support permet d'éviter les pollutions et prévient l'apparition de cristallisation hétérogène qui serait favorisée par le contact de la buse et du matériau lors du refroidissement.

Afin de synthétiser un verre, les précurseurs sous forme d'oxydes sont broyés dans l'éthanol à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate. La poudre ainsi obtenue est pressée de manière uniaxiale (8 tonnes pendant quelques minutes pour moule de 16mm de diamètre) pour obtenir une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La pastille est ensuite cassée et un fragment d'une trentaine de milligrammes est placé dans une buse en cuivre. Deux lasers CO_2 placés au-dessus et en-dessous de la buse vont permettre un chauffage homogène de l'échantillon dans son volume. Une fois l'échantillon en lévitation fondu de manière homogène, les deux lasers sont coupés simultanément afin d'obtenir une trempe (refroidissement de quelques centaines de degrés Kelvin par seconde selon le gaz de lévitation utilisé). On obtient alors une bille de quelques mm de diamètre. Un programme de chauffe peut également être utilisé afin de contrôler la montée en température ainsi que le refroidissement de l'échantillon.

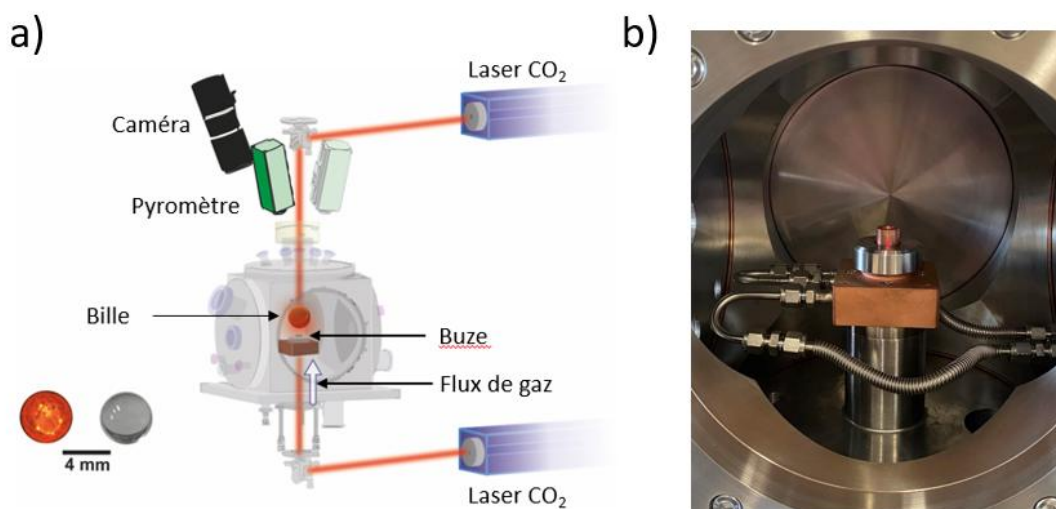


Figure II.1. a) Schéma du système de lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser CO₂. b) Photographie de l'enceinte de lévitation aérodynamique.

Les températures atteintes au sein de l'enceinte de lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO₂ ne permettent pas d'utiliser de méthode de détermination de la température par contact c'est pourquoi un pyromètre infra-rouge optiquement monochromatique est utilisé afin d'acquérir les courbes de refroidissement lors des synthèses. Dans le cadre de nos travaux, le pyromètre utilisé pour suivre le refroidissement des échantillons est un pyromètre optiquement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0.9 \mu\text{m}$.

Un exemple de courbe de refroidissement obtenue est présenté en [figure II.2](#).

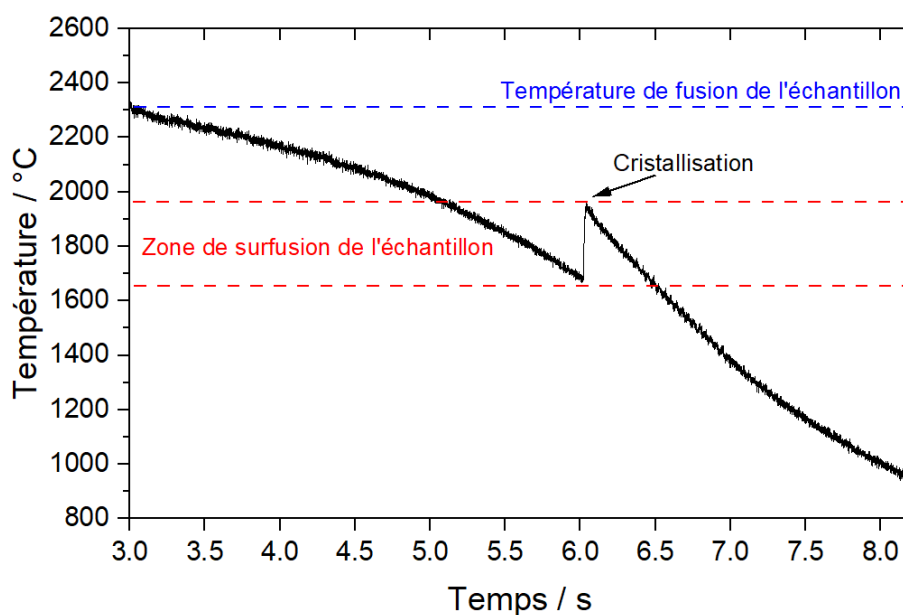


Figure II.2 : Exemple de courbe de refroidissement pour un échantillon de $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ sur laquelle est visible une surfusion de l'ordre de 400 °C mesurée sur 3 secondes.

Dans le cadre de ces travaux, l'argon et l'oxygène ont été les deux principaux gaz utilisés lors des synthèses discutées dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

2.1.2. Synthèse des céramiques

2.1.2.1. *Lévitiation aérodynamique couplée au chauffage laser CO₂*

A l'instar de la synthèse des verres évoquée section 2.1.1, les céramiques peuvent également être obtenues directement en utilisant le système de lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser CO₂ (figure II.1.a). Lors de l'étape de refroidissement, les lasers sont coupés et le liquide cristallise directement depuis le liquide surfondu qui constitue un état hors-équilibre analogue à celui du verre. Il est également possible d'utiliser un programme de chauffe et de refroidissement afin de contrôler le traitement thermique subi par l'échantillon.

2.1.2.2. *Voie solide*

Des essais de synthèse des céramiques par voie solide ont été effectués afin de comparer la nature des échantillons obtenus en fonction du procédé mis en œuvre. Pour ce faire, les précurseurs sont broyés dans l'éthanol et une pastille est formée selon le même protocole que celui décrit dans la section 2.1. Cette pastille est ensuite placée dans un creuset en alumine puis chauffée dans un four classique. L'échantillon est chauffé à 1500 °C pendant 12 heures avec des rampes de montée et descente en température de 10 °C/minute. Le schéma du traitement thermique est présenté en figure II.3.

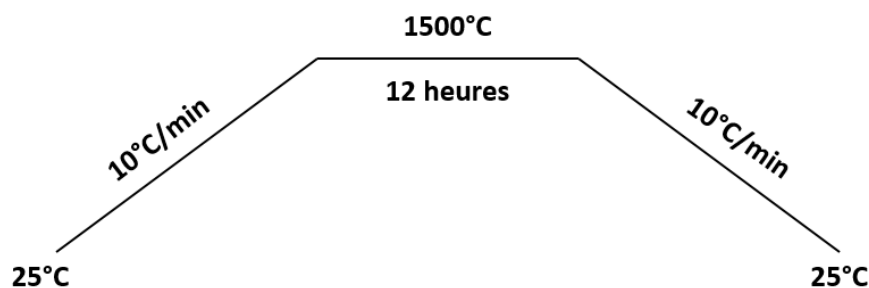


Figure II.3 : Schéma du traitement thermique réalisé pour les synthèses des céramiques par voie solide.

Le traitement thermique est réalisé trois fois successivement avec un broyage intermédiaire entre chaque frittage pour assurer une bonne homogénéité de l'échantillon.

2.2. Méthodes de caractérisation

2.2.1. Analyses thermiques

2.2.1.1. ATD

Afin de déterminer la température de transition vitreuse et de cristallisation du verre, une mesure de choix est l'analyse thermique différentielle (ATD). Cette analyse permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence lorsqu'ils sont chauffés simultanément. Ainsi, lorsque l'échantillon absorbe de l'énergie sous forme de chaleur pour fondre par exemple, une différence de température entre l'échantillon et la référence va être observée et un évènement endothermique sera visible sur la courbe d'ATD. A l'inverse, un évènement exothermique pourra témoigner d'une cristallisation ou d'une transition de phase.

Les analyses dans la cadre de cette thèse ont été effectuées sur un appareil SETARAM setsys evo 2400. Un creuset de référence vide et le creuset en platine contenant l'échantillon à analyser sont placés sur une canne ATD tricouple (trois thermocouples de chaque côté de la canne) et sont chauffés à la même température dans un four graphite. Lors des transformations de l'échantillon, celui-ci présente une différence de température avec le creuset de référence. Cette différence de température est enregistrée par les thermocouples en fonction du temps ce qui permet d'observer les différentes transformations d'intérêt. Ainsi, il est possible d'avoir accès à la température de transition vitreuse (T_g), à la température de cristallisation (T_c) ou encore aux températures de transition de phase, le cas échéant.

Les courbes ATD ont été enregistrées de 25 °C à 1600 °C avec une rampe de 10 °C/min sous balayage d'argon à 20 mL/min.

Les analyses par ATD dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Sandra ORY.

2.2.2. Analyses structurales

2.2.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre en laboratoire

La diffraction des rayons X sur poudre est utilisée comme technique de caractérisation de première intention. Elle permet en effet de savoir si l'on est en présence d'un matériau amorphe ou cristallisé et, le cas échéant, de connaître la ou les phases cristallines présentes dans le matériau. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEyeXE en géométrie Bragg Brentano (θ - θ). Dans cette géométrie, la source des rayons X et le détecteur se déplacent simultanément d'un angle θ et le porte-échantillon reste fixe. Le diffractomètre

n'est pas équipé d'un monochromateur et la radiation utilisée est donc le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre de longueurs d'onde 1.54056 Å et 1.54439 Å respectivement.

La diffraction des rayons X sur poudre est un outil puissant qui renseigne sur la structure cristallographique moyenne d'un échantillon grâce à des informations telles que la position des pics qui donne une indication sur la maille et les paramètres de maille ou encore l'intensité des pics qui renseigne sur les différents atomes et leurs positions au sein du matériau. Ainsi, cette technique permet d'obtenir rapidement une identification des phases cristallines présentes au sein d'un matériau.

Le principe des rayons X repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière qui va produire trois types de phénomènes distincts à savoir les rayons X absorbés, les rayons X transmis et les rayons X diffractés. Ces derniers sont collectés par le détecteur et on peut ainsi construire le diagramme des rayons X collectés en fonction de l'angle de diffraction 2θ . La distance entre deux plans réticulaires définit des angles de diffraction spécifiques pour une longueur d'onde donnée des rayons X selon l'équation de Bragg donnée ci-dessous :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

avec :

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde des rayons X

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques de mêmes indices hkl

θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et le plan hkl considéré

L'intensité des pics est également cruciale et contient des informations sur la position des atomes au travers du facteur de structure qui est directement lié au nuage électronique des atomes composant l'échantillon. Ce facteur de structure est un élément majeur de l'affinement Rietveld qui sera discuté dans la section II.3.3.

La préparation de l'échantillon est cruciale pour ces analyses. En effet, l'échantillon doit présenter une bonne statistique de répartition des grains et soit donc être broyée très finement ainsi qu'une faible rugosité de surface dans le cas de la géométrie Bragg-Brentano par exemple.

2.2.2.2. Diffraction des rayons X *in situ*

Des études de diffraction des rayons X en fonction de la température ont été effectuées pour analyser les échantillons de verre synthétisés. Cette technique permet notamment d'observer la cristallisation d'un échantillon amorphe afin de connaître la température de cristallisation et la nature de la phase cristallisée mais aussi les changements de phases ou encore la décomposition. Les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEyeXE en géométrie Bragg Brentano (θ - θ) muni d'un four Anton Paar modèle HTK1200N placé à l'emplacement du porte échantillon. L'échantillon est déposé dans un creuset en alumine et placé dans le four. Les diffractogrammes ont été acquis tous les 25 °C de 600 °C à 1200 °C sur une gamme angulaire de 5 à 50° (2θ). Le temps par étape a été choisi à 0.6 s/(2θ) et l'incrément à 0.0164 °(2θ). Dans le cadre de ces expériences, l'analyse est effectuée sur la surface de l'échantillon, ce qui peut exacerber l'observation d'une cristallisation de surface, le cas échéant. De plus, la mesure en isotherme induit un effet cinétique ce qui provoque une vitesse de chauffage différente que dans le cas d'autres techniques d'analyses thermiques telles que l'ATD par exemple.

2.2.2.3. Diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre

La diffraction du rayonnement synchrotron offre des caractéristiques intéressantes par rapport à la diffraction des rayons X en laboratoire, notamment grâce à une longueur d'onde plus petite et donc une énergie beaucoup plus grande qui permet d'avoir accès à une gamme élargie de distances interréticulaires ou encore de mieux traverser l'échantillon. De plus, une grande résolution peut être atteinte grâce à un haut flux, une longueur d'onde réglable et bien définie ainsi qu'une meilleure collimation du rayonnement synchrotron.²[RV1] L'accès à un rapport signal/bruit meilleur que dans le cas de la diffraction des rayons X de laboratoire permet d'observer de fines caractéristiques telles que des pics de surstructure très peu intenses qui ne sortiraient pas du bruit de fond sur un diffractogramme des rayons X de laboratoire.

Les expériences de diffraction du rayonnement synchrotron ont été effectuées sur la ligne ID31 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble en collaboration avec le Dr. Matthew R. Suchomel. Les échantillons sont chargés dans des fentes cylindriques d'environ 1 mm d'épaisseur maintenues entre des fenêtres en Kapton dans un porte-échantillon à haut débit. Les mesures sont réalisées en transmission avec une énergie incidente de 75.00 keV ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$). Ces paramètres expérimentaux ne sont pas courants dans le cadre d'expériences de diffraction du rayonnement synchrotron (notamment la longueur d'onde $\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$). En effet, ces conditions expérimentales ont été choisies dans le but d'effectuer une analyse par fonction de distribution de pair (PDF) et les données ont été conservées pour la détermination structurale des échantillons par affinement Rietveld

notamment. Cette faible longueur d'onde est adaptée aux compositions présentées dans ce manuscrit de thèse en raison de la forte absorption du gadolinium présent dans les échantillons.

Les diffractogrammes sont acquis sur une gamme angulaire comprise entre 0.14 et 13.57 ° (2θ).

Une comparaison entre un diffractogramme de diffraction des rayons X et un diffractogramme de diffraction du rayonnement synchrotron est présentée en [figure II.4](#).

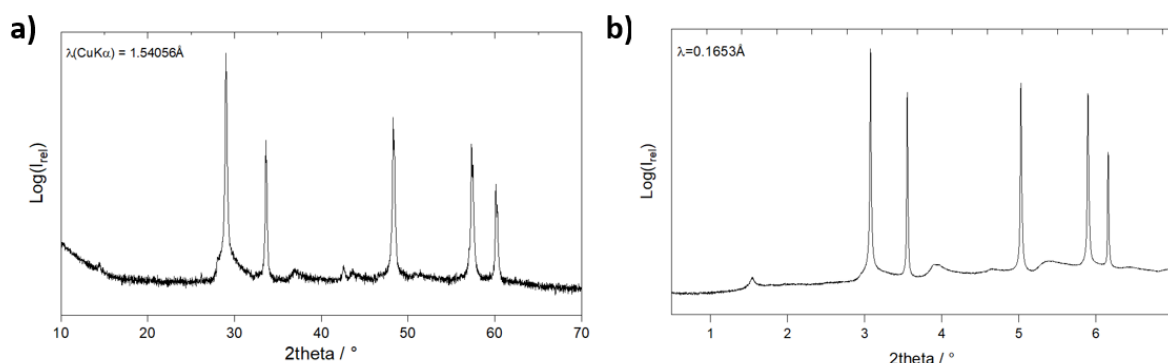


Figure II.4. a) Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) et b) diagramme de diffraction du rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) sur un échantillon de Gd_3NbO_7 synthétisé par lévitation aérodynamique. L'échelle des ordonnées est placée en logarithme afin de visualiser les pics larges et peu intenses.

On observe, comme évoqué précédemment, un rapport signal sur bruit bien meilleur dans le cas de la diffraction du rayonnement synchrotron rendant plus visibles des pics de faibles intensité.

2.2.2.4. Diffraction sur monocristal au laboratoire

Certains échantillons élaborés au cours de cette thèse ont présenté une microstructure originale constituée de larges domaines de quelques centaines de micromètres. Des cristaux d'une centaine de micromètres ont ainsi pu être isolés et des expériences de diffraction des rayons X sur monocristal ont pu être effectuées.

Les expériences de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées par Olivier Perez au sein du laboratoire CRISMAT à Caen sur un diffractomètre Rigaku Synergy S équipé d'un détecteur à comptage de photons Eiger 1M (Dectrys) et de deux sources à micro foyer (une au cuivre et une au molybdène).

2.2.2.5. Diffraction électronique

Cette technique permet d'avoir accès à une longueur d'onde des électrons plus faible encore que celle du rayonnement synchrotron ce qui permet d'obtenir des informations précises telles que les paramètres de maille et le groupe d'espace de la phase étudiée à une échelle très locale.

La diffraction électronique est également une technique de choix lorsqu'un matériau présente des mises en ordre à très courte distance. En effet, les tâches de diffraction correspondant à la surstructure vont apparaître moins intenses que les tâches inhérentes aux domaines désordonnés ce qui va permettre de compléter les informations obtenues en diffraction des rayons X et diffraction du rayonnement synchrotron concernant la structure et l'éventuelle surstructure présentes au sein du matériau.

Pour réaliser ces expériences, il est nécessaire d'incliner le cristal pour que celui-ci soit orienté selon un axe de zone. L'axe de zone correspond à la direction commune de deux plans cristallographiques lorsqu'ils se croisent (figure II.5.a). Grâce à cette orientation, plusieurs familles de plans cristallographiques sont en condition de diffraction (condition de Bragg) et l'analyse des tâches de diffraction par rapport au faisceau transmis permet de reconstruire le réseau réciproque.

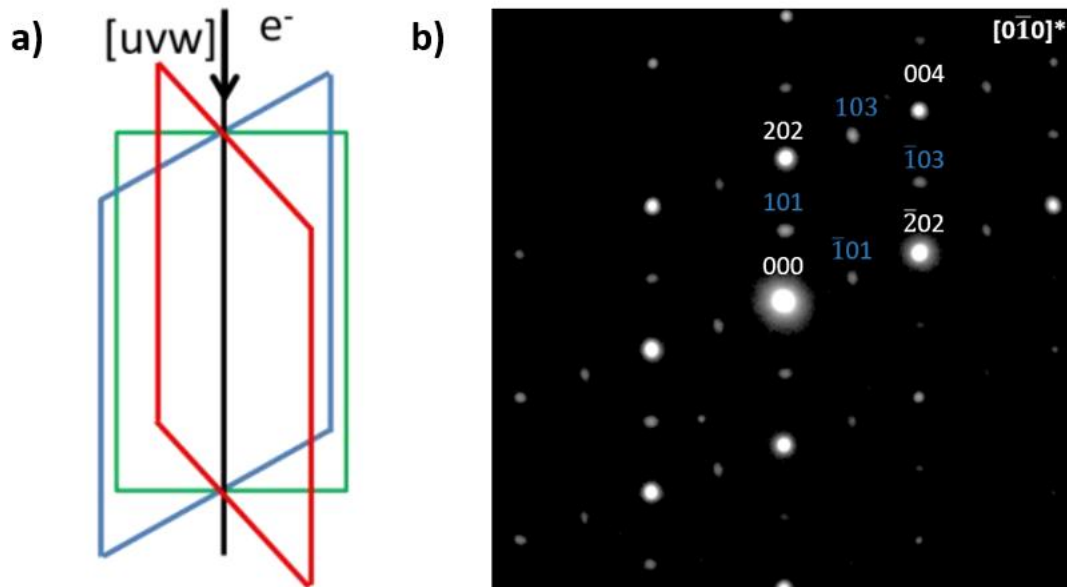


Figure II.5. a) Schéma du faisceau électronique parallèle aux plans cristallographiques (représentés en rouge, bleu et vert) qui sont en condition de diffraction, c'est-à-dire en axe de zone.³ b) Cliché de diffraction électronique d'un cristal de Gd_3NbO_7 orienté selon l'axe de zone $[0\bar{1}0]^*$.

Les expériences de diffraction électronique dans le cadre de ce travail ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission Phillips CM20 fonctionnant à 200kV. Tous les clichés présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit ont été obtenus sur des échantillons pulvérulents.

Les clichés présentés dans le chapitre IV ont été réalisés par Cécile Genevois.

2.2.3. Déterminations structurales par diffraction des rayons X ou du rayonnement synchrotron sur poudre

2.2.3.1. Indexation automatique des données de diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre

Lorsque la structure d'un échantillon n'est pas connue, la première analyse à effectuer est l'indexation automatique des pics de diffraction. Pour ce faire, le logiciel cherche à associer la position des pics de diffraction à des paramètres de maille ainsi qu'à des indices de Miller en utilisant la loi de Bragg évoquée dans la section II.2.1. Il faut, pour ce faire, déterminer avec une grande précision la position des pics de diffraction afin de les implémenter dans le logiciel d'indexation automatique. Ce dernier va ensuite chercher des solutions en faisant varier les paramètres de maille ou les indices de Miller afin de trouver le groupe d'espace et les paramètres de maille qui correspondent le mieux au diffractogramme analysé. Le logiciel TOPAS academic (v6)⁴ a été utilisé pour procéder à l'indexation automatique des diffractogrammes au cours de ce travail de thèse.

2.2.3.2. Affinement de type Le Bail

Lorsqu'un système cristallin et des paramètres de maille ont été proposés grâce à une indexation automatique, un affinement par la méthode de Le Bail peut permettre de confirmer ces informations. Pour ce faire, l'algorithme utilise la méthode des moindres carrés afin d'affiner les paramètres de maille, la fonction de profil de raies ou encore le décalage du zéro. Chaque pic possédant sa propre intensité affinée, cette méthode permet d'obtenir une bonne base pour l'affinement de type Rietveld.

Dans le cadre de cette thèse, les affinements LeBail ont été effectués grâce au logiciel TOPAS academic (v6).⁴

2.2.3.3. Affinement de type Rietveld

Pour compléter les informations obtenues grâce à l'affinement de type LeBail, un affinement de type Rietveld⁵ doit être réalisé. Cet affinement repose sur la comparaison du diagramme de diffraction expérimental avec un diagramme théorique obtenu grâce à un modèle structural. Cet affinement, contrairement à l'affinement par la méthode de LeBail, prend en compte les positions atomiques, les taux d'occupation ainsi que les paramètres de déplacement atomiques de chaque atome composant la structure ainsi que l'orientation préférentielle le cas échéant. En pratique, un affinement par la méthode de Le Bail est d'abord effectué afin d'affiner les paramètres de maille obtenus dans la méthode d'indexation automatique ainsi que la fonction de profile de raies qui seront directement injectés dans l'affinement par la méthode de Rietveld.

Pour effectuer l'affinement par la méthode de Rietveld, l'algorithme utilisant la méthode des moindres carrés, va chercher à déterminer l'intensité des pics de diffraction d'un modèle structural prédéfini

pour un angle 2θ donné (y_{calc}) afin de le comparer à l'intensité du pic observé expérimentalement (y_{obs}). Le but est ainsi de minimiser la fonction :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i (y_{obs(i)} - y_{calc(i)})^2$$

avec :

$w_i = 1/\sigma_i^2$, où σ_i^2 est la variance de la $i^{ème}$ réflexion observée ($y_{obs(i)}$)

L'équation donnée ci-dessous correspond au calcul de y_{calc} :

$$y_{calc(i)} = \sum_{\phi}^N S_{\phi} \sum_{k=k1}^{k2} J_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} + y_{back(i)}$$

avec :

- $y_{calc(i)}$: l'intensité calculée d'un pic à un angle 2θ donné
- $y_{back(i)}$: l'intensité calculée de la ligne de base de la $i^{ème}$ position à un angle 2θ donné
- S_{ϕ} : le facteur d'échelle
- $J_{\phi k}$: le facteur de multiplicité de la $k^{ème}$ réflexion
- $Lp_{\phi k}$: le facteur de Lorentz-polarisation
- $O_{\phi k}$: le facteur de correction de l'orientation préférentielle
- M : fonction de correction du faisceau
- $[F_{\phi k}]$: le facteur de structure
- $\Omega_{i\phi k}$: la fonction de profil de raies

Le modèle obtenu par affinement de type Rietveld peut être validé au moyen de facteurs de confiance qui permettent d'estimer l'accord entre le modèle théorique et le profil expérimentale. Ces facteurs de confiance sont donnés ci-dessous :

- Le résidu du profil : $R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{obs(i)} - y_{calc(i)}|}{\sum_i y_{obs(i)}}$
- Le résidu pondéré du profil : $R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{obs(i)} - y_{calc(i)}|^2}{\sum_i w_i y_{obs(i)}^2}}$

- Le résidu théorique : $R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N-P}{\sum_{i=1}^n w_i y_{obs(i)}^2}}$
- Le facteur de qualité du « fit » ou *goodness of fit (GOF)* : $\chi^2 : \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$
- Le résidu de Bragg : $R_{bragg} = \frac{\sum_{i=1}^n |I_{obs(i)} - I_{calc(i)}|}{\sum_{i=1}^n I_{obs(i)}}$

avec :

$y_{obs(i)}$: l'intensité observée à l'angle $2\theta_i$

w_i : le poids associé à l'intensité observée à l'angle $2\theta_i$

N : le nombre de points expérimentaux

P : le nombre de paramètres affinés

$I_{obs(i)}$: l'intensité observée de la $i^{ème}$ réflexion

$I_{calc(i)}$: l'intensité calculée de la $i^{ème}$ réflexion

L'affinement Rietveld permet également de quantifier la fraction massique de chaque phase dans le cas d'un échantillon polyphasique. Le logiciel TOPAS academic (v6)⁴ a également été utilisé pour les affinements Rietveld au cours de ce travail.

2.2.4. Analyses microstructurales

2.2.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour analyser la microstructure des échantillons, un outil de choix est la microscopie électronique à balayage. Le faisceau d'électron peut être assimilé à une sonde électronique qui va balayer l'échantillon. L'interaction entre cette sonde électronique et la matière va conduire à plusieurs types d'électrons pouvant être détectés et analysés :

- Les électrons secondaires, qui sont des électrons de faible énergie arrachés à des atomes présents en surface de l'échantillon et donnent une information sur la morphologie et la topologie de l'échantillon. Ces analyses correspondent au mode SE (pour Secondary Electron) du microscope électronique à balayage.
- Les électrons rétrodiffusés, qui correspondent à une interaction quasi élastique entre le faisceau et le nuage électronique de certains atomes. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Le nombre d'électrons rétrodiffusés est fonction du numéro atomique de l'atome dont ils proviennent ce qui fait du mode BSE (pour Back Scattered Electron) une sonde de choix pour le contraste chimique au sein d'un échantillon.

Les zones claires correspondent à un grand numéro atomique tandis que les zones plus sombres correspondent à un plus faible numéro atomique.

Enfin, certains électrons peuvent conduire à l'excitation d'un atome présent dans l'échantillon. Lors de sa désexcitation, cet atome va émettre une radiation sous la forme d'un photon X qui va pouvoir être collecté par un détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray). L'énergie du photon émis est directement corrélée à l'atome dont il provient, ce qui permet d'obtenir un spectre représentatif de la composition élémentaire de la zone étudiée. Cette analyse prend le nom d'analyse élémentaire par spectroscopie X.

Préalablement à l'expérience de microscopie, il est nécessaire d'effectuer un traitement de surface des échantillons. Les matériaux étant synthétisés sous forme de bille, une section transversale est obtenue grâce à un polissage manuel. Tout d'abord, une résine est coulée sur les billes afin d'obtenir un plot de 2.5 cm de diamètre et d'environ 3 cm de hauteur. Le polissage commence avec l'abrasion de la résine recouvrant les billes au moyen de disques abrasifs constitués de carbure de silicium d'une granulométrie allant de P180 à P600. Une fois la surface des billes visible, des disques abrasifs d'une granulométrie allant de P800 à P2400 sont utilisés. Chaque disque est utilisé 30 secondes et l'opération est répétée une fois par disque. Après chaque minute de polissage, un contrôle de l'état de surface de la bille est effectué au moyen d'un microscope optique. Quand toutes ces étapes ont été réalisées sans que la bille ne présente de rayures résiduelles, un polissage est effectué pendant 5 minutes avec une suspension diamantée de 3 μm . Ces étapes de polissage sont réalisées au moyen d'une polisseuse PRESI MECAPOL P320.

La dernière étape, qui constitue la finition, consiste à polir l'échantillon avec une solution de silice colloïdale (granulométrie = 0.03 μm) pendant 30 minutes afin d'effacer les dernières rayures présentes. Cette dernière étape est cruciale dans le cas d'une analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pour laquelle l'état de surface doit être parfaitement poli avant la métallisation de celui-ci.

Les analyses de microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur un microscope JEOL IT800SHL par Emmanuel Véron.

2.2.4.1.1. Diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattering Diffraction)

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) constitue une méthode de choix pour mesurer des orientations locales au sein d'un échantillon cristallin. Cette expérience s'effectue au sein d'un microscope électronique à balayage et deux critères sont nécessaires pour la mettre en œuvre :

- Un écran fluorescent pour collecter les électrons et former les diagrammes EBSD

- Une caméra à bas niveau de lumière pour former l'image de ces diagrammes

Lors de cette expérience, l'échantillon est incliné à 70° par rapport à l'incidence du faisceau d'électron ce qui explique le soin tout particulier apporté à la préparation comme évoqué dans la section précédente. Un schéma applicatif de l'analyse EBSD est présenté [figure II.6](#).

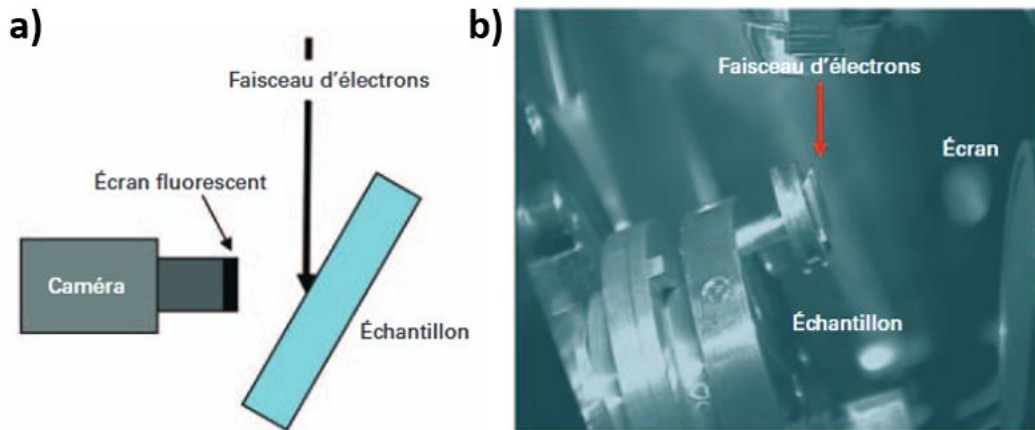


Figure II.6 : a) Schéma applicatif de l'EBSD avec b) vue d'une chambre de MEB. D'après T.Baudin.⁶

Les expériences en EBSD reposent tout particulièrement sur les diagrammes de Kikuchi dont un exemple est présenté en [figure II.7](#). Les bandes de Kikuchi correspondent à l'endroit où les plans de diffraction croisent l'écran fluorescent. Ainsi, les bandes de Kikuchi peuvent être indexées avec les indices de Miller de leurs plans cristallins respectifs. Lorsque deux lignes de Kikuchi se croisent, l'intersection correspond à un axe de zone du cristal (notion définie dans le [paragraphe II.2.4](#) de ce chapitre).

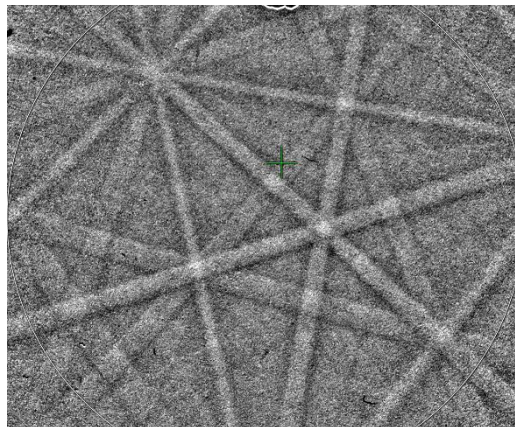


Figure II.7 : Diagramme de Kikuchi d'un échantillon de $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$.

L'analyse des électrons rétrodiffusés permet l'accès à plusieurs types d'informations sur l'échantillon étudié. Tout d'abord, la cartographie en contraste de band (BC pour *Band Contrast*) permet d'affecter à chaque pixel étudié un contraste (classiquement sur une échelle en niveaux de gris) en fonction de

la netteté du diagramme de Kikuchi correspondant. Ainsi, une région fortement cristallisée apparaîtra très claire tandis qu'une région sombre pourra correspondre, par exemple, à la présence d'un joint de grain. Grâce à cette analyse, la microstructure de l'échantillon peut être fidèlement reconstruite.

L'EBSD permet également de corréler la microstructure de l'échantillon à sa texture. En effet, grâce aux diagrammes de Kikuchi obtenus (exemple en [figure II.7](#)), l'orientation cristallographique de chaque grain peut être déterminée. Une cartographie d'orientation est alors dessinée attribuant une couleur à chaque orientation différente au sein de l'échantillon grâce aux figures de pôle inverses. (voir [section II.4.1.1.2](#) de ce chapitre).

Enfin, grâce à la désorientation relative déterminée entre chaque région de la surface de l'échantillon, une cartographie des joints de grains peut être modélisée. Pour ce faire, l'utilisateur détermine un angle minimal et maximal de désorientation pour définir un grain. Les cartographies de joints de grains présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec une désorientation minimale de 3° .

2.2.4.1.1.1. Figures de pôle

Les figures de pôle constituent une projection stéréographique des directions utilisée pour définir l'orientation en 3 dimensions d'une maille cristalline au sein d'un échantillon. Une illustration du principe est présentée en [figure II.8](#).

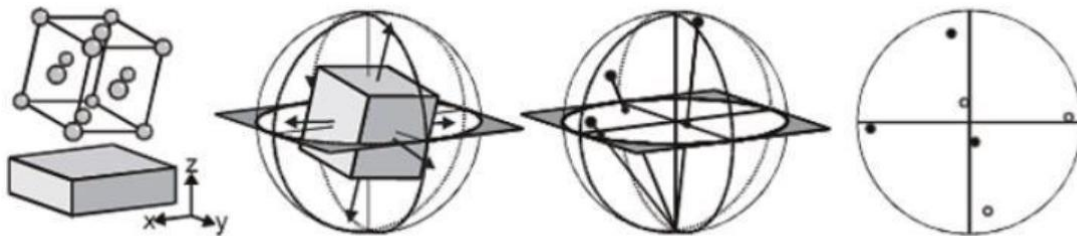


Figure II.8 : Illustration montrant comment une orientation 3D est affichée dans une figure de pôle pour un cristal cubique. Les cercles pleins représentent la projection de l'hémisphère supérieure et les cercles vides les projections de l'hémisphère inférieure⁷.

Pour tracer les figures de pôle, le logiciel va tracer les directions cristallographique en prenant comme référence l'échantillon.

Les figures de pôle sont notamment un outil de choix pour observer de l'orientation préférentielle à la surface d'un échantillon par exemple.

2.2.4.1.1.2. Figures de pôle inverses

Contrairement aux figures de pôle, les figures de pôle inverse vont permettre de tracer les directions de l'échantillon en prenant comme référence les directions cristallographiques. Chaque pixel va donc

se voir attribuer une couleur correspondant à une orientation cristallographique. Cette cartographie permet d'observer avec une grande clarté la texture de l'échantillon.

2.2.4.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a constitué un outil incontournable dans l'analyse des échantillons présentée dans le chapitre IV de ce manuscrit (phénomènes de surstructure, échantillon nanocomposite). Cette technique repose sur la diffusion élastique des électrons lors de leur interaction avec la matière pouvant être exploitée soit pour l'imagerie ou pour la diffraction (voir section II.2.4). De plus, des analyses de spectroscopie par dispersion d'énergie vont pouvoir être réalisées à partir de la détection de photons X émis par l'échantillon (EDX). Ces analyses présentent notamment une plus grande résolution spatiale que dans le cas des analyses de spectroscopie par dispersion d'énergie réalisée par microscopie électronique à balayage grâce à un diamètre de faisceau plus petit et à la finesse de l'échantillon menant à une poire d'interaction réduite.

Au vu des fortes interactions, l'inconvénient est la forte absorption des électrons par le matériau, c'est pourquoi il est nécessaire que l'épaisseur de l'échantillon n'excède pas quelques dizaines d'Angströms.

Dans le cadre de ces travaux, les échantillons n'ont pas pu être préparés sous forme de lames minces à cause de leur fragilité lors du polissage et ont donc été analysés sous forme pulvérulente. Un broyage est tout d'abord réalisé afin d'obtenir une poudre très fine qui est ensuite dispersée dans de l'éthanol. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe poreuse. Enfin, l'excédent de liquide est absorbé afin de permettre un séchage rapide de la grille.

Comme évoqué précédemment, il existe plusieurs modes dans lesquels peut être utilisée la microscopie électronique en transmission. En mode imagerie, il existe deux possibilités, (i) l'imagerie en champ clair et (ii) l'imagerie en champ sombre. (Figure II.9)

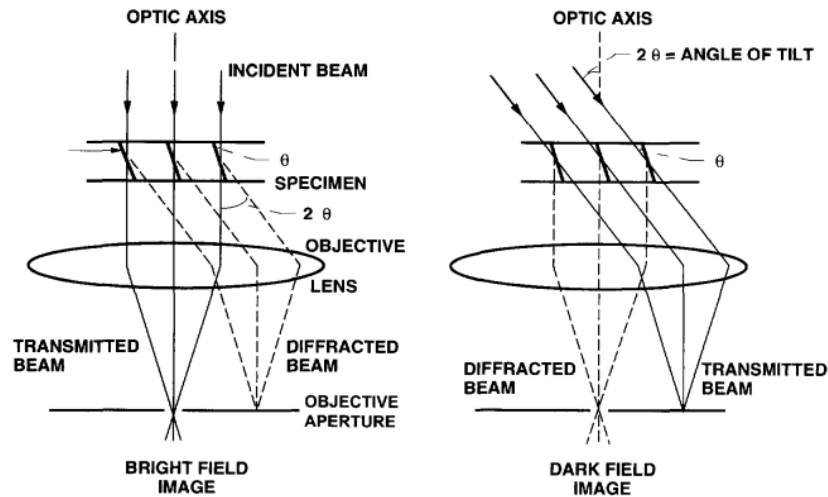
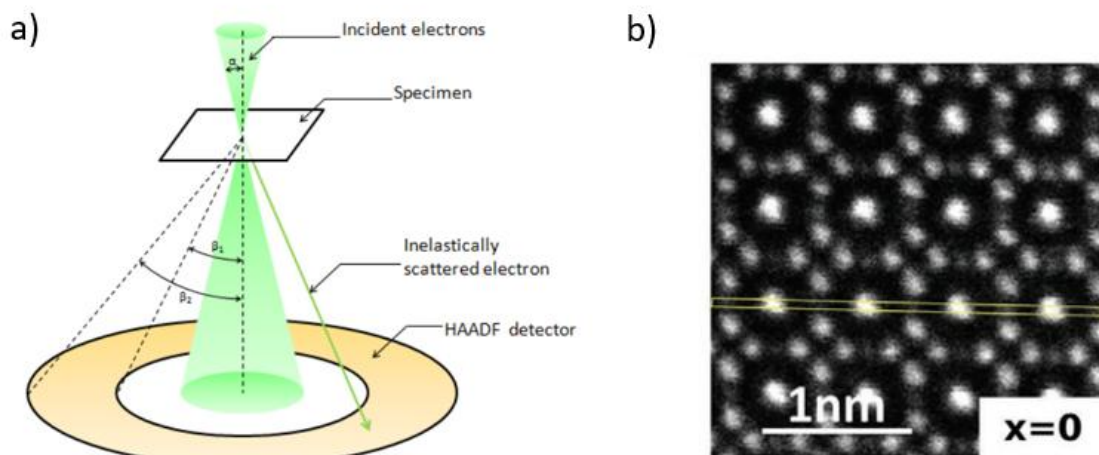


Figure II.9. Schémas d'imagerie TEM en mode a) champ clair et b) champ sombre. D'après R.L.

VanderWal⁸

Pour la première, un diaphragme objectif permet de sélectionner uniquement les électrons qui ont traversé l'échantillon sans subir de phénomènes de diffraction. Il en résulte sur l'image que les zones sombres correspondent aux zones cristallines en conditions de diffraction tandis que les zones plus claires correspondent à des zones cristallines qui ne sont pas en conditions de diffraction voire à des zones amorphes. Ce mode d'imagerie permet d'analyser la microstructure de l'échantillon. Le second mode appelé imagerie en champ sombre, permet de sélectionner un ou plusieurs faisceaux diffractés. Les régions à l'origine de ces faisceaux diffractés apparaissent claires ce qui permet d'obtenir les mêmes informations que dans le cadre du champ clair, mais en sélectionnant par exemple une seule phase au sein d'un échantillon polyphasique.

Pour certains échantillons, il est nécessaire d'obtenir des informations à l'échelle atomique. Le mode STEM-HAADF (pour Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field)



permet d'atteindre cette résolution en collectant les électrons diffusés aux grands angles (angles > 50 mrad) au moyen d'un détecteur annulaire. (Figure II.10.a)

Figure II.10. a) Schéma d'imagerie STEM-HAADF⁹ b) image en STEM-HAADF d'un échantillon de $Y_3Al_5O_{12}$. Les atomes d'yttrium apparaissent plus brillants que les atomes d'aluminium en raison de leur numéro atomique plus élevé ($Z(Y) = 89$, $Z(Al) = 27$). D'après W. Cao.¹⁰

Les images obtenues présentent un contraste directement lié au numéro atomique de l'atome observé comme le montre la figure II.10.b sur laquelle les atomes d'yttrium ($Z = 89$) apparaissent plus brillants que les atomes d'aluminium ($Z = 27$).

Enfin, comme précisé en début de chapitre, l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon peut générer des photons X permettant des analyses de spectroscopie par dispersion d'énergie. L'énergie du photons X émis est caractéristique de l'élément chimique dont provient l'émission ce qui permet de déterminer la composition élémentaire de la zone étudiée.

En mode TEM, la zone la plus petite sondable pour les analyse en spectroscopie par dispersion d'énergie est d'environ 10 à 15 nm de diamètre. En mode STEM, la taille de sonde permet d'atteindre la résolution atomique en cartographie chimique comme le montre la figure II.11.

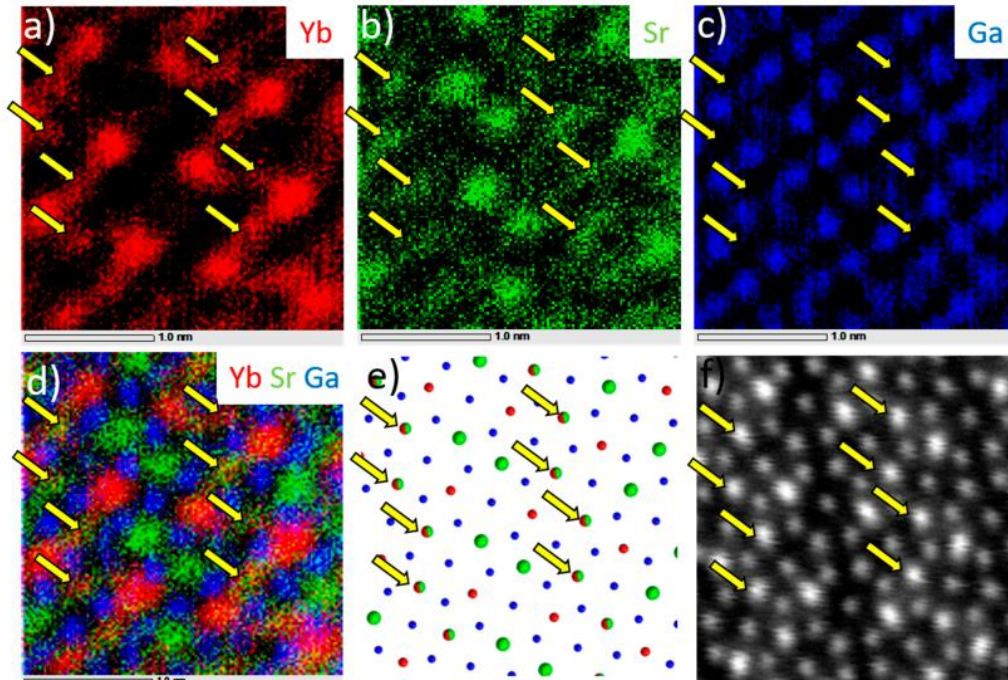


Figure II.11 : Cartographies élémentaires STEM-EDS à l'échelle atomique des cations (a) Yb (rouge), (b) Sr (vert), (c) Ga (bleu), et (d) les cartes EDS superposées montrant les sites mixtes (50:50 Yb1/Sr1) en rouge/vert mis en évidence par des flèches jaunes. (e) Projection de la structure $SrYbGa_3O_7$ montrant les sites cationiques le long de l'axe $[001]$. Les atomes de Ga sont représentés en bleu, les sites Sr en vert, les sites Yb en rouge et les sites mixtes (50/50 Yb/Sr) en rouge/vert. (f) Image STEM-

HAADF de la surstructure $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ le long de l'axe de la zone [001]. Sur toutes les images, les flèches jaunes mettent en évidence les sites mixtes Yb/Sr (occupation moyenne 50/50). D'après Genevois et al¹¹.

Les expériences de microscopie électronique en transmission pour les modes haute-résolution et STEM ont été réalisées sur un MET double-corrigé JEOL ARM200F équipé d'un canon cold-FEG par Cécile Genevois.

2.2.5. Caractérisations optiques

2.2.5.1. Photoluminescence par microscopie confocale

Les échantillons synthétisés au cours de cette thèse ont pour certains été dopés au moyen d'ions optiquement actifs (terres rares, Eu^{3+} et Ho^{3+}). Afin d'analyser la photoluminescence de ces matériaux, des analyses de photoluminescence par microscopie confocale ont été mises en place.

Pour ces analyses, un faisceau laser ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) passe à travers l'objectif d'un microscope avant d'atteindre le matériau afin d'obtenir une excitation ponctuelle. La luminescence produite par cette excitation est récupérée par un trou. Le plan focal de ce trou est conjugué au plan focal de l'objectif.

Un réseau de diffraction ainsi qu'un détecteur permettent ensuite d'obtenir le spectre de luminescence de la zone analysée.

Ce dispositif permet d'analyser la luminescence d'un matériau de façon très locale avec une résolution de l'ordre du μm^2 et d'obtenir un spectre grâce à un réseau de diffraction et d'un détecteur. Pour ce faire, le matériau doit avoir un bon état de surface et doit donc être poli préalablement aux analyses.

Le dispositif utilisé est un LabRAM 800HR (Horiba Jobin-Yvon) avec un objectif 10x ou 100x et un détecteur CCD.

Les expériences de photoluminescence ont été réalisées sous la supervision d'Alexandre Fargues.

Références bibliographiques

- (1) Benmore, C. J.; Weber, J. K. R. Aerodynamic Levitation, Supercooled Liquids and Glass Formation. *Adv. Phys. X* **2017**, 2 (3), 717–736. <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1357498>.
- (2) Sharma, A.; Hesterberg, D. 9 - Synchrotron Radiation-Based Spatial Methods in Environmental Biogeochemistry. In *Multidimensional Analytical Techniques in Environmental Research*; Duarte, R. M. B. O., Duarte, A. C., Eds.; Elsevier, 2020; pp 231–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818896-5.00009-0>.
- (3) Boyer, M. Synthèse de Nouvelles Céramiques Polycristallines Transparentes Par Cristallisation Complète Du Verre, 2016. <http://www.theses.fr/2016ORLE2024/document>.
- (4) Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An Optimization Program Integrating Computer Algebra and Crystallographic Objects Written in C++. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, 51 (1), 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.
- (5) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- (6) Analyse EBSD. Techniques de l'Ingénieur. <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.univ-orleans.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/analyse-ebsd-m4138/> (accessed 2024-11-13).
- (7) Qu'est-ce que l'EBS – termes importants : texture et figures de pole - Nanoanalysis. Oxford Instruments. <https://nano.oxinst.com/library/fr/blog/qu'est-ce-que-l'ebd---termes-importants-texture-et-figures-de-pole> (accessed 2024-11-22).
- (8) Wal, R. L. V. Soot Precursor Carbonization: Visualization Using LIF and LII and Comparison Using Bright and Dark Field TEM.
- (9) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM | Glossary | JEOL Ltd. high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM | Glossary | JEOL Ltd. <https://www.jeol.com/> (accessed 2024-11-14).
- (10) Highly Nonstoichiometric YAG Ceramics with Modified Luminescence Properties - Cao - 2023 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/full/10.1002/adfm.202213418> (accessed 2024-11-28).
- (11) Genevois, C.; Bazzouai, H.; Boyer, M.; Ory, S.; Ledemi, Y.; Messaddeq, Y.; Pitcher, M. J.; Allix, M. Emergence of A-Site Cation Order in the Small Rare-Earth Melilites SrREGa₃O₇ (RE = Dy–Lu, Y). *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (16), 12339–12354. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01565>.

Chapitre III : Exploration du diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Chapitre III : Exploration du diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	63
3.1. Exploration du diagramme pseudo-ternaire par lévitation aérodynamique	68
3.2. Essais de synthèse de quelques compositions du diagramme pseudo-ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	72
3.3. Synthèses sous oxygène	73
3.3.1. La composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-70\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°1)	74
3.3.2. La composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°2)	75
3.3.3. La composition $30\text{Gd}_2\text{O}_3 - 60\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°3)	78
3.4. Volatilisation lors de la fusion des matériaux par ADL	80
Conclusion du chapitre	82
Références bibliographiques	83

L'exploration du diagramme pseudo-binaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ s'inscrit dans le cadre du projet HEMERALD visant à synthétiser de nouvelles (vitro-)céramiques transparentes pour des applications LASER dans le proche/moyen infrarouge. L'objectif des synthèses au cours de ce travail est d'explorer le diagramme afin de découvrir un domaine dans lequel les compositions sont vitrifiables et d'ainsi les recristalliser complètement pour obtenir une céramique transparente. Dans le chapitre 1, des céramiques transparentes élaborées par cristallisation complète d'un verre massif ont été décrites. C'est le cas notamment des compositions $Y_3Al_5O_{12}$ ou $BaAl_4O_7$ développées au CEMHTI. Pour synthétiser ces matériaux, un précurseur amorphe est d'abord synthétisé puis recristallisé complètement afin d'obtenir la vitro-céramique transparente.

Dans le cadre de notre travail, la synthèse du matériau amorphe, qui constitue la première étape de la synthèse des céramiques transparente est réalisée par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . De plus, une telle étude nécessite la synthèse d'un grand nombre d'échantillons, la méthode de synthèse par lévitation aérodynamique est donc particulièrement adaptée. Cette méthode a déjà été utilisée pour l'exploration de diagrammes composés d'oxydes de terres rares ayant des températures de fusion élevées. C'est le cas notamment du diagramme pseudo-binaire $La_2O_3 - Ga_2O_3$ sondé par *Yoshimoto et al* en 2017. Une zone de vitrification a été découverte en 2017 dans le diagramme pseudo-binaire $xLa_2O_3-(100-x)Ga_2O_3$ pour $20 \leq x \leq 67$ comme le montre la [figure III.1](#).

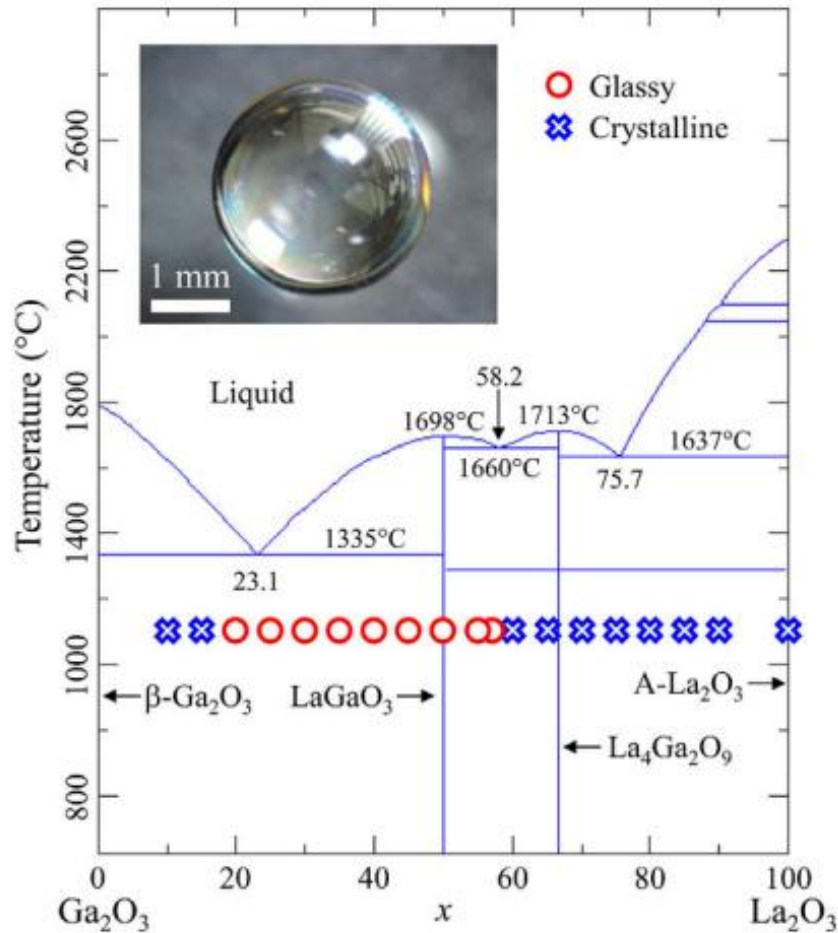


Figure III.1 : Illustration de la zone de vitrification dans le diagramme pseudo-binaire $x\text{La}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$. L'encart montre une photographie d'une bille de verre obtenue dans la zone de vitrification. D'après Yoshimoto et al.¹

L'élaboration de ces échantillons vitreux a été effectuée par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous un flux d'oxygène. Les auteurs ont pu obtenir une transparence de 270 nm jusqu'à 10 μm pour l'échantillon $55\text{La}_2\text{O}_3 - 45\text{Ga}_2\text{O}_3$ grâce à une basse énergie de phonon du matériau.

L'année suivante, cette équipe de chercheurs s'est intéressée aux diagrammes pseudo-ternaires $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Nb}$ ou Ta). L'ajout d'un troisième oxyde tel que Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 est en effet intéressant pour plusieurs raisons telles que l'augmentation de l'indice de réfraction des verres^{2,3} ou encore une meilleure capacité de formation du verre⁴.

La figure III.2 présente les diagrammes obtenus dans lesquels sont représentées les domaines de vitrification.

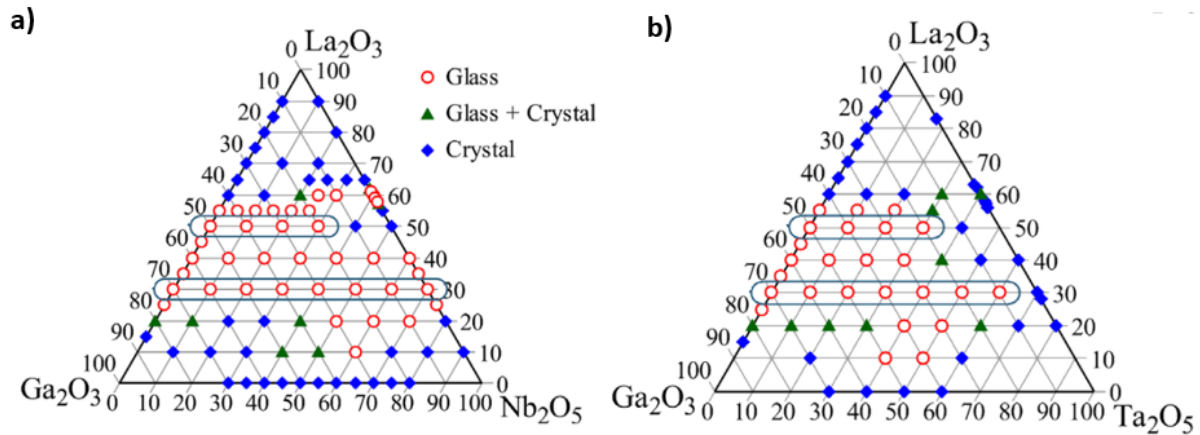


Figure III.2 : Domaines de vitrification dans les diagrammes pseudo-ternaires a) $La_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ et b) $La_2O_3 - Ga_2O_3 - Ta_2O_5$. Les cercles rouges représentent les compositions vitrifiables au sein des diagrammes. D'après Yoshimoto et al⁵.

Les diagrammes présentent des domaines de vitrification étendus et l'ajout de Ta_2O_5 ou de Nb_2O_5 a montré un effet positif sur la stabilité thermique des verres. De plus, les échantillons présentent des indices de réfraction élevés ainsi qu'une transparence sur une large fenêtre optique. Le nombre d'Abbe - qui définit la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (dispersion chromatique) - décroît avec l'augmentation de l'indice de réfraction.

Une autre méthode d'élaboration des céramiques transparentes via l'utilisation de la lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 est la cristallisation directe à partir du liquide surfondu comme évoqué dans le chapitre 1. Des échantillons transparents ont par exemple été obtenus par *J. Fan et al*⁶ dans le cadre de la cristallisation du composé $La_2Ga_3O_{7.5}$ sous forme de céramique transparente par cristallisation du liquide surfondu.

Ces deux méthodes, à savoir la cristallisation complète d'un verre massif ou la cristallisation directe du liquide surfondu représentent deux méthodes possibles conduisant à l'obtention de composés hors-équilibre pouvant mener à l'élaboration de céramiques transparentes. Dans le cadre de ce projet, le diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ a été choisi pour être exploré en s'inspirant des travaux précédemment cités. Le gadolinium étant plus lourd que le lanthane, une énergie de phonons plus basse que dans le cas du diagramme $La_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ peut être espérée (voir section 2 chapitre 1) et donc une transparence plus loin dans l'infrarouge envisagée. De plus, l'holmium étant choisi comme ion optiquement actif dans le cadre de ces travaux, il est nécessaire qu'une grande concentration de cet ion puisse être incorporée dans les échantillons. Le gadolinium présente le même degrés d'oxydation (+3) ainsi qu'un rayon cationique similaire ($r(Gd^{3+}) = 1.053 \text{ \AA}$, $r(Ho^{3+}) = 1.015 \text{ \AA}$) ce qui fait de l'oxyde de gadolinium un très bon candidat pour ce projet.

L'objectif de ce travail est donc de découvrir une zone de vitrification dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ en utilisant un système de lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 comme méthode d'élaboration et d'analyser les effets de la recristallisation des verres en vue de l'obtention de nouvelles phases cristallisées. Cette méthode est largement utilisée pour former des matériaux originaux présentant des indices de réfraction élevés même sans formateur de verre^{5,7-13}.

3.1. Exploration du diagramme pseudo-ternaire par lévitation aérodynamique

Lors des synthèses par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 , plusieurs gaz peuvent être utilisés afin d'adapter les conditions expérimentales aux besoins de la synthèse. Les deux gaz utilisés couramment au laboratoire CEMHTI sont l'argon et l'oxygène. Chacun de ces gaz présente des avantages et des inconvénients. Par exemple, l'argon permet une très bonne stabilité de l'échantillon pendant la lévitation grâce à une bonne densité relative ($d(\text{Ar}) = 1.38$) mais la vitesse de refroidissement est plus faible que lorsque l'oxygène est utilisé, bien que ce dernier ne permette pas une aussi bonne stabilité lors de l'expérience ($d(\text{O}_2) = 1.11$). Le choix du gaz de lévitation est crucial pour l'exploration du diagramme. En effet, selon le gaz utilisé, les vitesses de refroidissement sont modifiées et les produits de la synthèse peuvent être différents. C'est ce qu'a montré W. Cao dans le cadre de sa thèse au CEMHTI lors de synthèses de $\text{Y}_{3+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ¹⁴. La figure III.3 présente les courbes de refroidissement lors des synthèses ainsi que la nature des échantillons obtenus en fonction de la masse de l'échantillon (et donc de la vitesse de refroidissement).

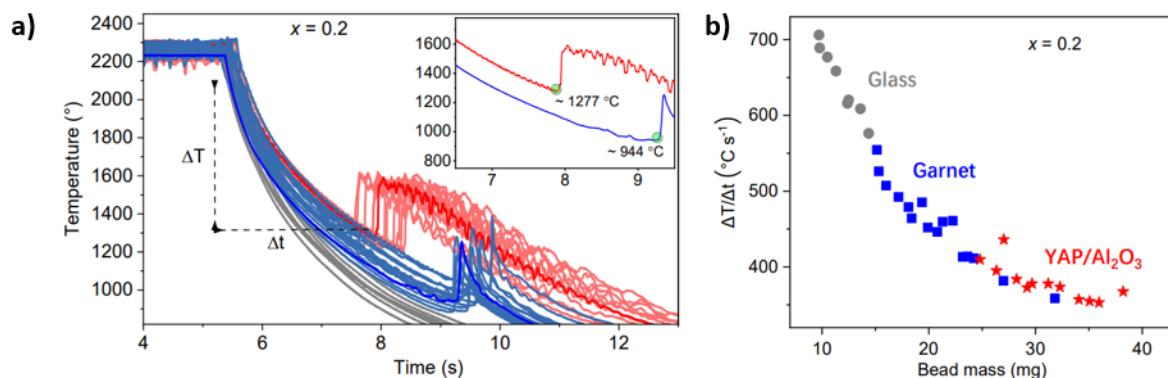


Figure III.3 : a) Courbes de refroidissement d'échantillons de composition $\text{Y}_{3.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$ pour des masses allant de 9 à 39 mg. b) Vitesses de refroidissement en fonction de la masse des billes de $\text{Y}_{3.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$ montrant la nature des échantillons obtenus après synthèse. D'après W. Cao¹⁴.

Nous avons choisi de commencer l'exploration du diagramme en utilisant l'argon comme gaz de lévitation.

Pour réaliser l'exploration du diagramme pseudo-ternaire, onze compositions ont tout d'abord été choisies au sein du diagramme en essayant de couvrir une zone assez large pour sonder la présence de domaines de vitrification en prenant comme modèle le travail de *Yoshimoto et al* évoqué dans l'introduction de ce chapitre. La [figure III.4](#) présente les compositions choisies placées dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

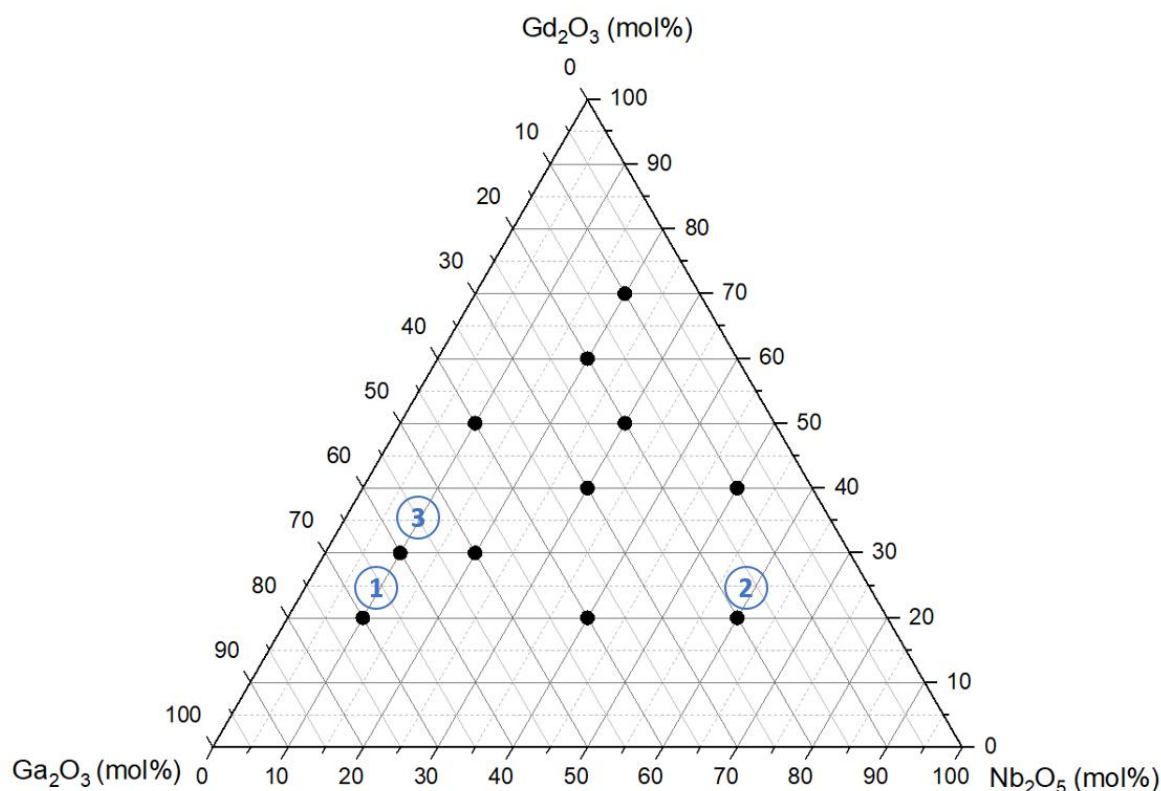


Figure III.4 : Diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Les cercles noirs représentent les compositions testées par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'argon. Les cercles bleus numérotés 1, 2 et 3 correspondent aux compositions étudiées plus en détails dans la suite du manuscrit.

Les échantillons ont été synthétisés par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 selon la méthode présentée dans le chapitre II « Techniques expérimentales ». La même buse en cuivre a été utilisée pour chaque composition afin d'assurer une reproductibilité dans les synthèses. Pour tous les échantillons, un flash lumineux a été observé lors du refroidissement grâce à la caméra du système de lévitation témoignant d'un événement exothermique pouvant attester de la cristallisation de l'échantillon. Les différentes billes synthétisées ont ensuite été analysées en diffraction des rayons X pour i) confirmer la nature cristalline des échantillons et ii) déterminer la ou les phases cristallines en

présence. La [figure III.5](#) montre un exemple de diagramme de diffraction des rayons X correspondant à la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-70\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5$.

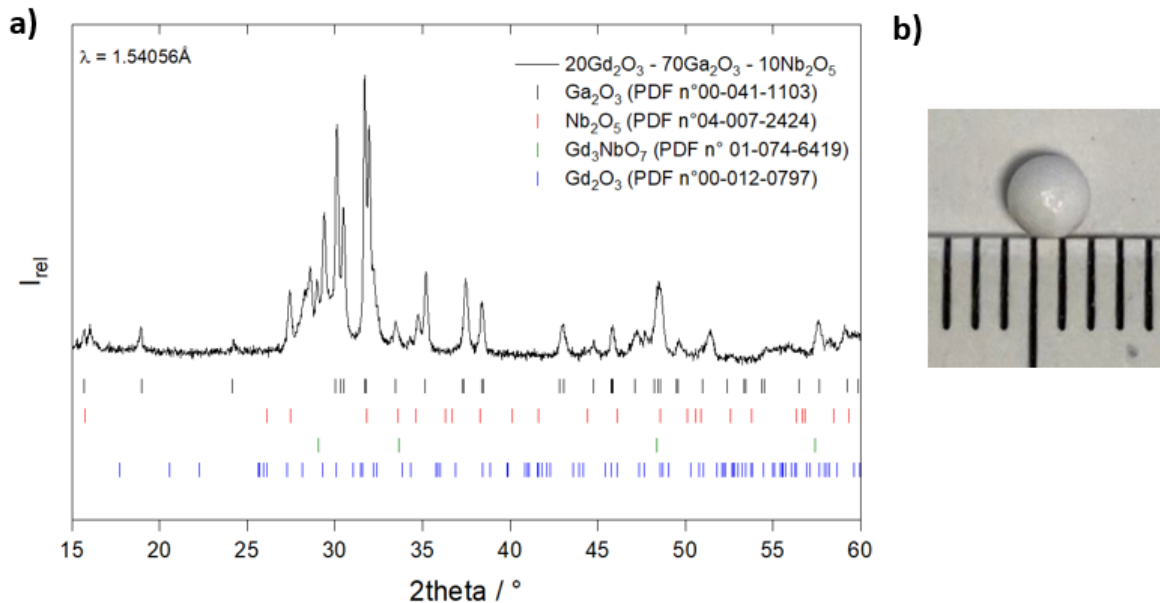


Figure III.5 : a) Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire de la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$. b) Photographie de la bille obtenue lors de la synthèse par ADL de la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$.

L'identification réalisée avec le logiciel EVA (Bruker) montre la présence de quatre phases cristallines au sein de l'échantillon. Ces phases correspondent à des produits thermodynamiquement stables sur les diagrammes pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ou $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ déjà connues et répertoriées. La photographie de la bille est présentée en [figure III.5.b](#) et montre un échantillon totalement opaque. Pour les neuf autres échantillons, la synthèse a conduit inévitablement à un échantillon cristallin présentant plusieurs phases cristallines issues des diagrammes pseudo-binaires. La [figure III.6](#) présente le diagramme ternaire dans lequel sont placées les phases principales obtenues lors des synthèses par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous argon.

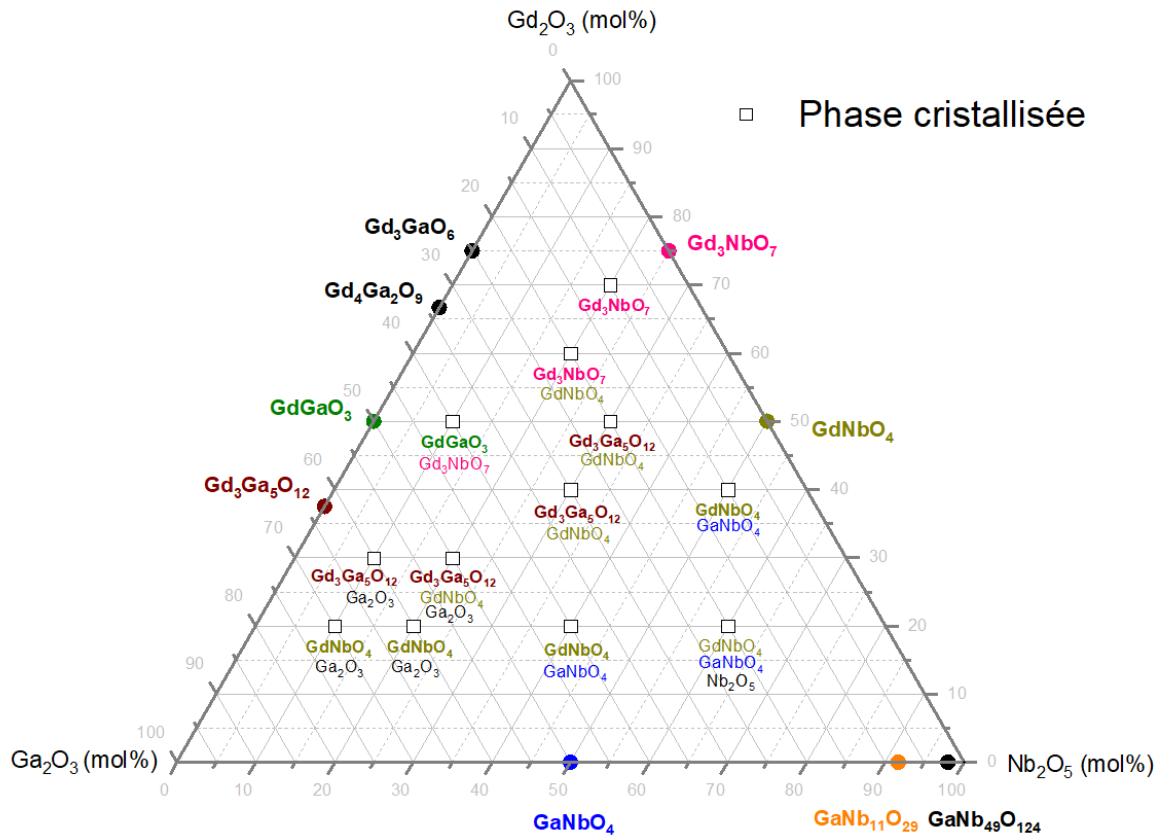


Figure III.6 : Diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sur lequel sont positionnées les phases majoritaires obtenues après synthèses par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'argon. Les phases thermodynamiquement stables des diagrammes pseudo-binaires $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sont également indiquées.

Il est nécessaire de noter tout d'abord que la synthèse par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 n'a permis d'obtenir aucun échantillon amorphe au sein du diagramme pseudo-ternaire. En effet, tous les échantillons présentent au moins une phase cristalline et certains peuvent en présenter trois. De plus, les phases obtenues dans les échantillons sont déjà connues et répertoriées, montrant qu'aucun composé hors-équilibre n'est élaboré pour ces compositions.

La méthode de synthèse par ADL permet d'atteindre de grandes vitesses de refroidissement en fonction du gaz utilisé lors de la synthèse comme évoqué précédemment. Ces vitesses de refroidissement peuvent être par exemple deux fois plus élevées en utilisant l'oxygène plutôt que l'argon comme dans l'exemple des YAG synthétisés par W. Cao (figure III.3).

En amont de ces synthèses, nous avons voulu vérifier que les résultats des publications sur le diagramme $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ étaient reproductibles sur le dispositif du laboratoire. Pour ce faire, quelques compositions de ce diagramme ont été synthétisées.

3.2. Essais de synthèse de quelques compositions du diagramme pseudo-ternaire

 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Après avoir choisi de remplacer l'argon par l'oxygène, nous avons décidé de mener une étude préliminaire sur quelques compositions du diagramme $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ dont la zone vitrifiable est reportée dans la littérature et discutée dans l'introduction de ce chapitre. Ces tests ont été effectués afin de valider la reproductibilité de la synthèse de ce type de compositions rapporté dans la littérature avec le dispositif du laboratoire. Les diffractogrammes des échantillons synthétisés sont présentés figure III.7.

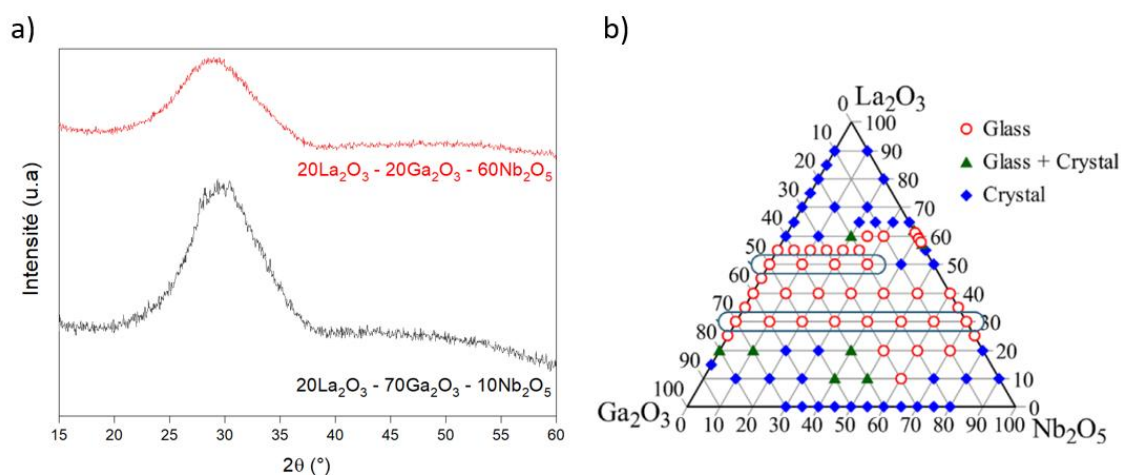


Figure III.7 : a) Diffractogrammes des compositions a) $20\text{La}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$, b) $20\text{La}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ synthétisées par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'oxygène et b) rappel du diagramme pseudo-ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ reporté dans la littérature par Yoshimoto et al.

La première composition, $20\text{La}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$, a été choisie dans un domaine conduisant à un verre comportant des traces de cristallisation et la seconde composition, $20\text{La}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$, dans un domaine conduisant uniquement à un verre. La première composition synthétisée mène effectivement à un verre et le diffractogramme présente quelques pics très peu intenses pouvant évoquer la présence d'un peu de phase cristallisée au sein de l'échantillon. La seconde composition synthétisée conduit quant à elle à un échantillon amorphe comme attendu. Ces expériences étant réalisées dans le cadre d'une vérification de reproductibilité, les conditions expérimentales ont été choisies identiques à celles de la littérature et par conséquent aucun essai n'a été fait en utilisant l'argon comme gaz de lévitation bien que cette expérience puisse être envisagée afin de comparer les résultats obtenus.

3.3. Synthèses sous oxygène

Après validation du dispositif expérimental pour les synthèses au sein du diagramme $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, les dix compositions du diagramme $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ont été synthétisées par ADL sous flux d'oxygène. La figure III.8 présente le diagramme pseudo-ternaire dans lequel sont indiqués les produits obtenus.

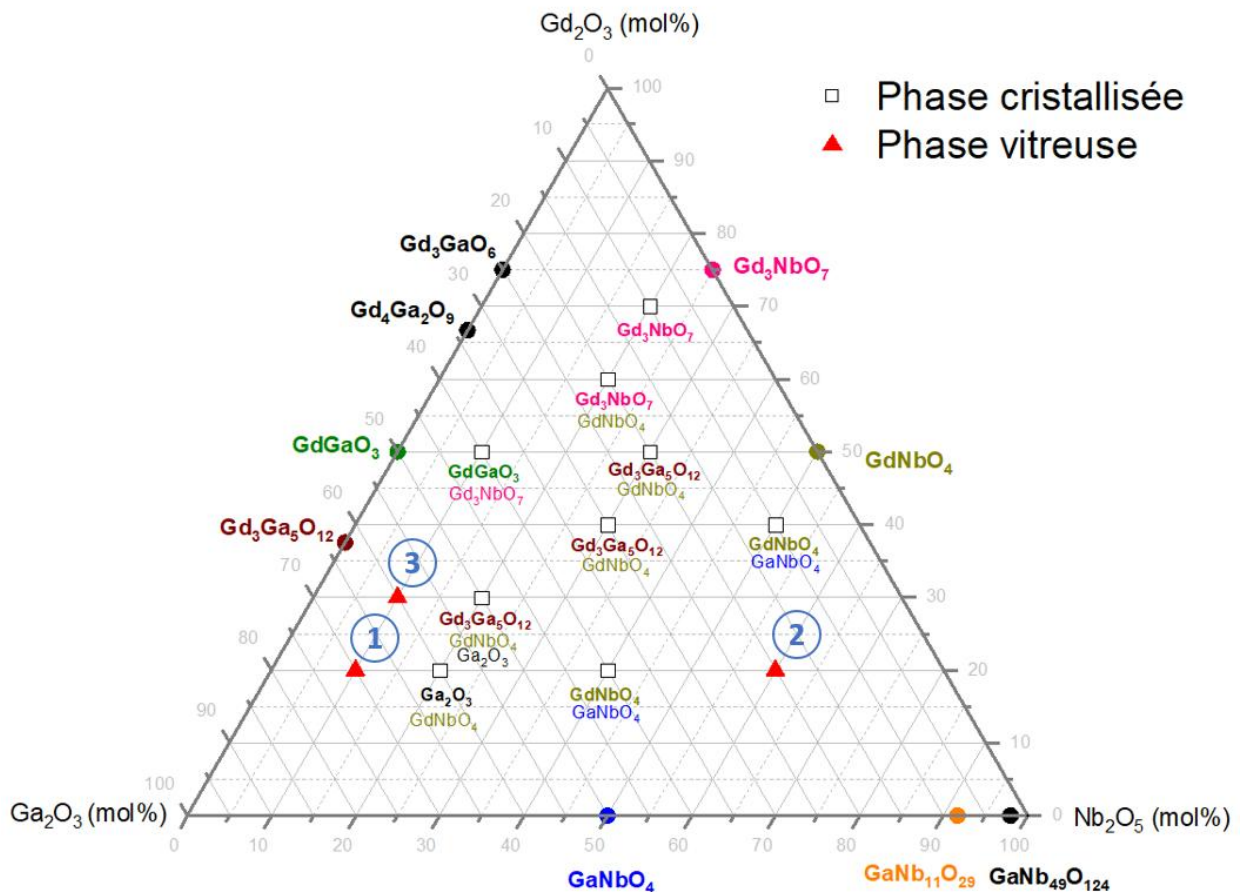


Figure III.8 : Diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sur lequel sont positionnées les phases majoritaires obtenues après synthèses par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'oxygène. Les phases thermodynamiquement stables des diagrammes pseudo-binaires $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sont également indiquées. Les cercles pleins colorés correspondent aux phases thermodynamiques reportées dans la littérature.

Les synthèses conduisent pour la plupart des échantillons à l'obtention d'échantillons non vitreux composés des mêmes phases cristallines obtenues lors des synthèses sous argon. Néanmoins, pour trois compositions, $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°1), $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°2), et $30\text{Gd}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°3), des échantillons transparents ont été obtenus pouvant évoquer un matériau amorphe.

Il est important de noter que l'élaboration de ces échantillons est très difficile et n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi seulement un faible nombre de billes a été

obtenu. Il en résulte que toutes les analyses destructives n'ont pas pu être réalisées sur chaque échantillon.

3.3.1. La composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-70\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°1)

Le premier échantillon d'intérêt correspond à la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-70\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ pour laquelle une bille transparente est obtenue. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l'échantillon est présenté en figure III.9.

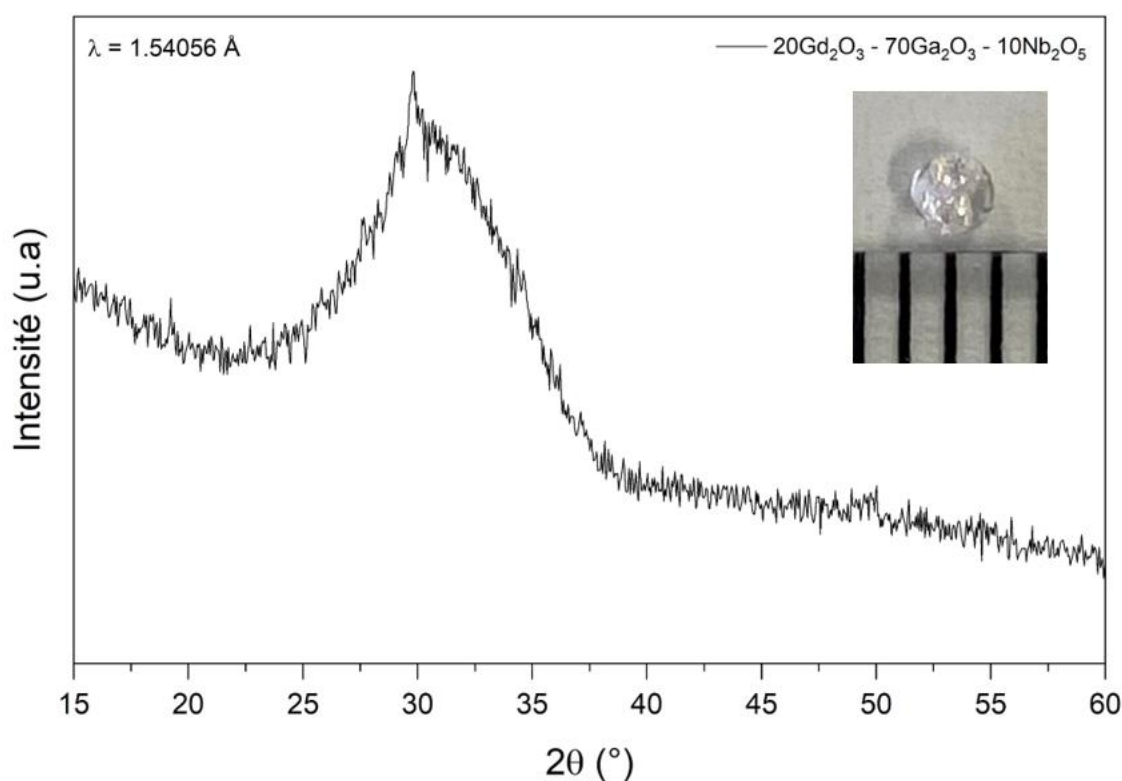


Figure III.9 : Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire sur la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-70\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ synthétisée par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'oxygène. L'encart montre une photographie de la bille.

Le diffractogramme montre un profil amorphe en diffraction des rayons X malgré la présence de pics de diffraction très peu intenses et donc difficiles voire impossibles à indexer. La photographie en encart de la figure III.9 montre une bille transparente présentant cependant des bulles en son centre. Ces bulles peuvent provenir d'une volatilisation d'un des oxydes lors de la synthèse. Ces phénomènes de volatilisation lors de synthèses par lévitation aérodynamique ont, en effet, déjà été observés notamment dans le cas de silicates de sodium et de potassium¹⁵.

Il est important de noter que de nombreuses tentatives d'obtenir des échantillons de verre ont été effectuées pour cette composition mais seules quelques billes présentant ce type de diffractogramme

ont pu être synthétisées. En effet, la reproductibilité de ces expériences n'a pas été concluante et la majorité des synthèses a conduit à des échantillons cristallisés polyphasiques.

Les quelques billes transparentes et amorphes obtenues ont été analysées en diffraction des rayons X de laboratoire une par une afin de s'assurer de l'absence de pics de cristallisation. Les poudres ont ensuite été mélangées pour obtenir assez d'échantillon en vue d'une expérience de diffraction des rayons X en température. La [figure III.10](#) présente les diffractogrammes obtenus *in situ* pour une gamme de température allant de 30 °C à 1200 °C.

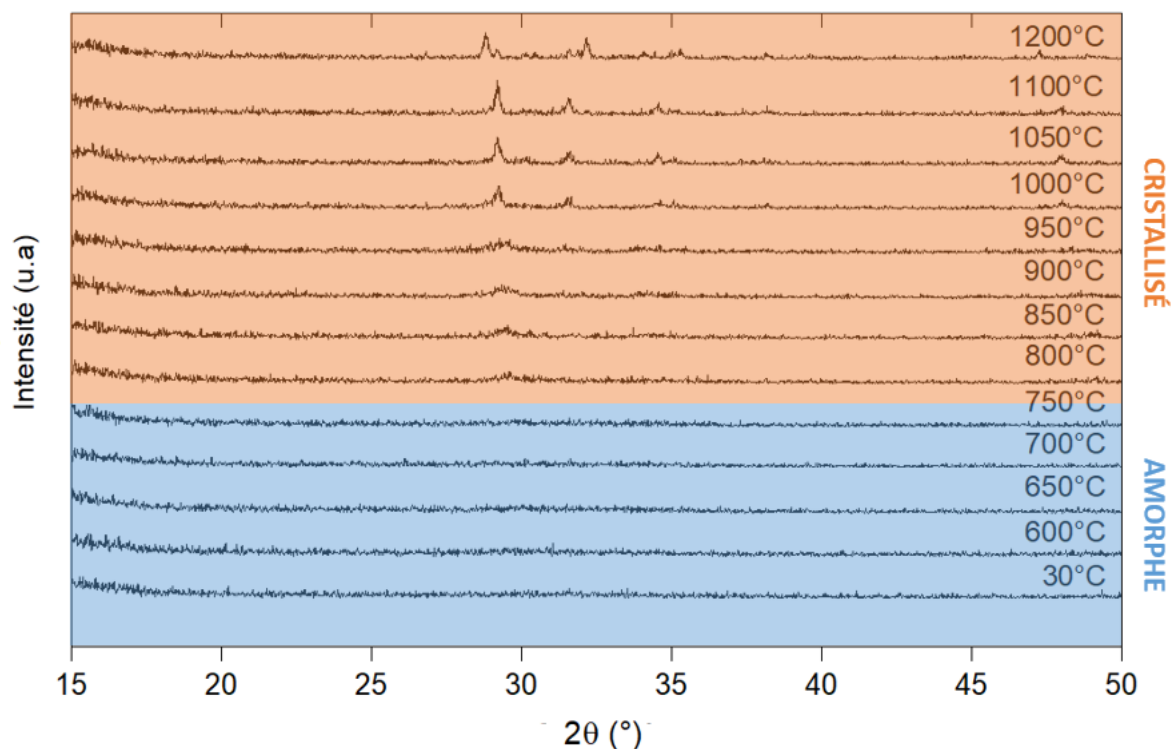


Figure III.10 : Diffraction des rayons X en fonction de la température pour la composition $20Gd_2O_3-70Ga_2O_3-10Nb_2O_5$ sur une gamme de température de 30 °C à 1200 °C.

Cette expérience de diffraction des rayons X *in situ* montre l'apparition d'une cristallisation du verre entre 750 °C et 850 °C. On note une apparition concomitante des phases Gd_2O_3 , Ga_2O_3 et Nb_2O_5 et aucun composé complexe ne cristallise lors du chauffage de cet échantillon.

3.3.2. La composition $20Gd_2O_3-20Ga_2O_3-60Nb_2O_5$ (composition n°2)

La seconde composition conduisant à des échantillons transparents est la composition $20Gd_2O_3 - 20Ga_2O_3 - 60Nb_2O_5$. Les billes synthétisées ont été broyées et analysées en diffraction des rayons X. Le diffractogramme correspondant à une bille transparente est présenté en [figure III.11](#).

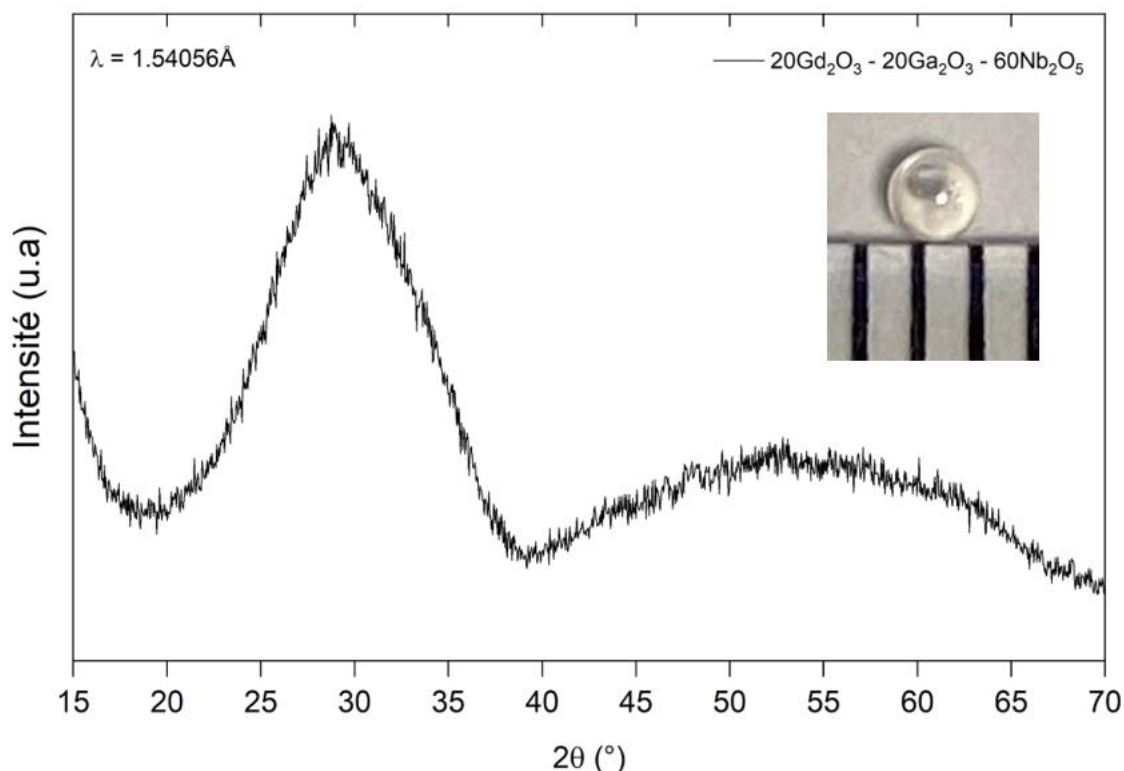


Figure III.11 : Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire d'une bille de verre de composition nominale $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ préparé par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . En encart est présentée une photographie de la bille de verre correspondante.

L'absence de pics de diffraction sur le diffractogramme confirme la nature amorphe de l'échantillon synthétisé. De plus, on note que, contrairement à la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°1), l'échantillon ne présente pas de bulle. Les billes de composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°2) présentant ce même type de diagramme de diffraction des rayons X ont été broyées et mélangées afin d'obtenir assez de poudre pour des analyses thermiques. Néanmoins, la difficulté d'élaboration de ces échantillons et la faible proportion de réussite de synthèse de verres combinées à la taille des échantillons (~ 2 mm de diamètre) nous ont contraints à réaliser les analyses sur de très faibles quantités de poudre, c'est pourquoi l'analyse thermique différentielle (ATD) a été choisie préférentiellement à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui nécessite une quantité plus importante d'échantillon. L'analyse thermique différentielle de cette composition est présentée en [figure III.12](#).

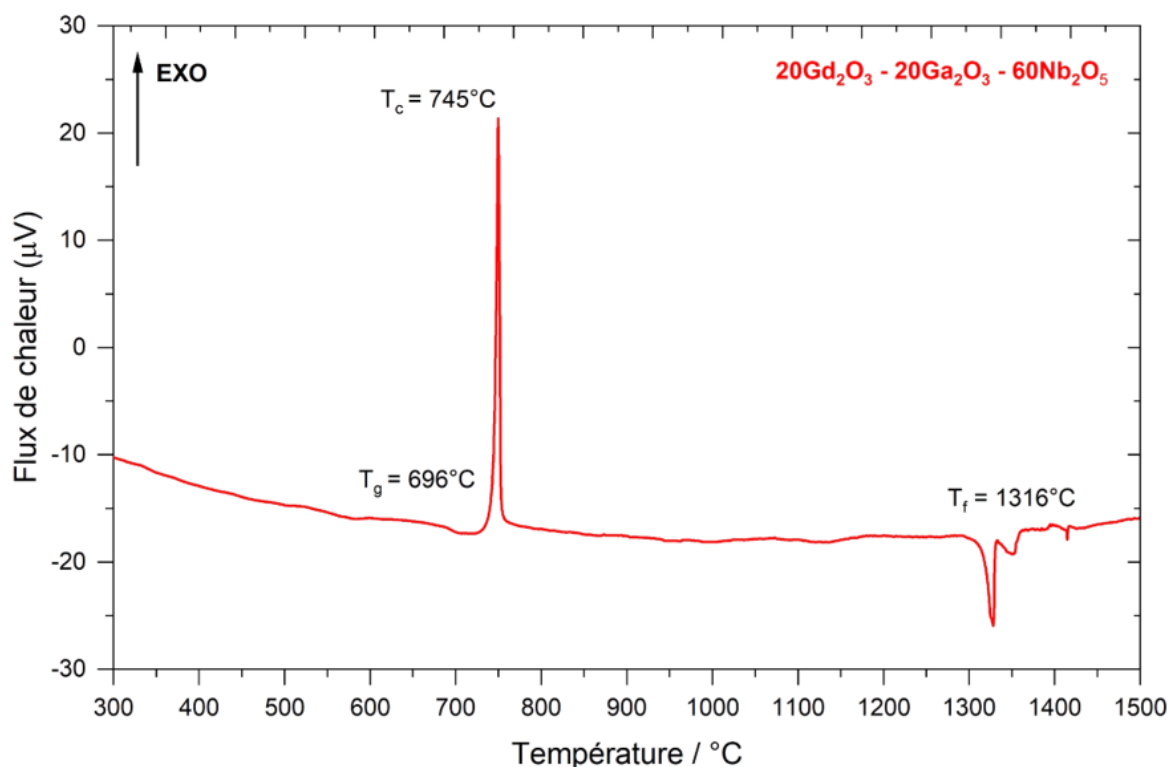


Figure III.12 : Analyse thermique différentielle (ATD) d'une bille de composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$. T_g correspond à la température de transition vitreuse, T_c à la température de cristallisation et T_f à la température de fusion de l'échantillon. Les trois températures correspondent aux températures « onset ».

L'analyse thermique de cet échantillon montre trois températures correspondant à trois événements distincts. Tout d'abord la température de transition vitreuse (T_g) à 696°C avant la cristallisation de l'échantillon à 745°C (T_c). Cet écart de température entre la cristallisation ($T_c = 745^\circ\text{C}$) et la température de transition vitreuse ($T_g = 696^\circ\text{C}$) est très faible ($T_c - T_g = 49^\circ\text{C}$). Ce faible écart témoigne d'un verre présentant une faible stabilité thermique¹⁶ justifiant la difficulté d'obtenir des échantillons amorphes, même par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . Une étude en diffraction des rayons X *in situ* a été réalisée afin de confirmer la température de cristallisation. Les diffractogrammes sont présentés en [figure III.13](#).

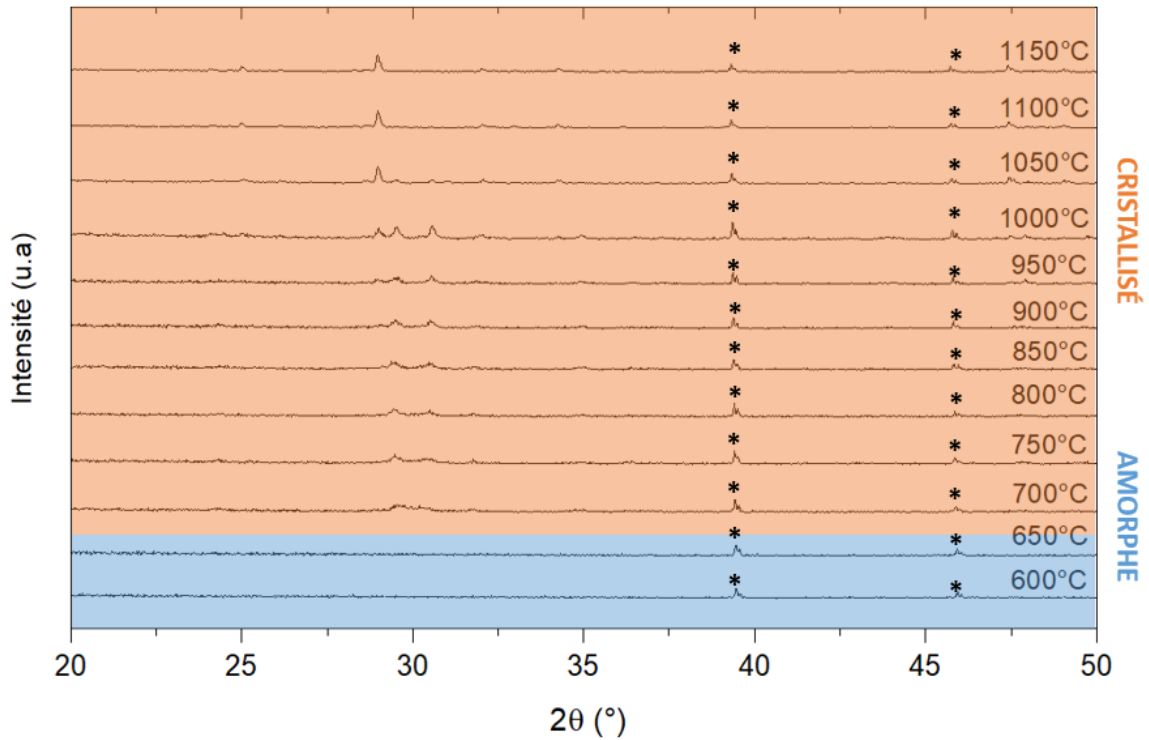


Figure III.13 : Diffraction des rayons X en fonction de la température pour la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{Nb}_2\text{O}_5$ sur une gamme de température de 600 °C à 1150 °C. Les pics marqués d'un astérisque correspondent au silicium du porte échantillon visible à cause d'une quantité réduite d'échantillon analysé.

La diffraction des rayons X *in situ* confirme une température de cristallisation entre 650 °C et 700 °C qui est en accord avec la température obtenue par ATD (figure III.12). De 700 °C à 1000 °C, on observe la cristallisation de l'échantillon vers des phases thermodynamiquement stables des diagrammes pseudo-binaires $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

L'obtention de ces deux échantillons amorphes au sein du diagramme ternaire nous a poussé à rechercher d'autres compositions proches de celle-ci afin de déterminer si un domaine de vitrification étendu pouvait être envisagé. Plusieurs compositions ont été explorées mais une seule a permis d'obtenir d'autres échantillons amorphes.

3.3.3. La composition $30\text{Gd}_2\text{O}_3 - 60\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (composition n°3)

Les synthèses des billes de composition $30\text{Gd}_2\text{O}_3 - 60\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ ont permis d'obtenir quelques billes transparentes. Ces échantillons ont été broyés et analysés par diffraction des rayons X de laboratoire. Un diffractogramme est présenté en figure III.14.

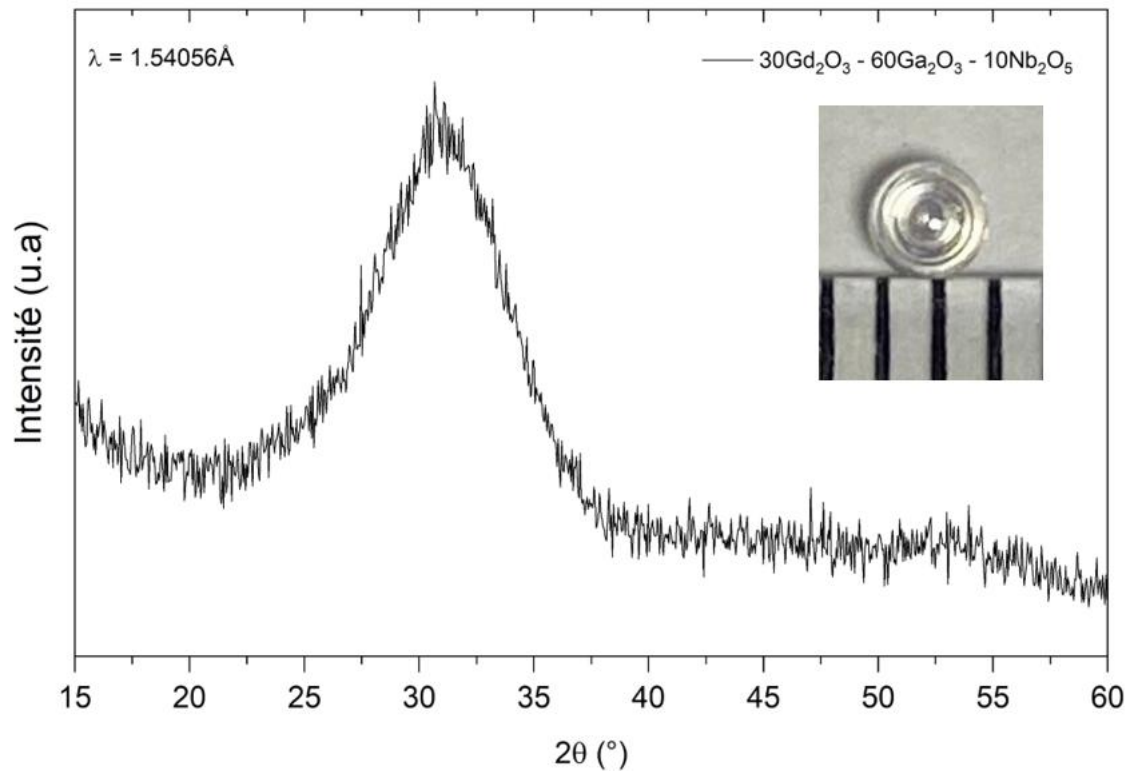


Figure III.14 : Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire d'une bille de verre de composition nominale $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ préparé par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . En encart est présentée une photographie de la bille de verre correspondante.

Le diagramme de diffraction des rayons X indique une nature amorphe de l'échantillon. On observe cependant la présence de bulles au sein de la bille (visible dans l'encart de la [figure III.14](#)) comme dans le cas de la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 70\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$ ([figure III.9](#)) qui peuvent provenir de la volatilisation d'un ou plusieurs oxydes pendant le chauffage. La difficulté à obtenir des billes de verre pour cette composition nous a conduit à réaliser une analyse thermique par ATD. La [figure III.15](#) présente la courbe obtenue dans le cadre de cette analyse.

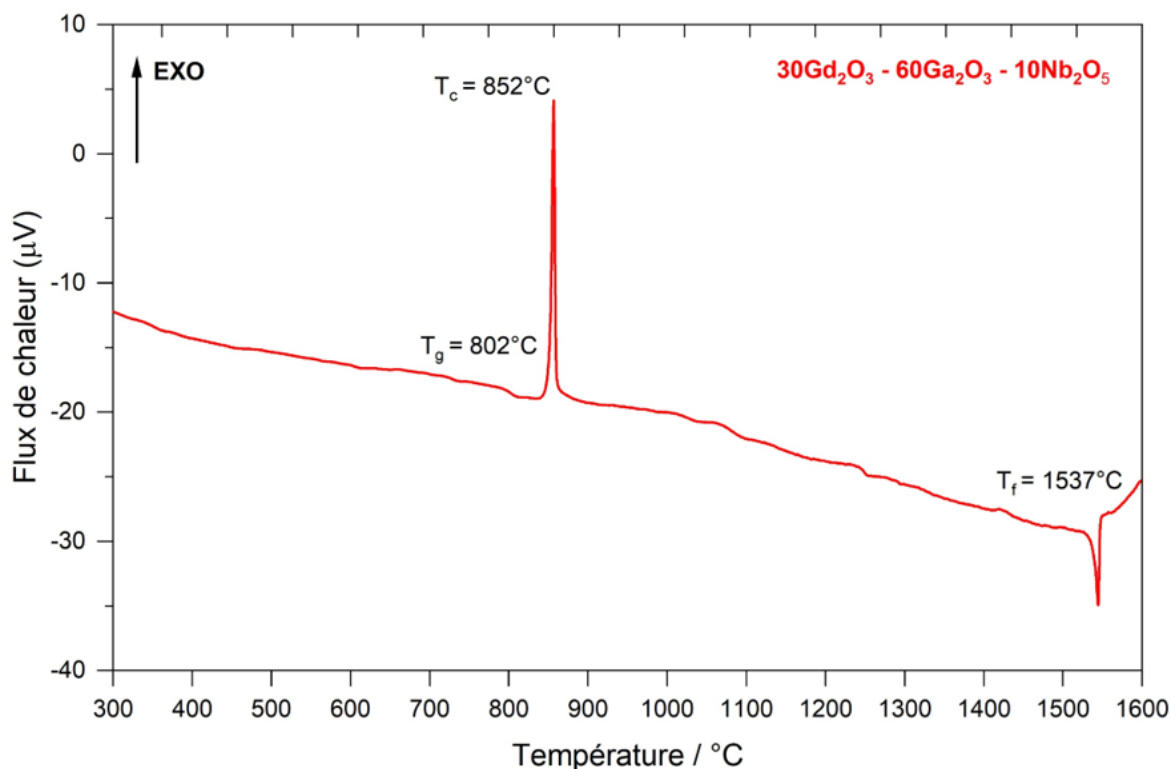


Figure III.15 : Analyse thermique différentielle (ATD) d'une bille de composition $30\text{Gd}_2\text{O}_3 - 60\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5$. T_g correspond à la température de transition vitreuse, T_c à la température de cristallisation et T_f à la température de fusion de l'échantillon.

A l'instar de la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 20\text{Ga}_2\text{O}_3 - 60\text{Nb}_2\text{O}_5$ discutée précédemment, l'analyse thermique différentielle de ces échantillons présente trois événements intéressants. Tout d'abord la température de transition vitreuse (T_g) à 802°C à laquelle succède la cristallisation de l'échantillon (T_c) à 852°C . L'écart entre ces deux températures ($T_c - T_g = 50^\circ\text{C}$) témoigne ici encore de compositions vitreuses très instables thermiquement. La fusion de l'échantillon survient quant à elle à 1537°C . L'instabilité thermique des échantillons observée grâce aux analyses thermiques est totalement en accord avec la grande difficulté d'obtention des échantillons amorphes au sein de ce diagramme pseudo-ternaire.

L'absence de reproductibilité de ces synthèses nous a menés à nous questionner sur les raisons pour lesquelles les billes obtenues présentaient un profil amorphe dans de rares cas sans que la méthode de synthèse ne soit changée. Notre hypothèse s'est bâtie sur une observation faite lors des synthèses par ADL.

3.4. Volatilisation lors de la fusion des matériaux par ADL

Lors de l'élaboration des matériaux par fusion des oxydes dans un système de lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser CO_2 , un dégagement gazeux (fumée) a pu être observé

dans l'enceinte lors de la fusion des échantillons. Celle-ci pouvant être due à la volatilisation d'un ou plusieurs oxydes, des analyses EDS ont été conduites afin d'étudier les compositions obtenues sur plusieurs échantillons pour les comparer aux compositions nominales. La volatilisation lors de synthèses de compositions contenant des oxydes (tels que B_2O_3 ou des oxydes d'alcalins) a déjà été mise en évidence par le passé.^{15,17,18}

Les analyses EDS ont été effectuées au moyen d'un microscope électronique à balayage. Les billes ont été polies afin d'obtenir une section sans rayures dans le volume de la bille. Les spectres ont été acquis sur une large zone pour chaque échantillon afin de prendre en compte toutes les phases dans le calcul des fractions molaires de chaque oxyde.

La [figure III.16](#) présente le diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ dans lequel sont indiquées les compositions souhaitées ainsi que les compositions obtenues après la synthèse par ADL.

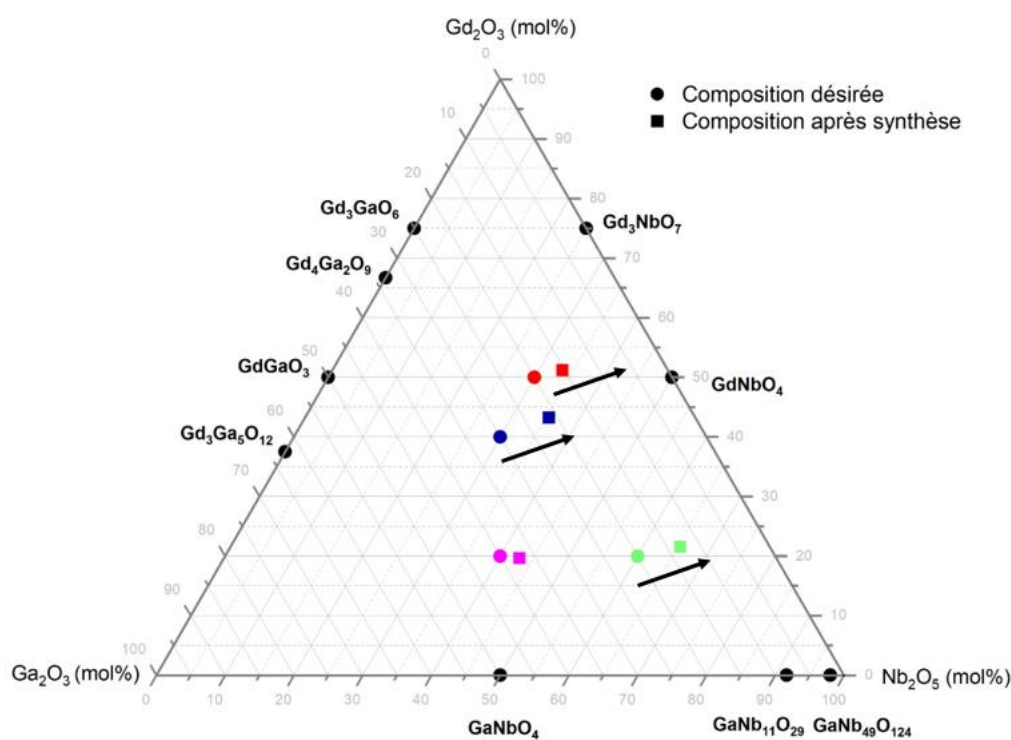


Figure III.16 : Diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ sur lequel sont positionnées les compositions obtenues après synthèses par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 sous flux d'oxygène. Les cercles de couleur représentent la composition désirée et les carrés représentent les compositions déterminées par analyses EDS sur les sections polies des échantillons. Les flèches noires indiquent la tendance de variation de composition observée pour trois des échantillons.

Les quatre compositions présentent une variation de composition cohérente avec la perte d'oxyde de gallium. En effet, on observe une augmentation de la fraction molaire en oxyde de gadolinium et d'oxyde de niobium pour les compositions ainsi qu'une diminution de la fraction molaire en oxyde de gallium. Seule la composition $20\text{Gd}_2\text{O}_3 - 40\text{Ga}_2\text{O}_3 - 40\text{Nb}_2\text{O}_5$ présente une fraction molaire en oxyde de gadolinium légèrement diminuée. Ces différences entre la composition désirée et la composition obtenue semblent donc liées à la volatilisation de l'oxyde de gallium qui fait dériver la composition souhaitée vers une composition obtenue différente. La volatilisation de l'oxyde de gallium dépend de la masse d'échantillon, de la durée de l'expérience ou encore de la fraction molaire en oxyde de gallium ce qui rend difficile voire impossible la reproductibilité des synthèses. Ainsi, l'élaboration de céramiques transparentes par recristallisation complète d'un verre massif, pour laquelle le contrôle de la composition est crucial, n'est pas envisageable pour ce diagramme pseudo-ternaire en utilisant cette méthode de synthèse.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'exploration du diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ a été réalisée en utilisant la lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser CO_2 comme technique de synthèse. Deux gaz de lévitation ont été utilisés afin de sonder un possible domaine de vitrification. Les synthèses par ADL sous flux d'argon n'ont mené ni à des matériaux amorphes, ni à la découverte de nouvelles phases hors-équilibre au sein du diagramme pseudo-ternaire. Les synthèses effectuées sous oxygène ont, quant à elles, permis de mettre en évidence trois compositions d'intérêt amorphes qui ont pu être caractérisées par diffraction des rayons X, diffraction des rayons X *in situ* ou analyse thermique différentielle. Aucune phase hors-équilibre n'a pu être observée par cristallisation du liquide surfondu.

Lors des synthèses, des dégagements de fumée ont pu être observés lors du chauffage de l'échantillon, suggérant la volatilisation d'un ou plusieurs oxydes. Des analyses en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont donc été entreprises afin de déterminer quels oxydes étaient concernés et dans quelles proportions. Ces expériences ont mis en évidence une volatilisation de l'oxyde de gallium, présent dans ces compositions comme formateur de verre, dans des proportions variables selon la composition de départ, ce qui explique la difficulté de reproductibilité des synthèses et la complexité d'obtenir des verres au sein de ce diagramme. La volatilisation de l'oxyde de gallium est donc une problématique majeure dans le cas où une cristallisation complète et congruente d'un verre massif est envisagée. Dans le cas où cette volatilisation pouvait être évitée, les trois compositions vitrifiables identifiées au sein du diagramme ternaire seraient néanmoins prometteuses et pourraient par la suite faire l'objet d'analyses afin de connaître leur gamme de transparence, leur indice de réfraction ou

encore leur nombre d'Abbe. De plus, un dopage avec l'holmium pourrait être réalisé pour effectuer des analyses de spectroscopie de luminescence et tester un effet laser sur les composés.

Références bibliographiques

- (1) Yoshimoto, K.; Masuno, A.; Ueda, M.; Inoue, H.; Yamamoto, H.; Kawashima, T. Low Phonon Energies and Wideband Optical Windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses Prepared Using an Aerodynamic Levitation Technique. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 45600. <https://doi.org/10.1038/srep45600>.
- (2) Kokubo, T.; Inaka, Y.; Sakka, S. Glass Formation and Optical Properties of Glasses in the Systems (R_2O or $\text{R}'\text{O}$)- $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Ga}_2\text{O}_3$. *Int. Symp. Glass Proc. Second Beijing Symp. Glass* **1986**, 80 (1), 518–526. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90440-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90440-0).
- (3) Kokubo, T.; Inaka, Y.; Sakka, S. Formation and Optical Properties of (R_2O or $\text{R}'\text{O}$) - $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 81 (3), 337–350. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90501-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90501-6).
- (4) Komatsu, T.; Honma, T.; Tasheva, T.; Dimitrov, V. Structural Role of Nb_2O_5 in Glass-Forming Ability, Electronic Polarizability and Nanocrystallization in Glasses: A Review. *J. Non-Cryst. Solids* **2022**, 581, 121414. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121414>.
- (5) Yoshimoto, K.; Masuno, A.; Ueda, M.; Inoue, H.; Yamamoto, H.; Kawashima, T. Thermal and Optical Properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-(Nb}_2\text{O}_5 \text{ or Ta}_2\text{O}_5)$ Ternary Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (8), 3328–3336. <https://doi.org/10.1111/jace.15484>.
- (6) Fan, J.; Sarou-Kanian, V.; Yang, X.; Diaz-Lopez, M.; Fayon, F.; Kuang, X.; Pitcher, M. J.; Allix, M. $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$: A Metastable Ternary Melilite with a Super-Excess of Inter- Stitial Oxide Ions Synthesized by Direct Crystallization of the Melt. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (20), 9016–9025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03441>.
- (7) Weber, J. K. R.; Abadie, J. G.; Hixson, A. D.; Nordine, P. C.; Jerman, G. A. Glass Formation and Polyamorphism in Rare-Earth Oxide–Aluminum Oxide Compositions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83 (8), 1868–1872. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01483.x>.
- (8) Masuno, A.; Inoue, H. High Refractive Index of $0.30\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.70\text{Nb}_2\text{O}_5$ Glass Prepared by Containerless Processing. *Appl. Phys. Express* **2010**, 3 (10), 102601. <https://doi.org/10.1143/APEX.3.102601>.
- (9) Masuno, A.; Inoue, H.; Yoshimoto, K.; Watanabe, Y. Thermal and Optical Properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ High Refractive Index Glasses. *Opt. Mater. Express* **2014**, 4 (4), 710–718. <https://doi.org/10.1364/OME.4.000710>.
- (10) Rosales-Sosa, G. A.; Masuno, A.; Higo, Y.; Inoue, H.; Yanaba, Y.; Mizoguchi, T.; Umada, T.; Okamura, K.; Kato, K.; Watanabe, Y. High Elastic Moduli of a $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ Glass Fabricated via Containerless Processing. *Sci. Rep.* **2015**, 5 (1), 15233. <https://doi.org/10.1038/srep15233>.
- (11) Masuno, A.; Inoue, H.; Yu, J.; Arai, Y. Refractive Index Dispersion, Optical Transmittance, and Raman Scattering of BaTi_2O_5 Glass. *J. Appl. Phys.* **2010**, 108 (6), 063520. <https://doi.org/10.1063/1.3482040>.
- (12) Watanabe, Y.; Masuno, A.; Inoue, H. Glass Formation of Rare Earth Aluminates by Containerless Processing. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, 358 (24), 3563–3566. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.001>.
- (13) Yu, J.; Arai, Y.; Masaki, T.; Ishikawa, T.; Yoda, S.; Kohara, S.; Taniguchi, H.; Itoh, M.; Kuroiwa, Y. Fabrication of BaTi_2O_5 Glass–Ceramics with Unusual Dielectric Properties during Crystallization. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (8), 2169–2173. <https://doi.org/10.1021/cm0525555>.
- (14) Cao, W. Synthesis and Characterization of Highly Non-Stoichiometric Garnet Oxides, 2021. <http://www.theses.fr/2021ORLE3182/document>.

- (15) Baborák, J.; Yembele, M.; Vařák, P.; Ory, S.; Véron, E.; Pitcher, M. J.; Allix, M.; Nekvindová, P.; Zandonà, A. Key Melt Properties for Controlled Synthesis of Glass Beads by Aerodynamic Levitation Coupled to Laser Heating. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2023**, *14* (3), 455–467. <https://doi.org/10.1111/ijag.16627>.
- (16) Saad, M.; Poulain, M. Glass Forming Ability Criterion. *Mater. Sci. Forum* **1987**, *19–20*, 11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>.
- (17) Brewer, Leo. Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes. *Chem. Rev.* **1953**, *52* (1), 1–75. <https://doi.org/10.1021/cr60161a001>.
- (18) Lamoreaux, R. H.; Hildenbrand, D. L.; Brewer, L. High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16* (3), 419–443. <https://doi.org/10.1063/1.555799>.

Chapitre IV : Exploration du diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Chapitre IV : Exploration du diagramme pseudo-binaire $Gd_2O_3 - Nb_2O_5$	85
4.1. Essais de synthèses par voie solide	91
4.2. Voie de synthèse hors-équilibre	94
4.2.1. Etude structurale des céramiques dans la solution solide $Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)	98
4.2.1.1 Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$)	99
4.2.1.2 Etude du composé $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$)	103
4.2.1.3 Etude du composé $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$)	106
4.2.2. Etude de la microstructure des céramiques	113
4.2.2.1 Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$)	113
4.2.2.2 Etude des composés $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$)	117
4.2.3. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal	120
4.2.3.1 $Gd_{3.2}Nb_{0.8}O_{6.8}$ ($x = 0.2$)	121
4.2.3.2. $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$)	122
4.2.4. Caractérisations optiques de la solution solide	123
4.2.4.1. Dopage à l'euporium ($Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x} : Eu^{3+}$)	123
4.2.4.2. Dopage à l'holmium ($Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x} : Ho^{3+}$)	125
4.3. Elargissement à la solution solide $Gd_{3+x}Ta_{1-x}O_{7-x}$	126
Conclusion du chapitre	130
Références bibliographiques	132

Comme évoqué dans le précédent chapitre, les très hautes températures nécessaires à la fusion des compositions contenant de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 ($T_f(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 2420^\circ\text{C}$) conduisent à une volatilisation de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 lors des synthèses réalisées au sein du diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Cette volatilisation mène à un changement de composition par rapport à la composition nominale souhaitée. Cette variation de composition lors des synthèses rend la reproductibilité des expériences très difficile voire impossible. De plus, aucune zone de vitrification au sein de ce diagramme pseudo-ternaire n'a été découverte et aucune céramique transparente n'a été synthétisée. Pour contourner ce verrou scientifique et tenter d'obtenir des céramiques transparentes, il a été décidé de recentrer le travail de thèse sur le diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Ces compositions présentent également un intérêt dans le cadre des applications recherchées dans ce projet grâce à la faible énergie de phonons induite par la masse molaire élevée des oxydes de gadolinium et de niobium.

Une partie de ce diagramme a été décrit en 1961 par Roth et al¹. Comme le montre la figure IV.1, la composition 50 mol% $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 50$ mol% Nb_2O_5 était alors décrite et conduisait au composé GdNbO_4 .

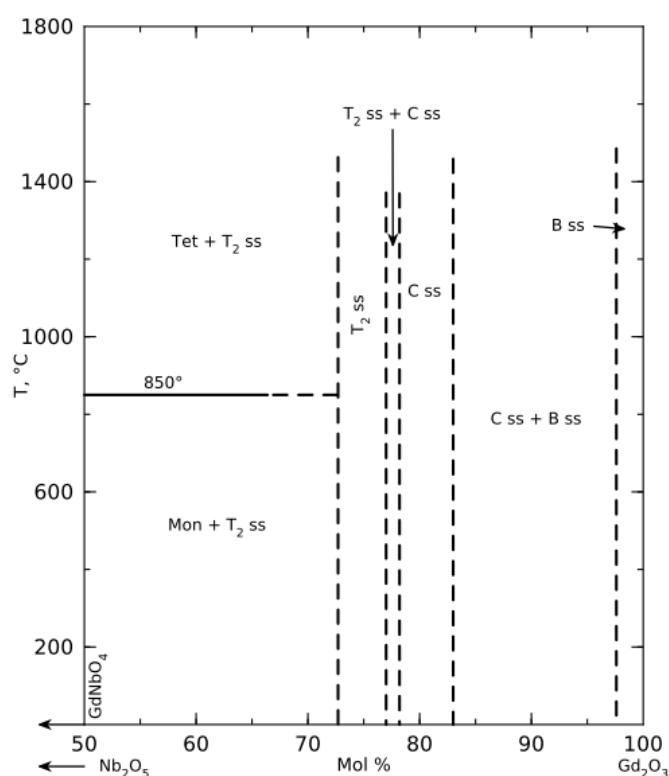


Figure IV.1. Diagramme pseudo-binaire $\text{GdNbO}_4 - \text{Gd}_2\text{O}_3$; subsolidus ($\sim 1400^\circ\text{C}$). Mon = monoclinique GdNbO_4 (structure type fergusonite), Tet = tétraédrique GdNbO_4 (structure type scheelite), T_2 = structure type fluorine distordue, C = cubique (structure type fluorine). D'après Roth et al¹

Une solution-solide était également reportée avec des structures de type fluorine ou fluorine lacunaire. Plus récemment, un regain d'intérêt a été observé pour la composition 75 mol% $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 25$

mol% Nb_2O_5 conduisant au composé Gd_3NbO_7 . Cette composition est digne d'intérêt pour les applications recherchées dans ce travail de thèse. En effet, certains matériaux de type A_3BO_7 tels que Lu_3NbO_7 , Y_3NbO_7 ou encore Gd_3TaO_7 peuvent être synthétisés sous forme de céramiques transparentes comme évoqué dans le chapitre I. Les oxydes lourds qui composent ces céramiques permettent d'obtenir une basse énergie de phonon, qui prévient les transferts d'énergie et assure une bonne transparence depuis le domaine visible jusque dans le moyen infrarouge. Comme expliqué dans l'introduction du chapitre III, l'holmium et le gadolinium partagent une valence identique et des rayons ioniques très proches ($r(Ho^{3+}) = 1.015 \text{ \AA}$, $r(Gd^{3+}) = 1.053 \text{ \AA}$)², ce qui rend le dopage du composé envisageable pour obtenir des milieux amplificateurs laser dans le moyen infrarouge.

La structure de Gd_3NbO_7 a été décrite dès 1964 par *Rooksby et al*³ comme étant cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), $a = 5.32 \text{ \AA}$) dérivant de la structure fluorine lacunaire. Comme le montre la [figure IV.2.a](#), cette structure comporte deux sites (i) $4a$ et (ii) $8c$. Les atomes de gadolinium et de niobium occupent le site $4a$ dans des proportions stœchiométriques tandis que les oxygènes occupent le site $8c$ avec un taux d'occupation de $7/8$, laissant une lacune d'oxygène positionnée de manière aléatoire au sein de la structure. Néanmoins, ces travaux ont été effectués en 1960 et les dispositifs expérimentaux n'étant pas aussi développés qu'à l'heure actuelle, les pics de faibles intensité ont pu ne pas être décelés conduisant à une interprétation superficielle de la structure des matériaux. Durant les dix dernières années, des études sur ce composé ont été conduites et sa structure précise est encore débattue au sein de la communauté scientifique. En effet, certaines publications attribuent une structure orthorhombique centrée-C avec un groupe d'espace non centro-symétrique $C222_1$ (n°20)^{4,5,6,7,8} tandis que d'autres études montrent que la structure peut être attribuée au groupe d'espace centro-symétrique $Cmcm$ (n°63)^{9,10,11}. Ces deux structures apparaissent comme une surstructure de la fluorine lacunaire ($2a_f \times \sqrt{2}a_f \times \sqrt{2}a_f$) dans laquelle le réseau cationique est composé de couches de GdO_8 et de NbO_6 , séparées par des atomes de gadolinium en coordinence 7 ([Figure IV.2.b](#) et [c](#)). Ce réseau est obtenu grâce à des mises en ordre du sous réseau d'oxygène dans la fluorine, qui permettent au niobium de s'arranger en chaînes reliées par leur sommet afin d'évoluer vers la structure orthorhombique. On note que les deux structures orthorhombiques présentent la même mise en ordre cationique Gd/Nb mais que les positions des oxygènes sont légèrement différentes.

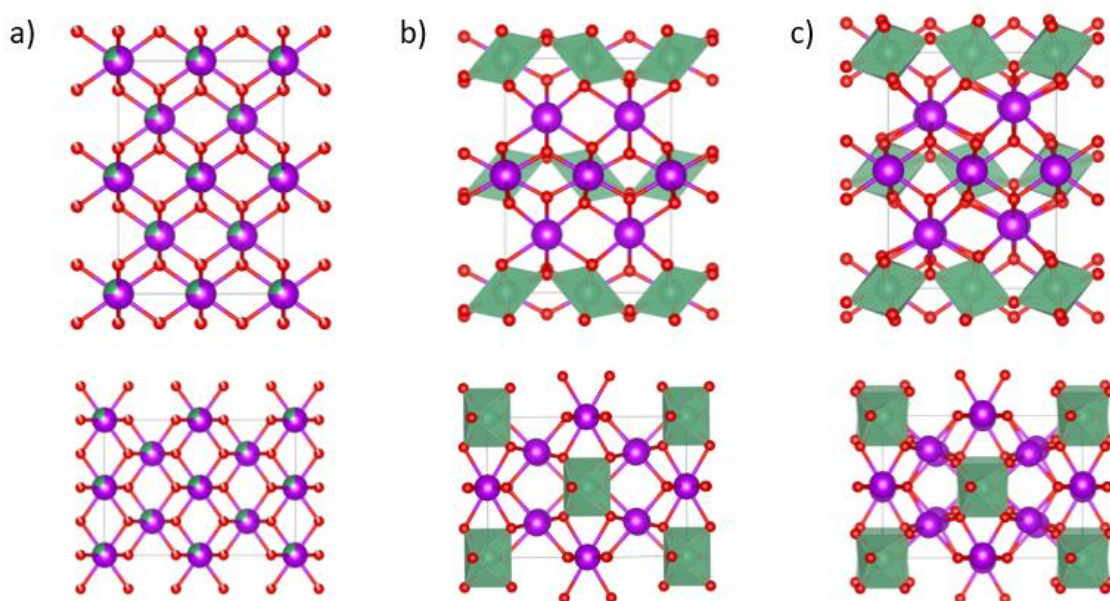


Figure IV.2. Structures adoptées par le composé Gd_3NbO_7 dessinées grâce au logiciel Vesta. La maille de la structure cubique a été transformée afin d'être comparable avec les autres structures. En a) la structure cubique ($Fm\bar{3}m$, n°225) selon la projection $[111]$, la structure est adaptée pour une meilleure comparaison avec les autres structures. En b) la structure orthorhombique $Cmcm$ (n°63) projetée selon l'axe b (en haut) et c (en bas) et en c) la structure orthorhombique $C222_1$ (n°20) projetée selon l'axe b (en haut) et c (en bas). Les octaèdres verts correspondent aux atomes de niobium et les sphères violettes correspondent aux atomes de gadolinium.

Comme évoqué dans le chapitre I, la structure cubique est la plus adaptée pour la synthèse de céramiques possédant une transparence adaptée à des applications laser. La lévitation aérodynamique est un outil de choix pour l'élaboration de ces composés. En effet, grâce au refroidissement rapide, un désordre peut être induit au sein du composé et mener préférentiellement à la structure fluorine cubique plutôt qu'à la structure orthorhombique. Néanmoins, la méthode de synthèse peut s'avérer insuffisante pour éviter la mise en ordre au sein du composé, c'est pourquoi il peut être également intéressant de modifier le ratio Gd/Nb afin de créer un désordre occupationnel qui vient s'ajouter au désordre induit par la méthode de synthèse. En effet, comme il sera évoqué plus tard dans le manuscrit, les structures de type pyrochlore A_3BO_7 ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A = lanthanide, B = métal de transition) peuvent présenter des relations d'ordre/désordre intéressantes pour la synthèse de matériaux cubiques. Par exemple, la [figure IV.3](#) montre les différentes structures adoptées pour les compositions $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ entre la maille fluorine BO_2 qui cristallise dans une maille $Fm\bar{3}m$ (n° 225) et la bixbyite A_2O_3 qui cristallise dans une maille $Im\bar{3}$ (n° 206) et constitue une surstructure de la structure fluorine.

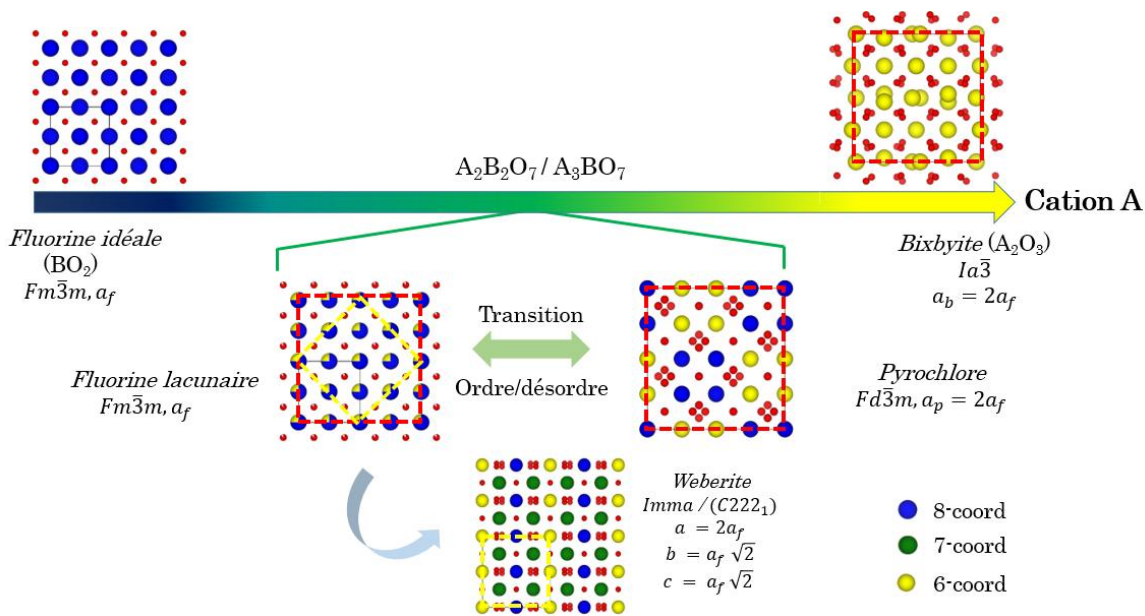


Figure IV.3. Schéma des différentes structures adoptées pour des composés allant de la fluorine BO_2 (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n°225) à la bixbyite A_2O_3 (groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}$, n°206) en passant par la fluorine lacunaire (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n°225), par la weberite (groupe d'espace Imma ou $\text{C}222_1$) et par la pyrochlore (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, n°227). D'après V. Kocovski¹²

Les trois compositions (pyrochlore, weberite et bixbyite) constituent des surstructures de la fluorine dont les paramètres de maille par rapport à la structure fluorine sont donnés dans le [tableau IV.1](#).

Tableau IV.1 : Relation entre les paramètres de maille de la fluorine (a_f) et les paramètres de maille des surstructures pyrochlore, weberite et bixbyite.

Fluorine	Pyrochlore	Weberite	Bixbyite
a_f	$2a_f$	$a = 2a_f$	$2a_f$
		$b = c = \sqrt{2}a_f$	

Ces modèles ont constitué une base pour l'indexation des diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons synthétisés par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 .

Ces relations d'ordre/désordre en fonction de la composition peuvent mener à des solutions solides dans ces structures comme dans le cas $\text{Y}_{2+x}\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)¹³ et ainsi mener à des céramiques transparentes de structure cristalline cubique.

Dans ce chapitre, nous discuterons tout d'abord les résultats des synthèses par voie solide des composés. Puis nous analyserons les résultats obtenus en utilisant des synthèses par lévitation

aérodynamique couplée à un chauffage laser (refroidissement rapide depuis le liquide fondu à haute température). Nous verrons alors comment cette dernière approche a permis la mise en évidence d'une solution-solide de $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) dans laquelle des céramiques possédant une transparence raisonnable ont pu être obtenues grâce à des microstructures originales et à des structures moyennes cubiques. Il est nécessaire de noter que l'analyse de ces matériaux présente plusieurs difficultés à cause du gadolinium présent en quantité importante. En effet, le gadolinium est l'atome qui absorbe le plus les neutrons, rendant impossible toute expérience de diffraction des neutrons qui pourrait fournir des informations sur le sous-réseau d'oxygène¹⁴. Une autre technique qui aurait pu être employée au cours de ce travail de thèse est la résonance magnétique nucléaire, mais elle est aussi rendue impossible à cause du paramagnétisme du gadolinium. Ces verrous scientifiques ont donc dû être contournés en privilégiant des techniques de caractérisation centrées sur la diffraction des rayons X et synchrotron, ainsi que sur différents types de microscopies électroniques.

4.1. Essais de synthèses par voie solide

Tout d'abord, des tests en vue de la préparation de plusieurs compositions ont été conduits en utilisant une méthode de synthèse par voie solide. Pour cela, le précurseur Gd_2O_3 préalablement séché pendant une nuit à 900 °C et le précurseur Nb_2O_5 sont pesés dans des proportions désirées et pressés sous forme de pastille. Les pastilles sont placées dans un creuset en alumine puis chauffées dans un four traditionnel à 1500 °C pendant 12 heures avec des rampes de montée et descente de températures de 10 °C/minute. L'opération est répétée trois fois avec deux broyages intermédiaires afin d'assurer une bonne homogénéité lors des traitements thermiques successifs. Les compositions choisies prennent en compte une augmentation du ratio Gd/Nb afin d'induire un désordre au sein de l'échantillon comme le montre le [tableau IV.2](#). Les notations correspondent à la formule $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ qui sera expliquée plus tard dans le manuscrit.

Tableau IV.2. Pourcentages molaires d'oxyde de gadolinium et d'oxyde de niobium utilisés pour la synthèse des échantillons Gd_3NbO_7 ($x = 0$), $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) par voie solide.

%mol Gd_2O_3	%mol Nb_2O_5	Composition
75	25	Gd_3NbO_7 ($x = 0$)
77.5	22.5	$\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$)
80	20	$\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$)

Les diffractogrammes des trois compositions préparées grâce à cette méthode de synthèse sont présentés en [figure IV.4](#).

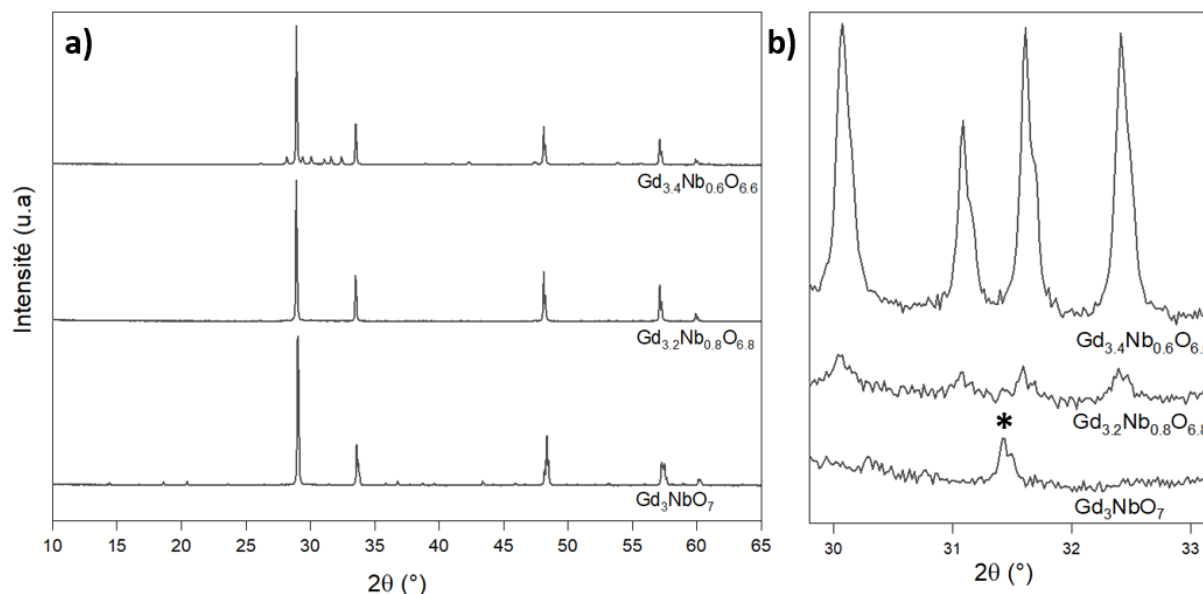


Figure IV.4. a) Diagramme de diffraction des rayons X de laboratoire ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$) correspondant aux trois échantillons synthétisés par voie solide et b) agrandissement de la zone entre 30° (2θ) et 33° (2θ). Seul le pic avec l'astérisque pour l'échantillon Gd_3NbO_7 correspond à la phase désirée, les autres pics appartiennent à la phase secondaire Gd_2O_3 .

L'indexation de la composition Gd_3NbO_7 indique que le composé cristallise dans une maille orthorhombique centrée C. Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, la structure du Gd_3NbO_7 est encore débattue et il existe donc deux groupes d'espaces orthorhombiques possibles dans lesquels cet échantillon est susceptible de cristalliser. Afin de déterminer quel groupe d'espace correspond à l'échantillon synthétisé, deux affinements Rietveld ont été réalisés, l'un avec le modèle structural du polymorphe de groupe d'espace $Ccmm$ (n° 63, $a = 10.6375 \text{ \AA}$, $b = 7.5229 \text{ \AA}$, $c = 7.5417 \text{ \AA}$) et l'autre avec le polymorphe de groupe d'espace $C222_1$ (n° 20, $a = 10.6173 \text{ \AA}$, $b = 7.52852 \text{ \AA}$, $c = 7.54916 \text{ \AA}$). Les résultats des affinements sont comparés [figure IV.5](#).

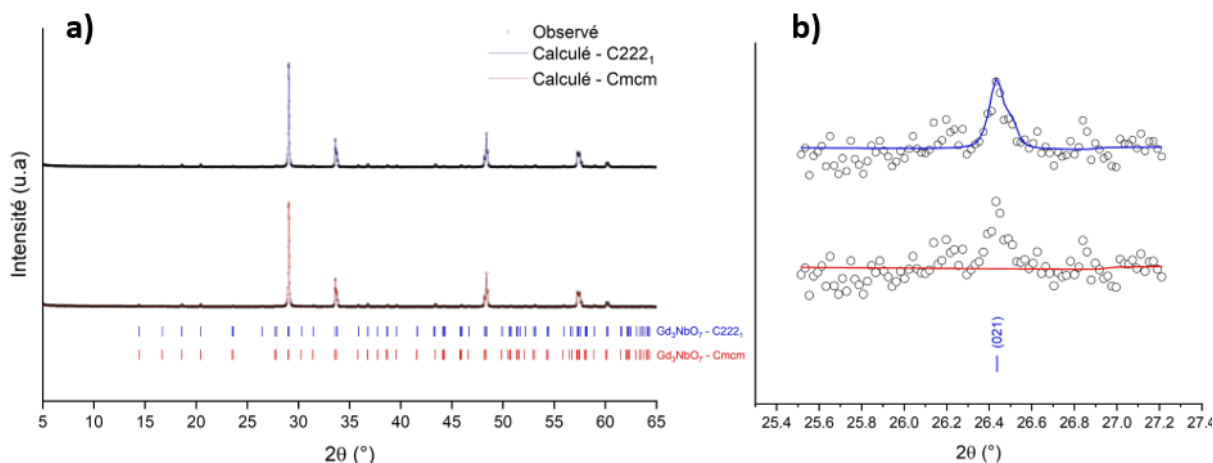


Figure IV.5 : a) Affinements Rietveld de la composition Gd_3NbO_7 . En rouge, affinement Rietveld réalisé avec le modèle structural $Ccmm$ ($R_{wp} = 5.65 \%$, $R_{exp} = 3.83 \%$, $GOF = 1.48$, $R_{bragg} = 1.94 \%$). En bleu, affinement Rietveld avec le modèle structural $C222_1$ ($R_{wp} = 5.32 \%$, $R_{exp} = 3.82 \%$, $GOF = 1.39$, $R_{bragg} = 1.67 \%$) et b) agrandissement correspondant au pic (021) à $26.43^\circ (2\theta)$ du modèle structural $C222_1$.

La comparaison des affinements Rietveld permet de discriminer les deux polymorphes et de choisir le groupe d'espace $C222_1$, puisque le pic correspondant au plan (021) à $26.43^\circ (2\theta)$ n'est pas indexé avec le groupe d'espace $Ccmm$. Cet affinement donne des facteurs de confiance très satisfaisants ($R_{wp} = 5,32 \%$, $R_{exp} = 3,82 \%$, $GOF = 1,39$, $R_{bragg} = 1.67 \%$). Les résultats de l'affinement sont donnés dans le [tableau IV.3](#).

Tableau IV.3 : Résultats de l'affinement Rietveld de la composition Gd_3NbO_7 avec le modèle structural $C222_1$ ($a = 10.6186(5) \text{ \AA}$, $b = 7.5344(5) \text{ \AA}$, $c = 7.5511(5) \text{ \AA}$).

Atome	Site	x	y	z	Occupation	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$
Gd1	4b	0	0.5207(5)	0.25	1	0.77(2)
Gd2	8c	0.2321(1)	0.2359(4)	0.004(4)	1	0.77(2)
Nb1	4b	0	-0.0021(8)	0.25	1	0.97(9)
O1	8c	0.123(1)	0.188(1)	0.288(3)	1	1.0(2)
O2	8c	0.110(1)	-0.187(1)	0.276(3)	1	1.0(2)
O3	4a	0.131(1)	0.5	0	1	1.0(2)
O4	4a	0.133(1)	0.5	0.5	1	1.0(2)
O5	4a	0.062(1)	0	0	1	1.0(2)

Les échantillons correspondant aux compositions $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) synthétisées par voie solide présentent quant à eux deux phases cristallines. La phase majoritaire correspond à la structure Gd_3NbO_7 cristallisant dans une structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n° 225) et la phase secondaire correspond au Gd_2O_3 monoclinique (groupe d'espace $P2/c$, n°13). Le [tableau IV.4](#) présente les pourcentages massiques de chaque phase dans les échantillons $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$).

Tableau IV.4 : Pourcentages massiques des phases $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ et Gd_2O_3 (phase secondaire) dans les trois échantillons synthétisés par voie solide.

Composition	%massique $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$	%massique Gd_2O_3	Paramètre de maille de la phase $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$
Gd_3NbO_7 ($x = 0$)	100	0	5.32(1) Å
$\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$)	93(3)	7(3)	5.345(1) Å
$\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$)	73(0)	26(0)	5.3493(9) Å

La présence de cette phase secondaire lors de la synthèse par voie solide indique qu'il n'est pas possible de synthétiser de composition présentant une unique phase en augmentant le ratio Gd/Nb par voie solide. De plus, la composition menant à la phase Gd_3NbO_7 cristallise dans une structure orthorhombique qui pourrait constituer un frein à l'obtention d'une céramique transparente. On observe néanmoins grâce à l'évolution des paramètres de maille entre l'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$) et $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) que la structure contient un excès de gadolinium mais la présence de phase secondaire Gd_2O_3 indique que la phase ne correspond pas à la composition nominale $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$). Le paramètre de maille de la phase principale n'évolue plus entre l'échantillon $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$). Une autre voie de synthèse doit donc être considérée afin d'obtenir des céramiques cristallisant dans une phase cubique et sans phase secondaire.

4.2. Voie de synthèse hors-équilibre

Les céramiques de Gd_3NbO_7 sont obtenues par fusion de précurseurs (oxyde de gadolinium, STREM CHEMICALS, 99.99 % et oxyde de niobium, STREM CHEMICALS, 99.9 %) par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . Les précurseurs sont chauffés à ~ 2400 °C pendant quelques secondes pour homogénéiser le liquide, suivi d'un refroidissement rapide de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par seconde¹⁵. La courbe de refroidissement est présentée en [figure IV.6.a](#) et montre une surfusion de l'ordre de 300 °C avant la cristallisation de l'échantillon, symbolisée par un événement exothermique correspondant à la libération de l'énergie de cristallisation. Dans le cas de l'échantillon

Gd_3NbO_7 , le refroidissement est effectué manuellement en diminuant la puissance des lasers de manière progressive, menant à un refroidissement de l'ordre de $250\text{ }^\circ\text{C}/\text{secondes}$ mesuré sur 2.5 secondes. En effet, lorsque les lasers sont directement coupés, les contraintes subies par la bille conduisent à son explosion à l'intérieur de l'enceinte dès sa solidification, expliquant la nécessité d'effectuer un refroidissement plus contrôlé jusqu'à la cristallisation de l'échantillon. Une raison de cette différence de comportement de l'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$) sera proposée plus loin dans le chapitre. Ce refroidissement contrôlé n'est nécessaire que pour la composition Gd_3NbO_7 et dans la suite de ce chapitre, les autres échantillons sont refroidis en coupant les lasers afin d'atteindre des vitesses de refroidissement légèrement plus élevées ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$).

Lors des synthèses, une caméra rapide permet d'observer la cristallisation grâce à un flash lumineux correspondant à la recalescence de l'échantillon. Un exemple de billes obtenues de Gd_3NbO_7 est présenté en [figure IV.5.b](#).

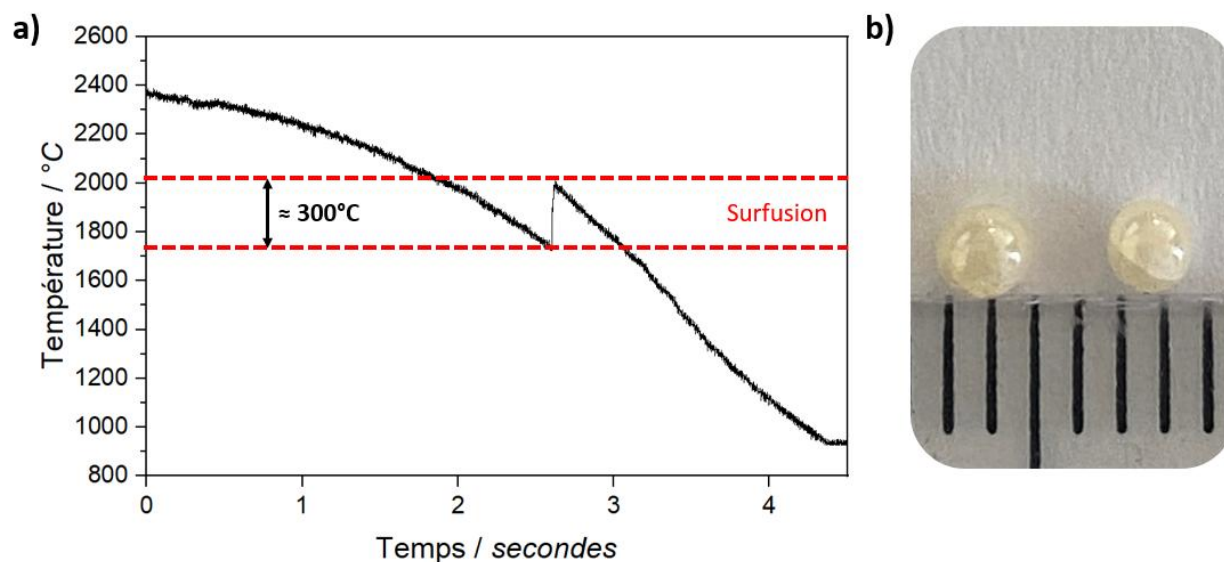


Figure IV.6 : a) Courbe de refroidissement correspondant à la composition Gd_3NbO_7 ($x = 0$) synthétisée par lévitation aérodynamique couplé au chauffage laser CO_2 enregistrée par pyrométrie. Ici, la puissance laser est diminuée progressivement manuellement sans programme b) photographie de billes de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) obtenues après synthèse. On note ici que les billes de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) ne sont pas transparentes bien qu'elles ne soient pas totalement opaques.

Plusieurs compositions ont été synthétisées en changeant le ratio Gd/Nb afin de tester la présence d'une solution-solide, comme discuté dans l'introduction de ce chapitre. Ces compositions sont listées dans le [tableau IV.5](#).

Tableau IV.5 : Compositions (en pourcentage molaires d'oxyde de gadolinium et de niobium) des échantillons synthétisés par ADL.

mol% Gd_2O_3	mol% Nb_2O_5	x	Composition
75	25	0	Gd_3NbO_7
77.5	22.5	0.1	$\text{Gd}_{3.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{6.9}$
80	20	0.2	$\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$
82.5	17.5	0.3	$\text{Gd}_{3.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{6.7}$
85	15	0.4	$\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$
87.5	12.5	0.5	$\text{Gd}_{3.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{6.5}$
90	10	0.6	$\text{Gd}_{3.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{6.4}$
92.5	8.5	0.7	$\text{Gd}_{3.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{6.3}$
95	5	0.8	$\text{Gd}_{3.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{6.2}$
97.5	2.5	0.9	$\text{Gd}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{6.1}$

Bien que la composition stœchiométrique conduise à une bille non transparente, les échantillons comportant une sur-stœchiométrie en gadolinium conduisent à des billes présentant une relativement bonne transparence à l'œil nu comme le montre la [figure IV.7](#).



Figure IV.7 : Photographie d'une bille transparente de composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) à gauche et photographie d'une bille transparente de $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) à droite.

Après synthèse, les billes sont analysées par diffraction des rayons X (protocole présenté chapitre I).

La [figure IV.8](#) présente une superposition des diffractogrammes obtenus.

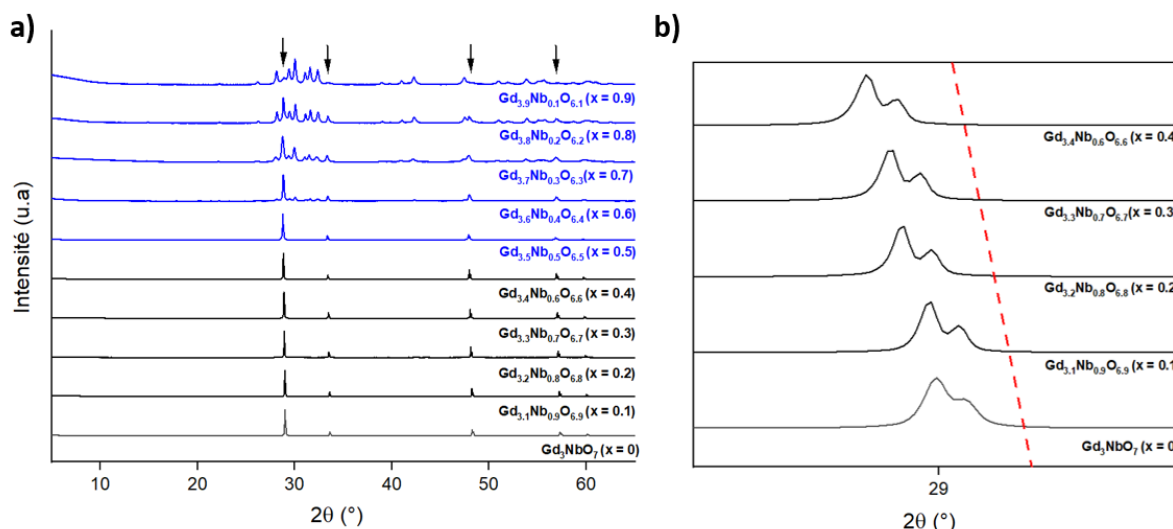


Figure IV.8 : a) Superposition des diffractogrammes obtenus pour les compositions $x = 0$ à $x = 0.9$ synthétisées par ADL. Les diffractogrammes en noir correspondent aux échantillons monophasiques et les diffractogrammes en bleu aux échantillons présentant des phases secondaires. Les flèches noires indiquent les pics de la phase $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ attendue et b) agrandissement autour du pic à 29° (2θ) uniquement pour les compositions $x = 0$ à $x = 0.4$ de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ afin de montrer le décalage du pic.

Les diffractogrammes sont similaires pour $0 \leq x \leq 0.4$ et correspondent à une phase cristallisée de $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$. Après cette composition, de l'oxyde de gadolinium et de l'oxyde de niobium sont présents majoritairement au sein des échantillons. Pour les cinq premières compositions ($0 \leq x \leq 0.4$), on observe un décalage du pic principal autour de 29° (2θ), qui indique une variation du volume de la maille au sein de la structure. Les paramètres de maille en fonction de la composition ont été déterminés grâce à un affinement Le Bail en prenant comme modèle le Gd_3NbO_7 cubique reporté dans la littérature (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225), $a = 5.35 \text{ \AA}$)³. L'utilisation de ce modèle est surprenant, notamment pour la composition Gd_3NbO_7 ($x = 0$) qui présente une structure orthorhombique centrée-C lorsqu'elle est élaborée par voie solide. Les résultats présentés sur la [figure IV.9](#) montrent qu'il existe une augmentation linéaire entre le paramètre de maille de la structure et sa composition qui s'explique par la différence de rayon ionique entre le gadolinium et le niobium ($r(\text{Gd}^{3+}) = 1.053 \text{ \AA} > r(\text{Nb}^{5+}) = 0.74 \text{ \AA}$).

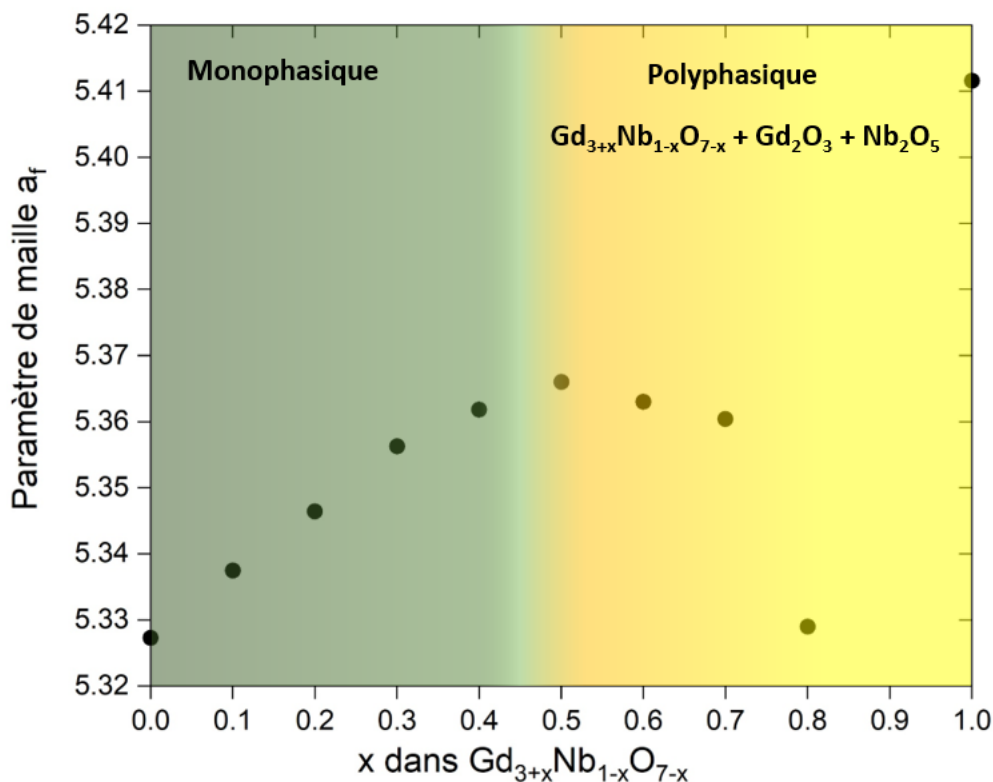


Figure IV.9 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition dans la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Cette variation linéaire du paramètre de maille en fonction de la composition suit la loi empirique de Vegard¹⁶ et témoigne de l'existence d'une solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ pour $0 \leq x \leq 0.4$.

4.2.1. Etude structurale des céramiques dans la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Au sein de la solution solide décrite précédemment, on observe des évolutions structurales selon les ratio Gd/Nb qui sont mises en évidence par la présence de réflexions supplémentaires c'est pourquoi des expériences de diffraction du rayonnement synchrotron ont été réalisées. Le rapport signal/bruit permet d'observer les pics larges et peu intenses ou les éventuelles phases secondaires. La figure IV.10 présente les diffractogrammes obtenus.

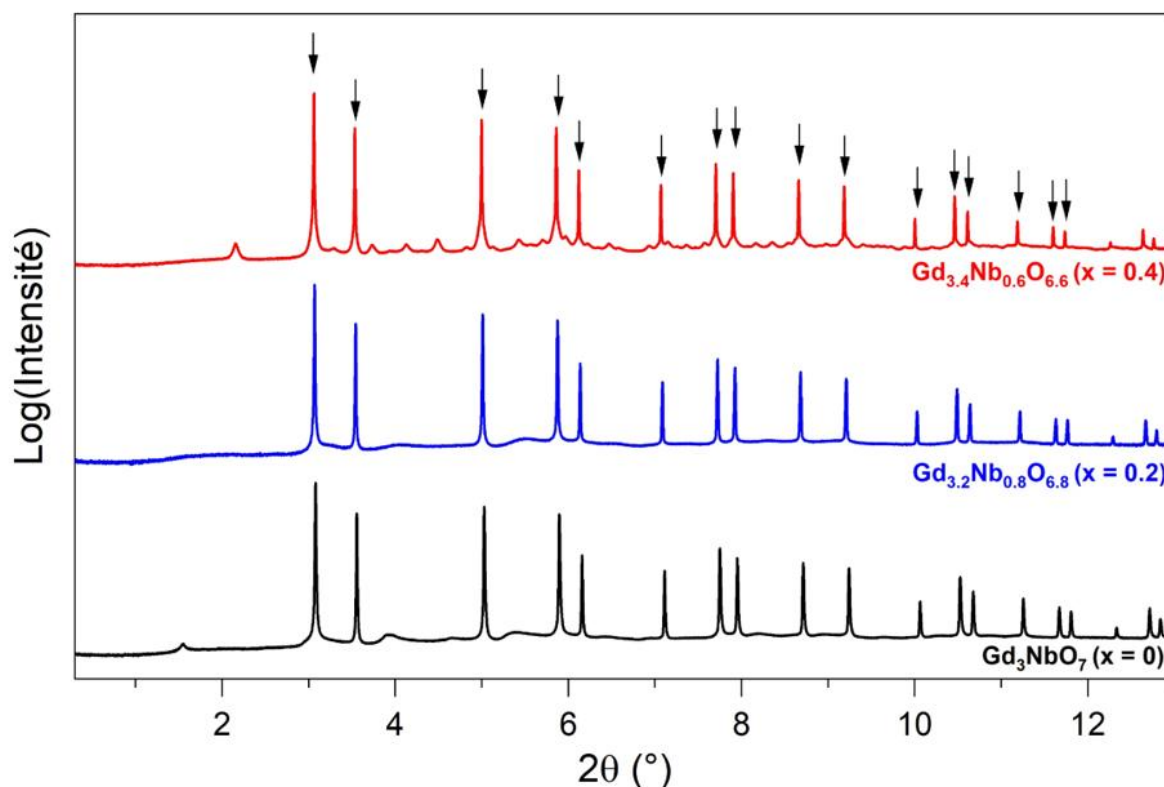


Figure IV.10 : Diagrammes de diffraction du rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) pour les Gd_3NbO_7 ($x = 0$), $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) du bas vers le haut, respectivement. L'échelle des ordonnées est placée en logarithme pour mettre les réflexions supplémentaires en évidence. Les flèches noires montrent les réflexions autorisées pour le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225) correspondant au modèle de la fluorine lacunaire sur la figure IV.3.

Ces réflexions supplémentaires sont très larges et de faible intensité par rapport aux pics correspondant à la structure de base du Gd_3NbO_7 . Leur analyse a donc nécessité une expérience de diffraction du rayonnement synchrotron sur la ligne ID31 à l'ESRF de Grenoble. L'axe de l'intensité des pics est placé en échelle logarithmique afin d'augmenter la lisibilité du diffractogramme. Ces réflexions ne peuvent pas être indexées avec des phases connues et comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, elles sont également observées sur des cristallites en microscopie électronique en transmission ce qui mène à l'hypothèse de mises en ordres locales au sein des composés. Il existe plusieurs mises en ordre pouvant s'observer pour ce type de composés.

4.2.1.1. Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$)

La composition Gd_3NbO_7 ($x = 0$) constitue le premier membre de la solution solide précédemment décrite. Cette composition a également été préparée par voie solide dans le cadre de cette thèse et il a été montré dans la section 4.1 que l'échantillon obtenu adoptait la structure orthorhombique centrée C (groupe d'espace $C222_1$ (n°20)) décrite dans la littérature⁵. Dans le cas de l'échantillon synthétisé par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 , les pics intenses du diffractogramme peuvent être indexés avec la structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n°225) du Gd_3NbO_7 .

Néanmoins, de faibles réflexions supplémentaires sont présentes sur le diagramme de diffraction des rayons X effectuée au laboratoire et nécessitent une expérience de diffraction du rayonnement synchrotron pour augmenter la résolution du diffractogramme afin de les analyser. L'expérience de diffraction sous rayonnement synchrotron a été réalisée avec le protocole décrit dans le chapitre 2. Le diffractogramme obtenu est présenté [figure IV.11](#) Afin d'assurer une bonne visibilité des réflexions supplémentaires, l'axe des ordonnées est placé en échelle logarithmique.

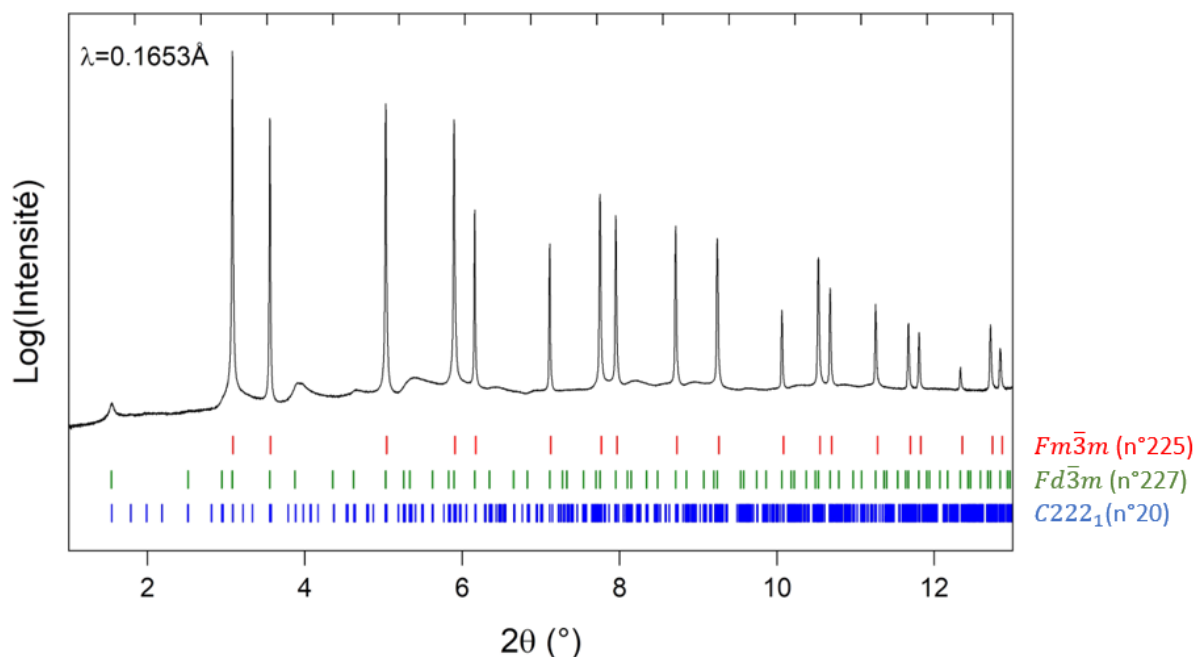


Figure IV.11 : Diagramme de diffraction du rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) de l'échantillon Gd_3NbO_7 synthétisé par ADL. Les marqueurs rouges correspondent à l'indexation avec le composé Gd_3NbO_7 cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($a = 5.32 \text{ \AA}$) (ICSD n°109062), les marqueurs verts correspondent à l'indexation avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227) et les marqueurs bleus correspondent à l'indexation avec le groupe d'espace $C222_1$ (n° 20). Ce diffractogramme est déjà présenté en figure IV.9 pour comparaison avec deux autres compositions.

Après la première tentative d'indexation effectuée avec le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ qui ne prend pas en compte les pics supplémentaires, une indexation avec le groupe d'espace orthorhombique $C222_1$ (n°20) correspondant à la structure adoptée par le Gd_3NbO_7 synthétisé par voie solide a été réalisée. Tous les pics intenses ainsi que les pics de surstructure peuvent être indexés avec ce groupe d'espace, néanmoins, de nombreuses réflexions attendues sont absentes du diffractogramme expérimental, ce qui indique que ce groupe d'espace ne décrit pas la structure de manière correcte. Comme l'indique le schéma présenté en [figure IV.3](#), trois structures sont possibles pour les composés de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ou A_3BO_7 , la fluorine lacunaire de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, la wéberite de groupe d'espace $C222_1$ et la pyrochlore de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Cette troisième

structure permet d'expliquer les pics fins et intenses et prend également en compte les pics larges et peu intenses. C'est donc avec ce modèle que nous avons choisi de travailler et un affinement Rietveld a été effectué. L'affinement obtenu est présenté en [figure IV.12](#).

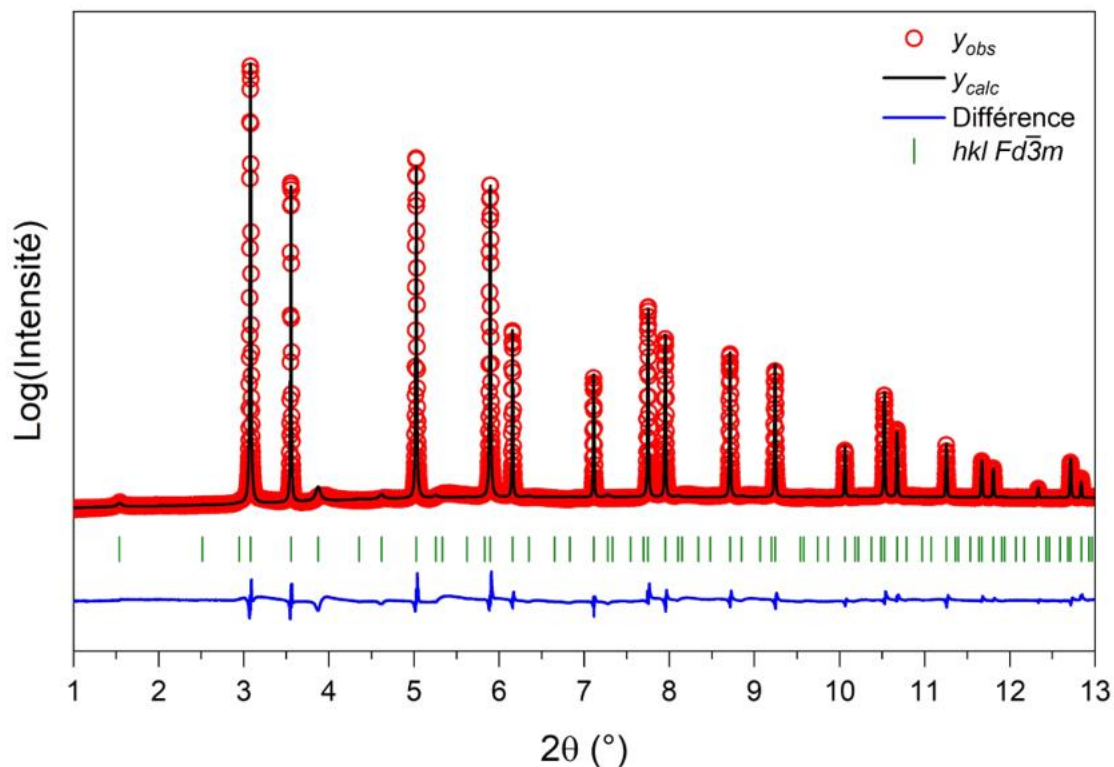


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction du rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) expérimental (en rouge) du composé Gd_3NbO_7 et calculé par affinement Rietveld avec le modèle Gd_3NbO_7 (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, $a = 10.662551(9) \text{ \AA}$). ($R_{wp} = 3.84 \%$, $R_{exp} = 3.30 \%$, $GOF = 1.16$, $R_{bragg} = 2.16 \%$). La courbe de différence est présentée en bleu. L'échelle des ordonnées est placée en logarithme pour une meilleure lecture du diagramme.

Cet affinement présente des facteurs de confiance très satisfaisants ($R_{wp} = 3.84 \%$, $R_{exp} = 3.30 \%$, $GOF = 1.16$, $R_{bragg} = 2.16 \%$) et les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Résultats de l'affinement Rietveld de la composition Gd_3NbO_7 avec le modèle structural de la pyrochlore $Fd\bar{3}m$ ($a = 10.662551(9) \text{ \AA}$). Les astérisques correspondent aux paramètres fixés lors de l'affinement.

Atome	Site	x	y	z	Occ	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Gd1	16d	0.5	0.5	0.5	1*	1.860(7)
Gd2	16c	0	0	0	0.5*	1.860(7)
Nb1	16c	0	0	0	0.5*	1.860(7)
O1	48f	0.33	0.125	0.125	1*	1.860(7)*
O2	8b	0.375	0.375	0.375	1*	1.860(7)*

Comme indiqué dans le tableau, les paramètres de déplacement atomique de l'oxygène sont fixés. En effet, si l'on affine ces paramètres, les valeurs obtenues sont trop grandes et n'ont pas de sens physique. Ces valeurs peuvent provenir de l'arrangement du sous-réseau d'oxygène. En effet, le réarrangement des lacunes d'oxygène au sein de la structure fluorine lacunaire peut induire une mise en ordre menant à la structure pyrochlore à l'échelle nanométrique. Ce phénomène est visible en diffraction du rayonnement synchrotron grâce aux pics de surstructure. Ainsi, plus les domaines de mise en ordre seront petits, plus les pics de surstructure seront larges et peu intenses. On observe également un phénomène d'élargissement anisotrope au niveau des pics de surstructure en diffraction du rayonnement synchrotron qui peuvent être expliqués soit par la taille des domaines, soit par les contraintes subies par le matériau à cause des interfaces entre les domaines ordonnés et les domaines désordonnés. Afin de compléter l'expérience de diffraction du rayonnement synchrotron, une expérience de diffraction électronique a été effectuée. Le cliché correspondant est présenté en [figure IV.13](#).

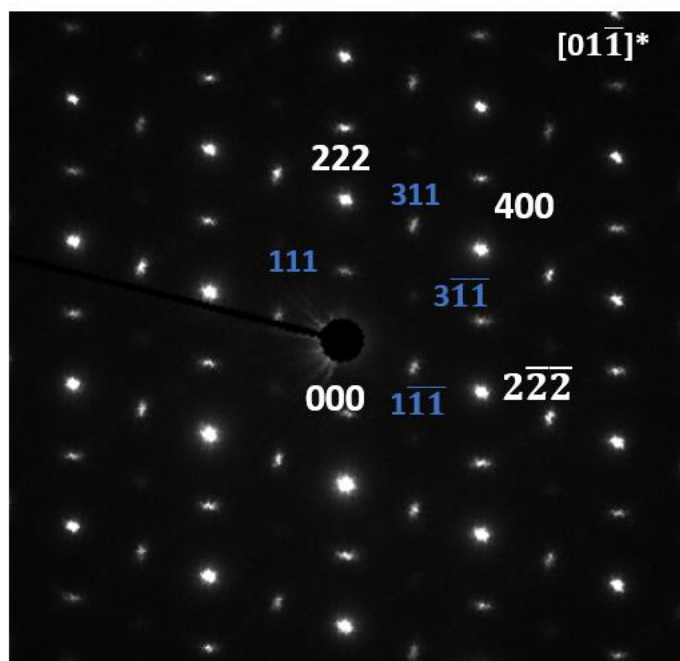


Figure IV.13 : Cliché de diffraction électronique orienté selon $[01\bar{1}]^*$ et indexé grâce au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a = 10.662551(9) \text{ \AA}$. Les tâches indexées en blanc correspondent aux pics intenses observés en diffraction du rayonnement synchrotron et les tâches indexées en bleu correspondent aux tâches de surstructure.

Comme le montre la [figure IV.13](#), le cliché de diffraction électronique est indexé avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ de paramètre de maille $a = 10.662551(9) \text{ \AA}$. Il est intéressant de noter que les tâches intenses en diffraction électronique (indexées en blanc sur la [figure IV.13](#)) correspondent aux pics fins et intenses en diffraction du rayonnement synchrotron ([figure IV.12](#)) tandis que les tâches peu intenses (indexées en bleu sur la [figure IV.13](#)) correspondent aux pics larges et de faible intensité en diffraction du rayonnement synchrotron. Une expérience de microscopie électronique en transmission est en cours de réalisation sur la composition Gd_3NbO_7 afin de confirmer la présence de domaines et d'extraire leur taille le cas échéant.

4.2.1.2. Etude du composé $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8} (x = 0.2)$

La composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8} (x=0.2)$ présente un diffractogramme légèrement différent de celui du Gd_3NbO_7 synthétisé par lévitation aérodynamique ([figure IV.11](#)). Ce diffractogramme est similaire pour les compositions $x = 0.1, 0.2$ et 0.3 moyennant le déplacement des pics correspondant à l'augmentation du volume de la maille ($r(\text{Gd}^{3+}) > r(\text{Nb}^{5+})$). Comme le montre le diffractogramme correspondant à cette composition en [figure IV.10](#), aucun pic de surstructure n'est visible pour cet échantillon. En effet, les pics de surstructures présents sur le diffractogramme de l'échantillon

Gd_3NbO_7 ($x = 0$) ne sont plus observés dans le cas de la composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$). Contrairement à la même composition synthétisée par voie solide, cet échantillon ne présente pas de phase secondaire. Il est possible d'indexer parfaitement tous les pics grâce à la structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225). Un affinement LeBail a été réalisé pour obtenir les paramètres de maille et confirmer l'indexation. Un affinement Rietveld est ensuite réalisé avec le modèle $Fm\bar{3}m$ (n°225) du Gd_3NbO_7 de paramètre de maille $a = 5,35039(1) \text{ \AA}$ obtenu par l'affinement LeBail ainsi que la fonction de profil de pics. L'affinement, présenté en [figure IV.14](#), donne des facteurs de confiance très satisfaisants ($R_{wp} = 3.60 \%$, $R_{exp} = 3.02 \%$, $GOF = 1,19$, $R_{bragg} = 2.79 \%$).

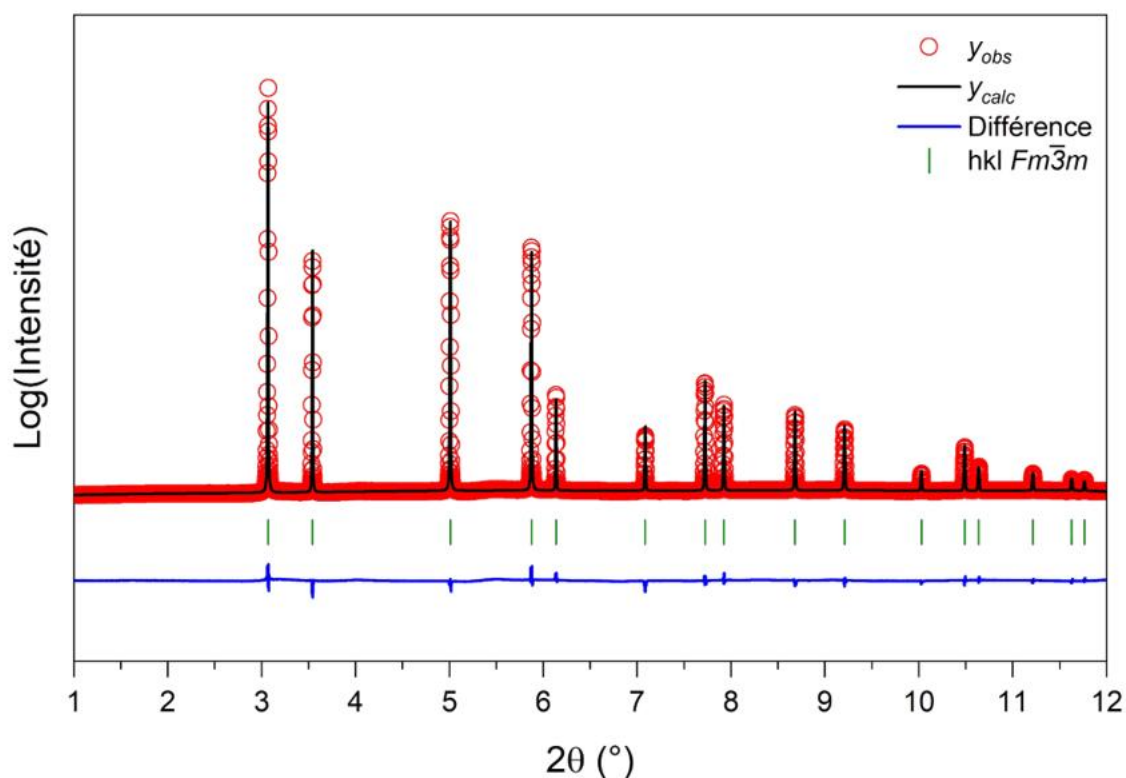


Figure IV.14 : Diagramme de diffraction de rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) expérimental (en rouge) du composé $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ et calculé avec le modèle Gd_3NbO_7 de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225) de paramètre de maille $a = 5,35039(1) \text{ \AA}$ (en noir). La courbe de différence est représentée en bleu. ($R_{wp} = 3,60 \%$, $R_{exp} = 3,02 \%$, $GOF = 1,19$, $R_{bragg} = 2.79 \%$). L'échelle des ordonnées est placée en logarithme pour une meilleure lisibilité du diagramme.

Les résultats de l'affinement Rietveld sont donnés dans le [tableau IV.7](#).

Tableau IV.7. Résultats de l'affinement Rietveld de la composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) avec le modèle fluorine lacunaire ($Fm\bar{3}m$, $a = 5.35039(1) \text{ \AA}$)

Atome	Site	x	y	z	occ	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Gd1	4a	0	0	0	0.8	2.240(8)
Nb1	4a	0	0	0	0.2	2.240(8)
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.85	3.39(6)

On observe dans le [tableau IV.7](#) que le paramètre de déplacement chimique de l'oxygène est relativement élevé. Cette valeur peut témoigner d'un mouvement des lacunes d'oxygène au sein de la structure. Afin de compléter l'expérience de diffraction du rayonnement synchrotron et de comprendre plus finement la structure de cet échantillon, une expérience de diffraction électronique a été réalisée et les clichés sont présentés en [figure IV.15](#).

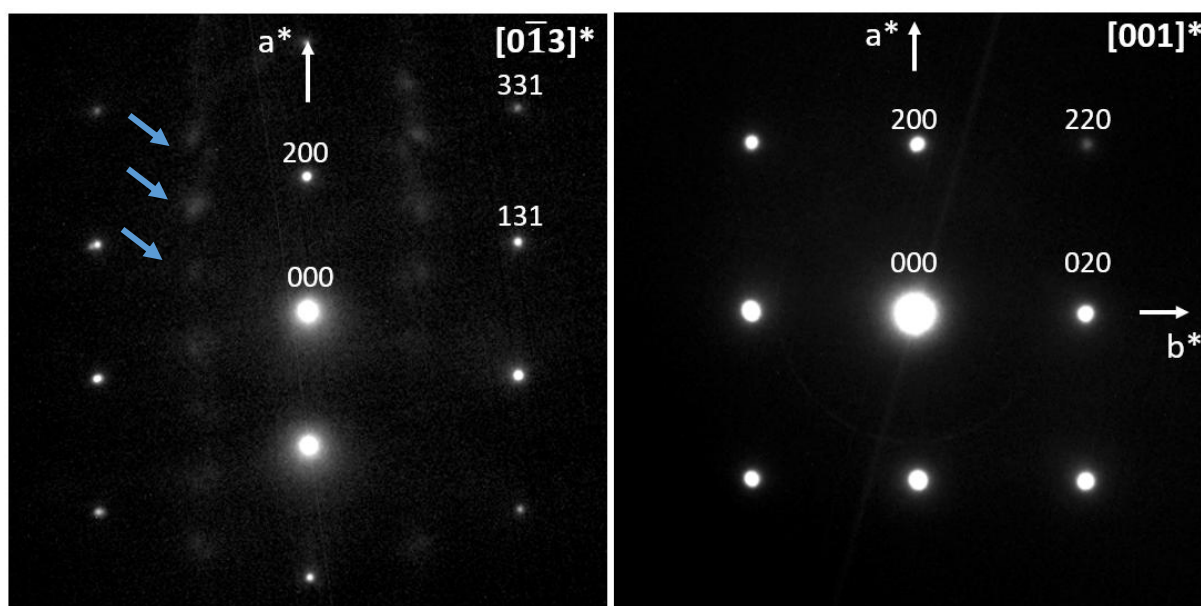


Figure IV.15 : Clichés de diffraction électronique de la composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) orientés selon les axes de zone $[0\bar{1}3]$ et $[001]$ et indexés dans une maille cubique. Les flèches bleues indiquent des tâches de diffusion diffuse.

Les clichés sont parfaitement indexés grâce à la structure de la fluorine lacunaire ($Fm\bar{3}m$ de paramètre de maille $a = 5.35039(1) \text{ \AA}$). Des réflexions diffuses supplémentaires en forme d'anneaux, de faible intensité, sont néanmoins présentes sur l'axe de zone $[0\bar{1}3]$ comme le montrent les flèches bleues sur la [figure IV.15](#). Ces réflexions ont déjà été reportées dans la littérature dans ce type de structures pour les composés Er_3NbO_7 et Y_3NbO_7 ^{18,19}. D'après les auteurs cette diffusion diffuse correspond à des mises

en ordres partielles des lacunes d'oxygène semblables à l'arrangement du sous-réseau d'oxygène dans la structure pyrochlore et peuvent expliquer la valeur élevée du paramètre de déplacement atomique de l'oxygène dans l'affinement Rietveld.

4.2.1.3. Etude du composé $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$)

La composition $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ ($x = 0.4$) présente des pics de surstructure différents des deux compositions précédentes. La structure n'est ni indexable avec la structure orthorhombique $C222_1$ (n°20), ni avec la structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n° 225). Cet échantillon constitue le dernier membre de la solution solide avant l'apparition de phases secondaires. Néanmoins, en considérant une solution solide sur toute la gamme de composition, le dernier membre pour $x = 1$ serait le Gd_2O_3 qui cristallise dans une structure de type byxbyite ($Ia\bar{3}$, $a = 10.82$ Å, n°206) comme présenté en figure IV.3. Une indexation avec cette structure a donc été réalisée et montre une bonne concordance avec le diffractogramme expérimental. Un affinement Rietveld a ensuite été réalisé en considérant les deux sites gadolinium présents dans la structure comme des sites partagés Gd/Nb (figure IV.16).

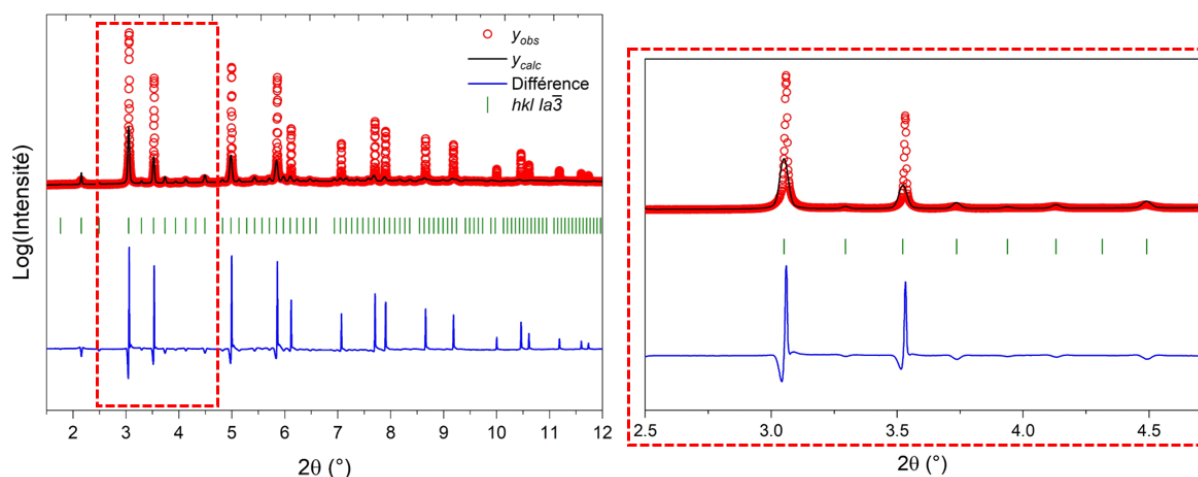


Figure IV.16 : Diagramme de diffraction de rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653$ Å) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Rietveld (en bleu) du composé $Gd_{3.4}Nb_{0.6}O_{6.6}$ réalisé avec le modèle Gd_2O_3 ($Ia\bar{3}$, $a = 10.75$ Å). A droite, un zoom est présenté entre $2.5^\circ(2\theta)$ et $4.7^\circ(2\theta)$. ($R_{wp} = 23.83\%$, $R_{exp} = 2.70\%$, $GOF = 8.83$, $R_{bragg} = 40.44\%$). La courbe de différence est présentée en bleu. L'échelle des ordonnées est placée en logarithme pour une meilleure lecture du diagramme.

On observe sur l'affinement Rietveld que les pics larges et peu intenses peuvent être affinés par la structure bixbyite $Ia\bar{3}$ de paramètre de maille $a = 10.75$ Å. Néanmoins, cette valeur de paramètre de maille nécessite d'être fixée pour éviter que seuls les pics intenses ne soient pris en compte. Cet affinement Rietveld nous a conduit à formuler l'hypothèse que l'échantillon ne comporte pas qu'une seule phase mais un mélange de deux phases possédant deux paramètres de mailles différents, et donc deux compositions différentes.

Pour confirmer cette hypothèse, une expérience en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution a été effectuée. Plusieurs tentatives d'obtenir une lame mince ont été réalisées mais n'ont pas été concluantes. En effet, le polissage de ces échantillons est rendu très difficile à cause de leur très petite taille et la finition PIPS conduit inévitablement à la fracturation de l'échantillon. Les analyses ont donc été conduites sur poudre. L'image présentée en [figure IV.17](#) montre qu'il existe deux type de domaines au sein de l'échantillon à l'échelle nanométrique. La taille des domaines est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ($\sim 30 - 50 \text{ nm}$) ce qui est concordant avec la largeur des pics supplémentaires visibles en diffraction du rayonnement synchrotron. En effet, une fonction d'élargissement de pics implémentée lors de la réalisation de l'affinement Rietveld permet d'estimer une taille de domaines de ce même ordre de grandeur.

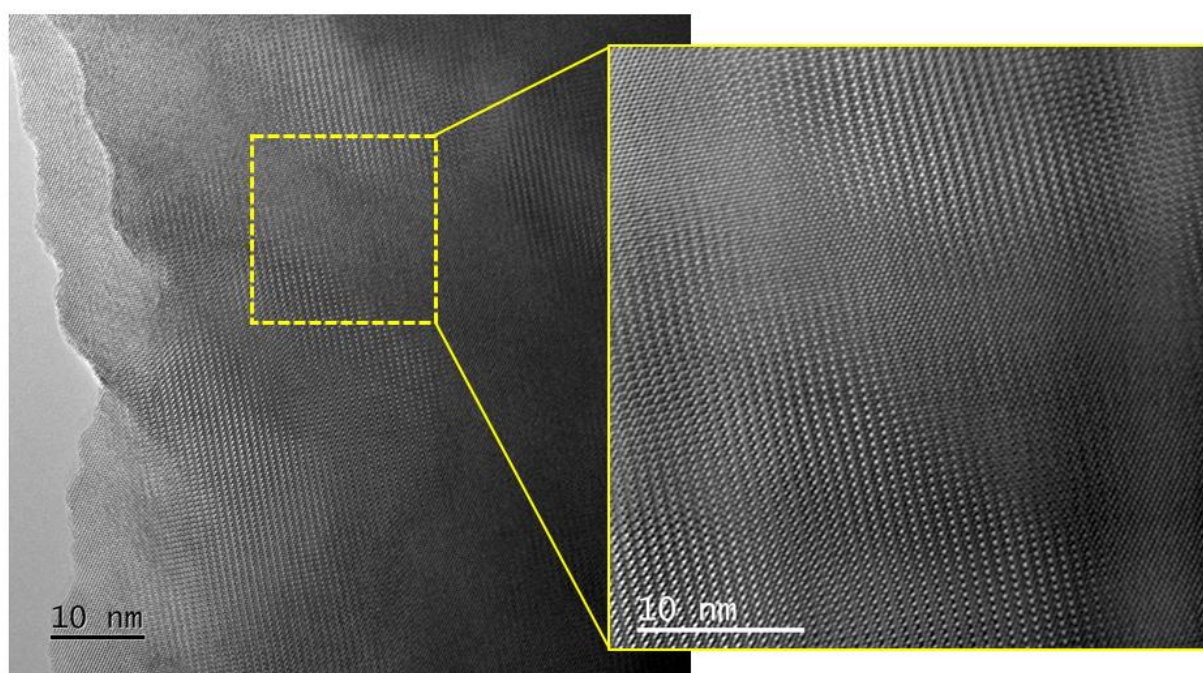


Figure IV.17 : A gauche, image de microscopie électronique en transmission d'un échantillon pulvérulent de $\text{Gd}_{3.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{6.5}$. À droite, agrandissement de l'interface entre un domaine désordonné et un domaine ordonné.

L'interface entre les domaines ne présente aucun joint de grain et une continuité est même observée pour certaines colonnes atomiques ce qui exclut l'hypothèse de deux phases distinctes totalement décorréliées l'une de l'autre. Cette nanostructuration de l'échantillon peut être reliée au diagramme de diffraction du rayonnement synchrotron pour lequel on observe des pics fins et intenses pouvant être corrélés à des domaines étendus, et des pics larges très peu intenses relatifs à des domaines plus petits. Dans la suite du manuscrit, les domaines étendus seront nommé « canaux désordonnés » et les domaines organisés à plus petite échelle seront nommés « domaines ordonnés ».

La [figure IV.18](#) présente une transformée de Fourier appliquée sur chacun des deux domaines.

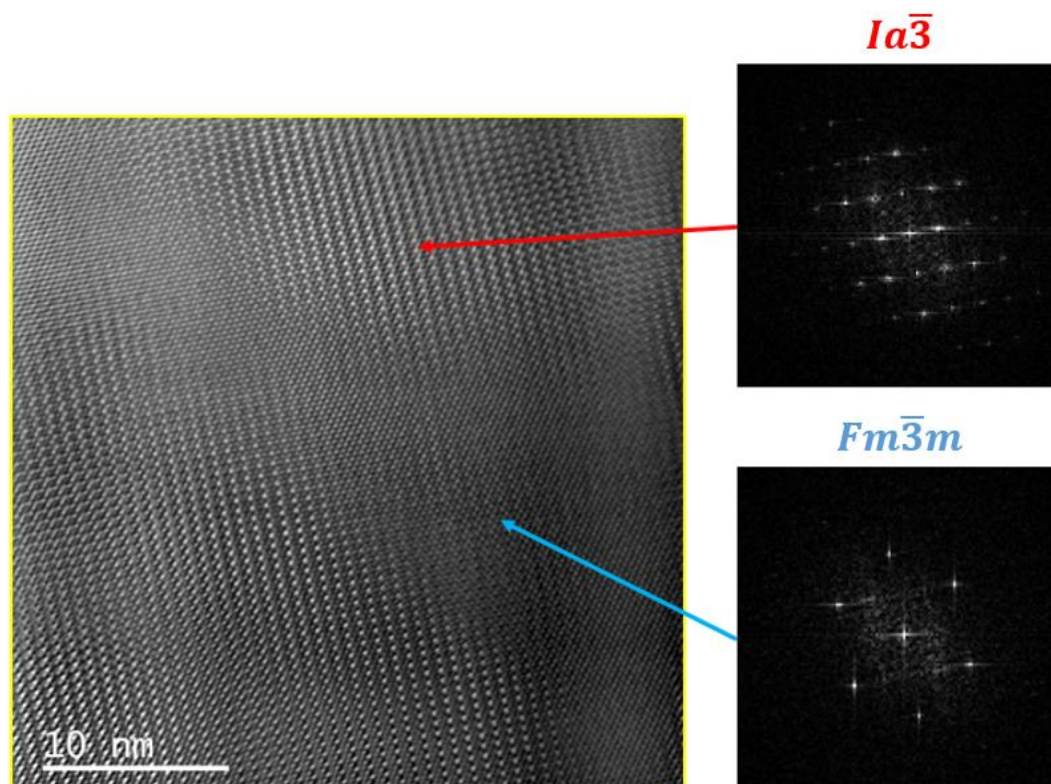


Figure IV.18 : Image en microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) en champ clair de l'interface entre un canal désordonné et un domaine ordonné. Les deux encarts représentant la transformée de Fourier du domaine ordonné (structure bixbyite, $Ia\bar{3}$, n°206) et du domaine désordonné (structure cubique $Fm\bar{3}m$, n°225) respectivement.

Les transformées de Fourier appliquées aux deux types de domaines montrent une différence de structure cristalline. En effet, les canaux désordonnés présentent un cliché pouvant être indexé avec une maille cubique $Fm\bar{3}m$ (n°225). Cette maille correspond à la structure désordonnée du Gd_3NbO_7 dans laquelle les atomes de gadolinium et de niobium partagent le même site (voir chapitre I). La transformée de Fourier relative aux domaines ordonnés ne peut, quant à elle, pas être indexée avec la structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n°225) mais peut l'être avec la structure bixbyite ($Ia\bar{3}$, n°206). Grâce à ces expériences, la continuité des domaines pourrait être expliquée par la relation de surstructure entre la maille de type fluorine et la maille de type bixbyite. En effet, comme évoqué en début de chapitre ([figure IV.3](#)), la structure bixbyite est une surstructure $2a_f \times 2a_f \times 2a_f$ de la maille fluorine (a_f). Afin d'explorer plus amplement cette interface entre les deux types de domaines, une expérience en STEM-HAADF a été réalisée et est présentée [figure IV.19](#). La zone choisie correspond une nouvelle fois à l'interface entre un domaine ordonné et un domaine désordonné permettant à la fois d'analyser les deux types de domaines différents ainsi que l'interface les séparant. De plus, l'échantillon choisi est un échantillon pulvérulent de composition $\text{Gd}_{3.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{6.5}$ ($x = 0.5$). En effet, le diagramme de diffraction

des rayons X correspondant à cette composition montrait des pics de surstructure similaires à celui du $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) devant être analysé. Néanmoins, les pics de surstructure étant plus fins et mieux définis, ils pouvaient témoigner d'une mise en ordre à plus grande échelle, facilitant l'analyse des domaines.

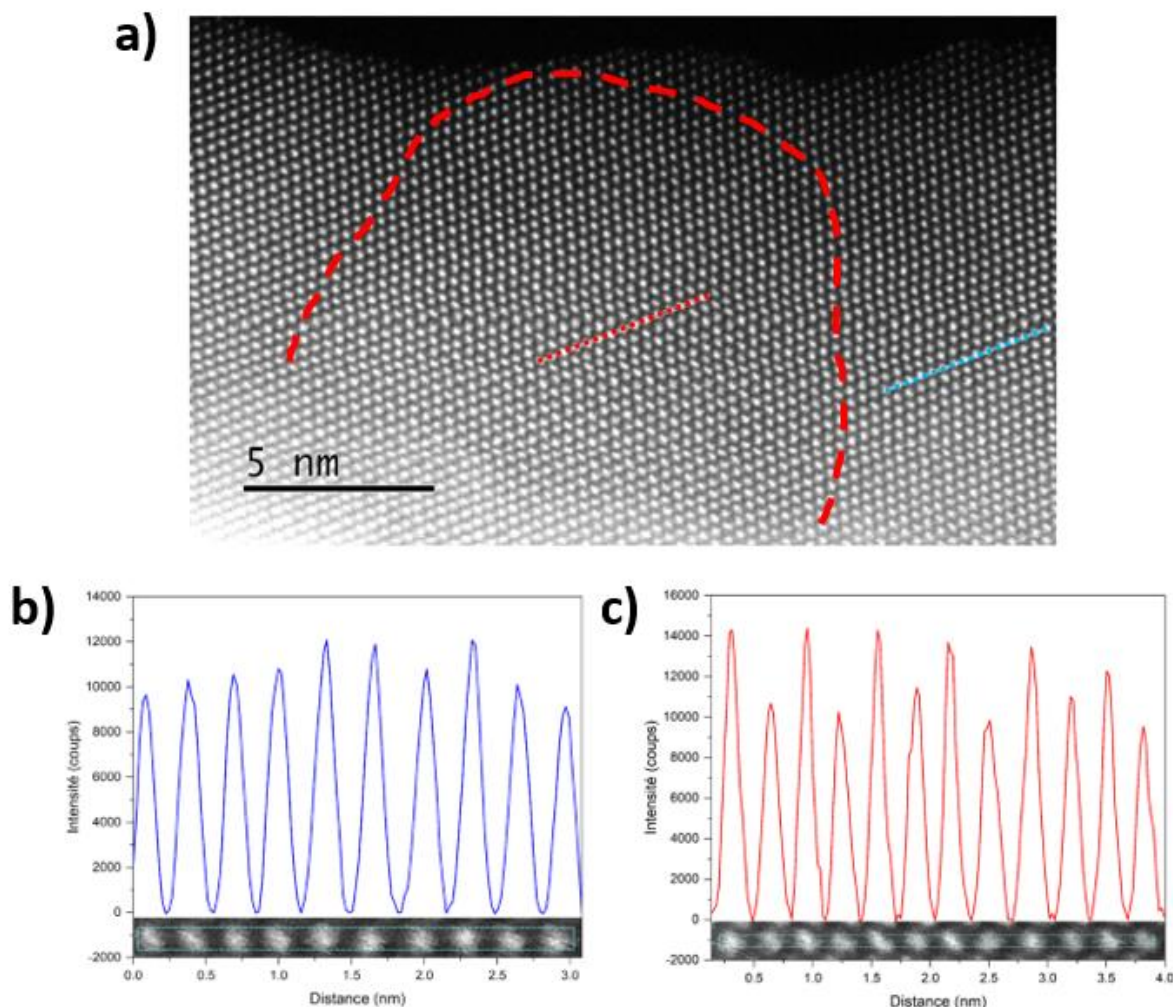


Figure IV.19 : a) Image HAADF – STEM sur une zone contenant un canal désordonné et un domaine ordonné sur un échantillon de poudre de $\text{Gd}_{3.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{6.5}$. b) profil d'intensité d'un canal désordonné, c) profil d'intensité d'un domaine ordonné.

Le profil du canal désordonné présenté en [figure IV.19.b](#) montre une constance dans l'intensité des pics tandis que le profil réalisé sur le domaine ordonné montre une fluctuation d'intensité. L'absence de fluctuations dans le canal désordonné semble confirmer la structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n°225) évoquée par la FFT en [figure IV.18](#).

Les fluctuations d'intensités dans le domaine ordonné semblent, quant à elles, signer comme de possibles mises en ordre cationiques Gd/Nb. Les différences d'intensité peuvent s'expliquer par la différence de numéro atomique entre les deux cations ($Z(\text{Gd}) = 64$, $Z(\text{Nb}) = 41$). Il est important de

souligner que ces mises en ordre peuvent n'être que partielles au sein de la structure. En effet, la structure bixbyite étant une surstructure $2a_f \times 2a_f \times 2a_f$ de la fluorine, elle nécessite des sites partagés Gd/Nb même dans le cas où les niobium sont totalement ordonnés.

Au début de ce chapitre, les compositions Gd_3NbO_7 ($x = 0$) et $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) ont été analysées par diffraction des rayons X et ont montré des structures différentes en fonction de la composition. Dès lors, il est important de se questionner quant à la composition de chacun des types de domaines présentant deux structures distinctes. Pour ce faire, un nouvel affinement Rietveld peut être réalisé en considérant deux phases correspondant à la phase « fluorine » $Fm\bar{3}m$ (n°225) et à la phase « bixbyite » $Ia\bar{3}$ (n° 206) respectivement (figure IV.20) afin de relier les paramètres de maille à la composition à l'aide de la loi empirique de Vegard présentée en figure IV.9.

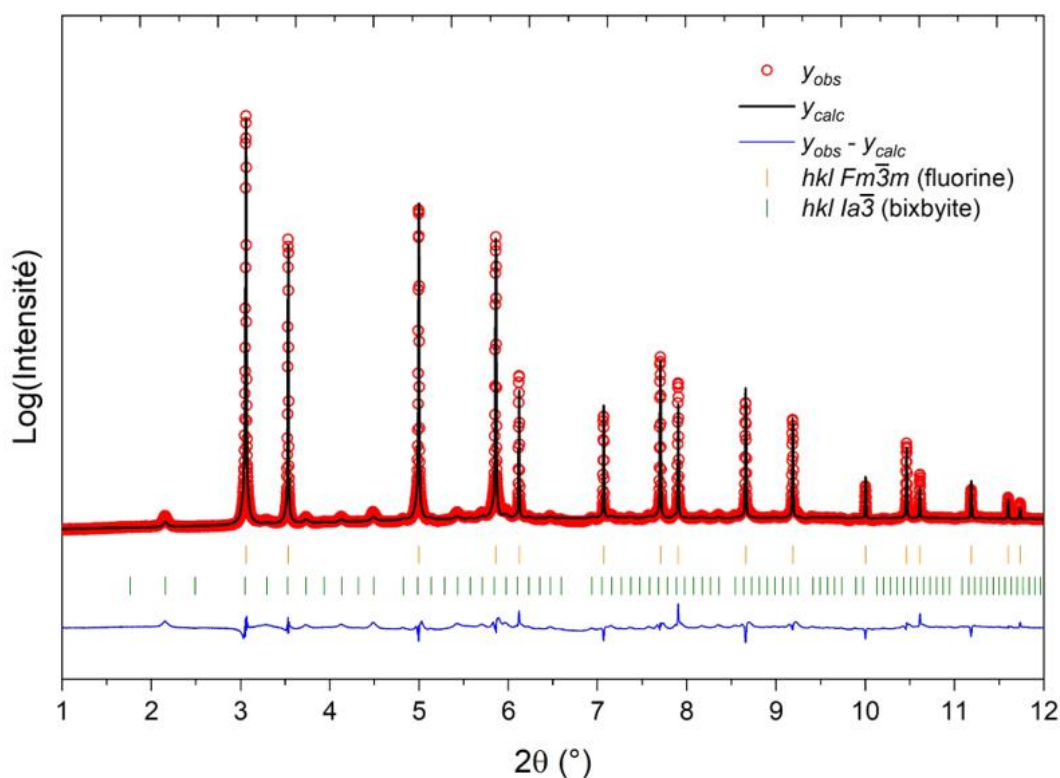


Figure IV.20 : Diffractogramme de rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$) expérimental (en rouge) et calculé par affinement Rietveld du composé $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ effectué avec les deux modèles correspondant aux deux phases co-existantes dans l'échantillon. La courbe de différence est présentée en bleu. L'échelle des ordonnées est placée en logarithme pour faciliter la lecture des pics de surstructure. ($R_{wp} = 4.01\%$; $R_{exp} = 2.69\%$; $GOF = 1.49$)

Cet affinement présente des facteurs de confiance satisfaisants ($R_{wp} = 4.01\%$; $R_{exp} = 2.69\%$; $GOF = 1.49$) et les résultats de l'affinement pour chaque phase sont donnés dans les tableaux IV.8 et IV.9.

Tableau IV.8 : Résultats de l'affinement Rietveld pour les domaines désordonnés de structure ($Fm\bar{3}m$, $n^\circ 225$) et de paramètre de maille $a = 5.363954(7) \text{ \AA}$. La phase représente 89.7(2) % de la fraction massique de l'échantillon. ($R_{\text{bragg}} = 2.42 \%$)

Atome	Site	x	y	z	Occupation	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Gd1	4a	0	0	0	0.845*	2.90(1)
Nb1	4a	0	0	0	0.155*	2.90(1)
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.8275*	3.15(6)

Tableau IV.9 : Paramètres de l'affinement Rietveld pour les domaines ordonnés de structure cubique ($Ia\bar{3}, n^\circ 206$) et de paramètre de maille $a = 10.75790(1) \text{ \AA}$. La phase représente 10.2(2) % de la fraction massique de l'échantillon. ($R_{\text{bragg}} = 1.37 \%$)

Atome	Site	x	y	z	Occupation	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Gd1	8b	0.25	0.25	0.25	0.54*	0.2(1)
Nb1	8b	0.25	0.25	0.25	0.46*	0.2(1)
Gd2	24d	0.9707	0	0.25	1*	0.2(1)
Nb2	24d	0.9707	0	0.25	0*	0.2(1)
O1	48e	0.389	0.1514	0.374	1*	0.30(1)
O2	16c	0.15	0.15	0.15	0.3*	1*

Grâce à cet affinement, nous pouvons tout d'abord reprendre le graphique correspondant à la loi empirique de Vegard en ne considérant que les compositions allant de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) à $\text{Gd}_{3.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{6.7}$ ($x = 0.3$) étant donné que l'échantillon $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) présente en réalité un mélange de deux phases de compositions différentes. Le graphique correspondant est présenté en [figure IV.21](#).

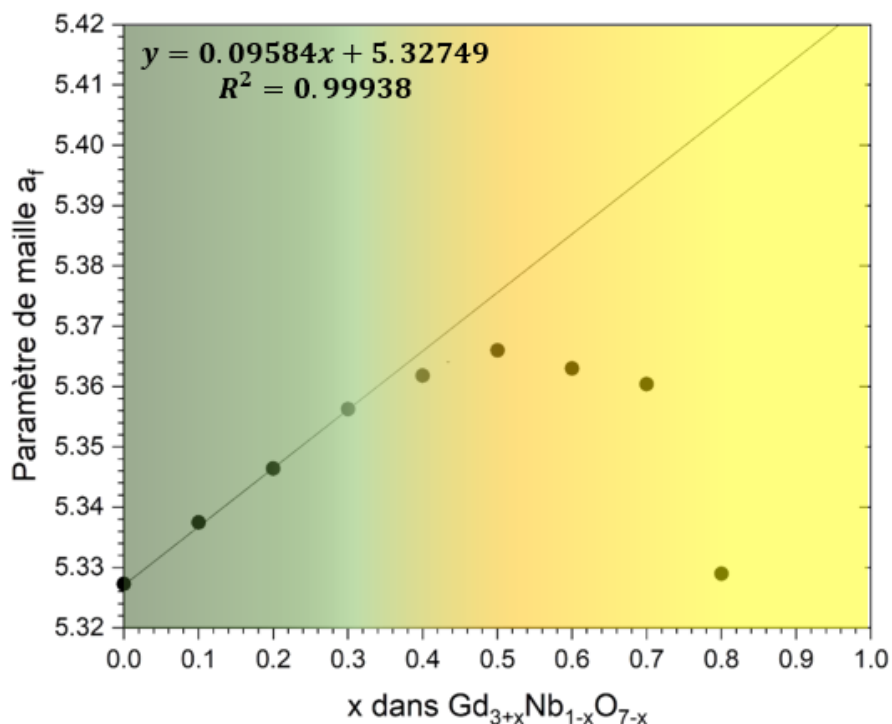


Figure IV.21 : Évolution des paramètres de maille en fonction de la composition dans la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). L'équation de la régression linéaire est donnée en haut à gauche de la figure.

Ce graphique ainsi que la régression linéaire effectuée nous permettent de déterminer la composition de chaque phase en fonction du paramètre de maille obtenu par affinement Rietveld. Ces résultats sont présentés dans le [tableau IV.10](#).

Tableau IV.10 : Tableau de synthèse des phases présentes dans l'échantillon $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) et de leurs compositions déterminées grâce à la loi de Vegard (figure IV.21). Les pourcentages massiques de chaque phase au sein de l'échantillon sont obtenus par affinement Rietveld.

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille	Composition	% massique
Désordonnée	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.363954(7) \text{ \AA}$	$\text{Gd}_{3.38}\text{Nb}_{0.62}\text{O}_{6.62}$	89.7(2)
Ordonnée	$Ia\bar{3}$	$a = 10.75790(1) \text{ \AA}$	$\text{Gd}_{3.54}\text{Nb}_{0.46}\text{O}_{6.46}$	10.2(2)

Les études structurales sur les composés Gd_3NbO_7 ($x = 0$), $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) ont montré qu'il existe des différences de structures en fonction de la composition au sein de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). La composition stœchiométrique présente des mises en ordre à très courte distance vers une structure de type pyrochlore ($Fd\bar{3}m$, $a = 10.662551(9) \text{ \AA}$) symbolisées par des pics larges et peu intenses en diffraction du rayonnement synchrotron. La composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) présente une structure très proche de la structure fluorine

lacunaire du Gd_3NbO_7 avec toutefois des pics supplémentaires pouvant témoigner de mises en ordre à très courte échelle ($< 2 \text{ nm}$). Enfin, la composition $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) présente une nanostructuration composée de deux différents types de domaines qui diffèrent par leur composition chimique également. Cette étude met en exergue une structure cubique moyenne pour les trois compositions avec trois types de mises en ordre différentes. Ces résultats nous ont amenés à nous questionner quant à la différence possible de microstructure entre les échantillons selon leur composition.

4.2.2. Etude de la microstructure des céramiques

Il a été évoqué dans l'introduction de la section III de ce chapitre que des billes transparentes ont été obtenues pour les compositions $\text{Gd}_{3.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{6.9}$ ($x = 0.1$) à $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) (voir [figure IV.7](#)) au sein de la solution solide mais que la composition Gd_3NbO_7 synthétisée par lévitation aérodynamique présentait une certaine opacité ([Figure IV.6.b](#)). L'étude des structures au sein de la solution solide a montré que tous les échantillons présentaient une structure cubique en moyenne malgré des mises en ordre à l'échelle nanométrique différentes pour chaque composition. Néanmoins, les mises en ordre au sein de l'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$) interviennent à l'échelle nanométrique au vu de la largeur et de l'intensité des pics de surstructure et n'expliquent pas l'absence de transparence de l'échantillon. Dès lors, des analyses par microscopie électronique à balayage des différents échantillons doivent être effectuées afin de comprendre l'impact de la microstructure sur la transparence des échantillons.

4.2.2.1. Etude du composé Gd_3NbO_7 ($x = 0$)

Les analyses par microscopie électronique à balayage en mode BSE (Back Scattered Electron) permettent de mettre en évidence un contraste de phase et donc d'éliminer l'hypothèse d'une phase secondaire de composition différente au sein des échantillons. Grâce aux progrès des détecteurs, il est également possible d'obtenir un contraste d'orientation en fonction du détecteur utilisé. La [figure IV.22](#) présente une micrographie de la section transversale polie d'une bille de Gd_3NbO_7 ($x = 0$).

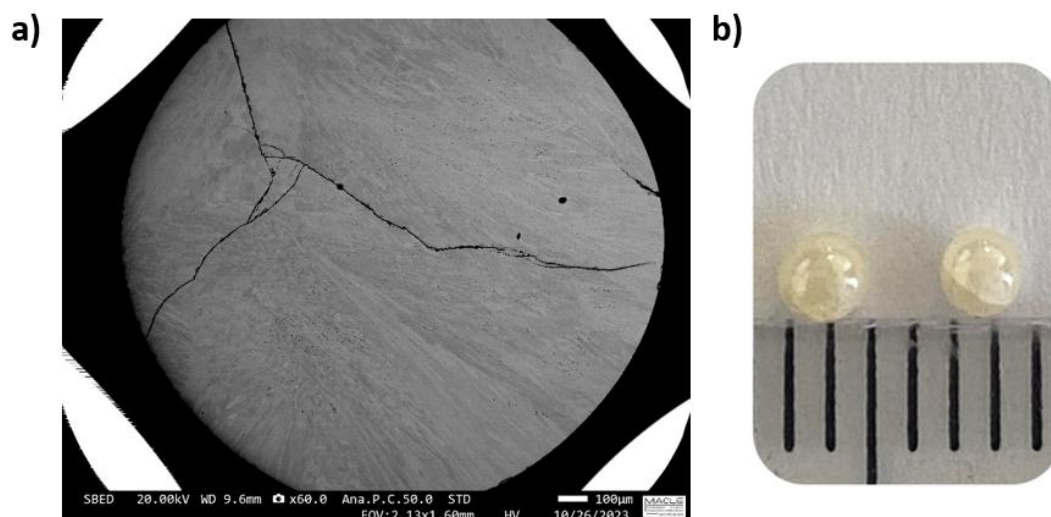


Figure IV.22 : a) Image de microscopie électronique à balayage en mode BSE d'une section polie d'un échantillon de Gd_3NbO_7 . b) Photographie de billes de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) synthétisées par ADL.

La bille présente plusieurs fissures causées par les fortes contraintes subies par l'échantillon lors de son refroidissement bien que les lasers ne soient pas coupés directement et que la température soit diminuée progressivement avant la cristallisation. On observe également la présence de porosités sur la micrographie qui pourraient expliquer l'absence de transparence de l'échantillon. Un zoom a été effectué sur une zone ne présentant pas de fissures. (figure IV.23).

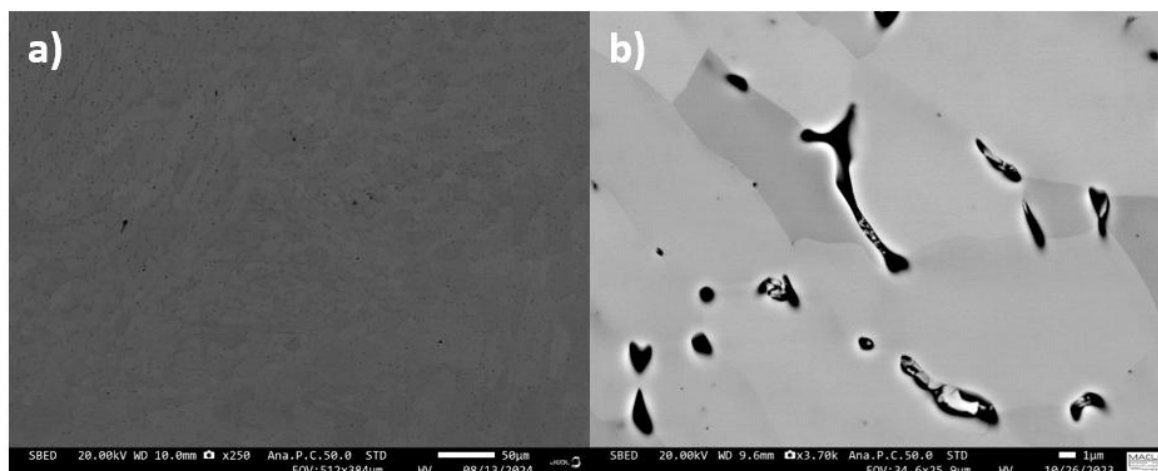


Figure IV.23 : Images de microscopie électronique à balayage en mode BSE grossies a) 250x et b) 3700x d'une bille polie de Gd_3NbO_7 ($x = 0$).

Ces images montrent une microstructure polycristalline composée de grains d'une dizaine de micromètres ainsi que la présence de porosités intra et extra-granulaires de plus d'1 μm . L'anisotropie causée par ces porosités peut expliquer la diffusion de la lumière conduisant l'échantillon à ne pas être totalement transparent comme le montre la photographie présentée en [figure IV.22.b](#). Néanmoins, comme le montre la [figure IV.23.a](#), le contraste d'orientation est très faible et doit être forcé manuellement par l'expérimentateur pour conduire à la [figure IV.23.b](#) pouvant amener des questionnements quant à l'orientation relative des grains entre eux qui sera discutée plus loin dans le manuscrit. Afin d'obtenir un réel contraste d'orientation, des analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été réalisées. Ces expériences nécessitent, comme évoqué dans le chapitre I, une préparation extrêmement minutieuse afin d'obtenir la surface la plus polie et la plus affranchie de rayures possible. La [figure IV.24](#) présente la cartographie de contraste de bandes.

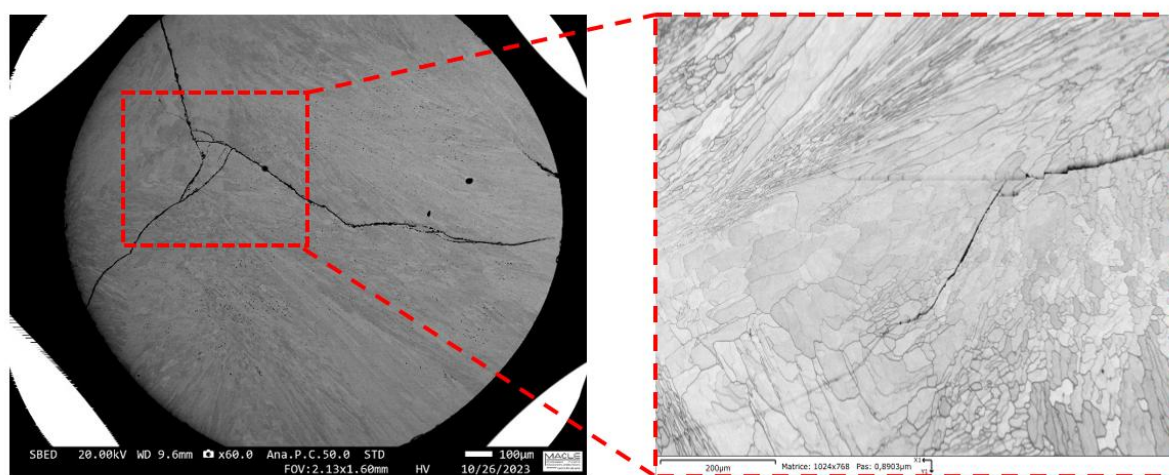


Figure IV. 24 : Image de microscopie électronique à balayage en mode BSE d'une section polie d'un échantillon de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) avec en encart la cartographie de contraste de bandes de l'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$). Les zones claires correspondent aux pixels conduisant à un diagramme de Kikuchi bien défini.

Cette cartographie est idéale pour mettre en évidence les différents grains au sein de l'échantillon. Les zones non cristallisées, correspondant aux joints de grains, ne permettent pas d'obtenir de cliché de Kikuchi puisque les électrons ne sont pas diffractés. Ainsi, les zones cristallisées (grains) et les zones non-cristallisées (joints de grain) vont respectivement apparaître claires et foncées. Grâce à cette cartographie, la microstructure de l'échantillon est parfaitement reconstruite et est en accord avec les images obtenues en mode BSE.

Le forçage nécessaire à l'apparition du contraste d'orientation lors des expériences en mode BSE a amené un questionnement quant à l'orientation relative des grains les uns par rapport aux autres. L'analyse par électrons rétrodiffusés, outre l'accès à la cartographie de contraste de bandes, permet

d'obtenir l'orientation de chaque grain en comparant les diagrammes de Kikuchi expérimentaux avec un diagramme simulé à partir de la structure attendue (fichier CIF). En considérant que la mise en ordre cationique n'intervient que sur des domaines de quelques nanomètres, la structure de référence choisie est la structure fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$; $a = 5.3251(5) \text{ \AA}$) correspondant aux pics intenses et fins et donc à la structure moyenne de l'échantillon. L'image présentée en [figure IV.25](#) montre la superposition de la cartographie de contraste de bandes avec la cartographie des figures de pôle inverses ainsi que la cartographie des joints de grain. Pour cette dernière, deux valeurs de désorientation ont été prises comme références pour définir un joint de grain. La première valeur de 3° correspond aux joints de grains de couleur grise sur la figure, la seconde valeur correspondant aux joints de grains noirs a quant à elle été fixée à 10° .

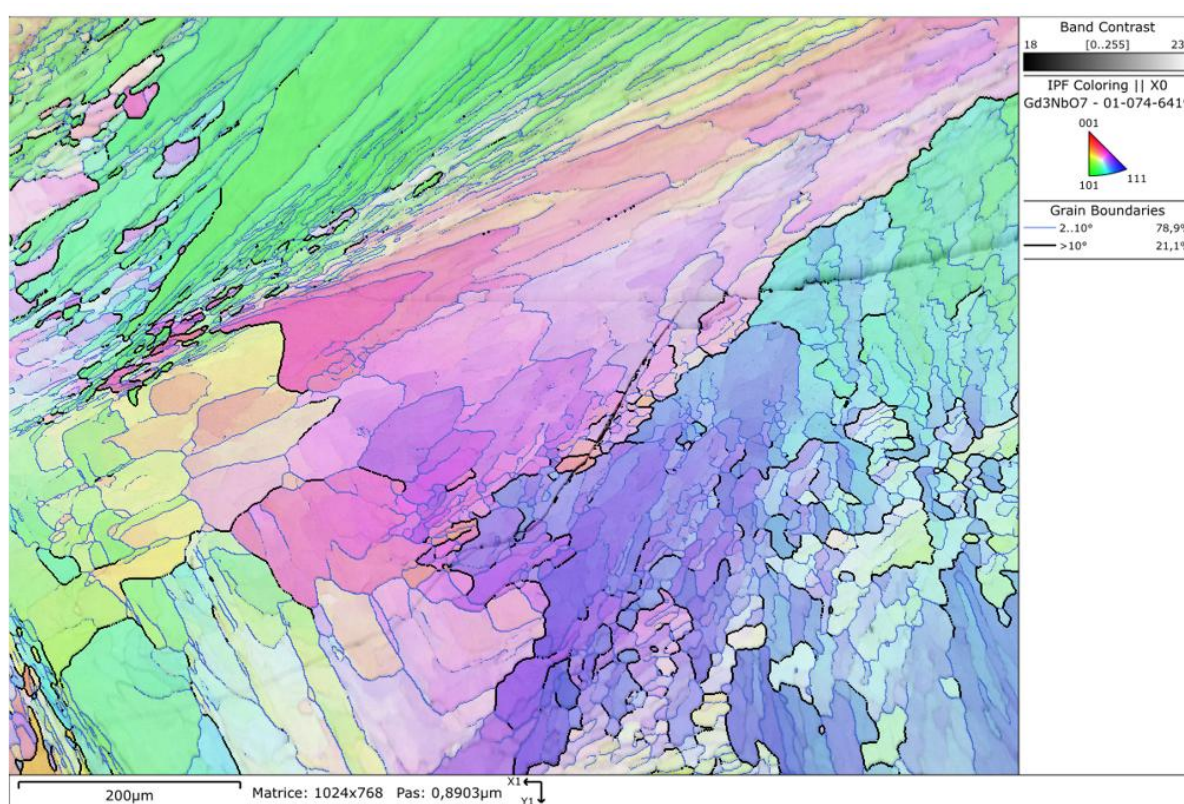


Figure IV.25 : Superposition de la cartographie de contraste de bandes de Kikuchi, de la cartographie des figures de pôles inverses et de la cartographie des joints de grains obtenus par EBSD.

La cartographie de figures de pôle inverses attribue une couleur à une orientation cristalline. Par exemple, pour la cartographie en [figure IV.25](#), le rouge correspond à l'orientation [001], le bleu à l'orientation [111] et le vert à l'orientation [101]. L'échelle de couleurs est ensuite relative à ces trois orientations. Dans le cas de cet échantillon, on peut voir de très larges domaines dont la couleur attribuée est le vert et qui correspondent à un grain orienté selon l'axe [101]. D'autres parties de la figure sont indexées avec une couleur bleue, indiquant des grains orientés selon l'axe [111]. La présence de larges zones de même couleur atteste d'une forte texturation de l'échantillon et d'une orientation

préférentielle des grains au sein de la bille. De plus, l'échantillon ne possède que quelques grains désorientés de plus de 10° les uns par rapport aux autres (grains séparés par une ligne noire), même à proximité des fissures.

Les figures de pôle correspondant à la surface de l'échantillon sont présentées en [figure IV.26](#).

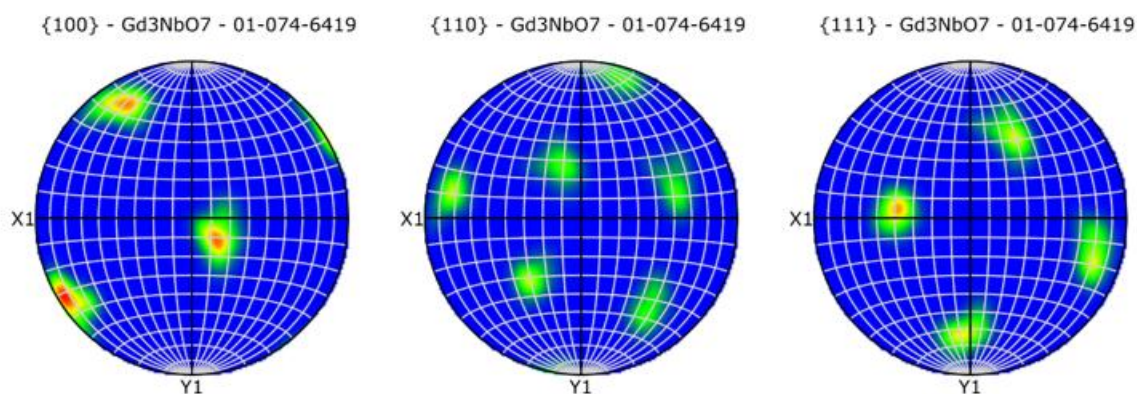


Figure IV.26 : Figures de pôle correspondant à la surface polie de l'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$).

Les figures de pôles confirment que seules quelques orientations sont présentes à la surface de l'échantillon. Cette microstructure particulière composée de domaines faiblement désorientés explique que l'échantillon ne soit pas totalement opaque malgré sa polycristallinité. L'absence de transparence totale de la bille est donc probablement majoritairement impactée par la présence de porosités au sein de l'échantillon.

4.2.2.2. Etude des composés $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$)

Les compositions $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) ont également été analysées par microscopie électronique à balayage en mode BSE. Les images sont présentées en [figure IV.27](#).

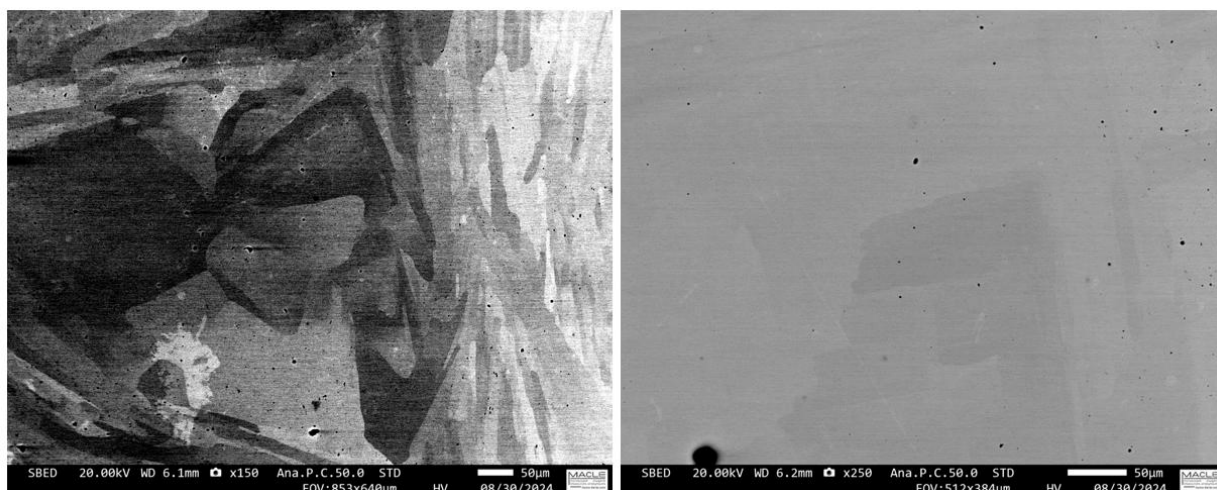


Figure IV.27 : a) Image en microscopie électronique à balayage de l'échantillon $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et b) $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$).

Il est important de noter que les sphères noires présents sur les images ne sont pas des pores mais des poussières restées à la surface de l'échantillon avant métallisation. Cette information est obtenue par une vérification en mode topographie (détecteur des électrons secondaires). Les deux échantillons ne présentent pas de contraste de phase mais un contraste d'orientation. Ce dernier n'est pas visible aisément et le contraste doit être appuyé afin d'obtenir les images présentées en [figure IV.27](#). Une cartographie de contraste de bandes de Kikuchi a également été réalisée pour l'échantillon $x = 0.4$ ([figure IV.28](#)) qui présente la même microstructure que les compositions $x = 0.1, 0.2$, et 0.3 .

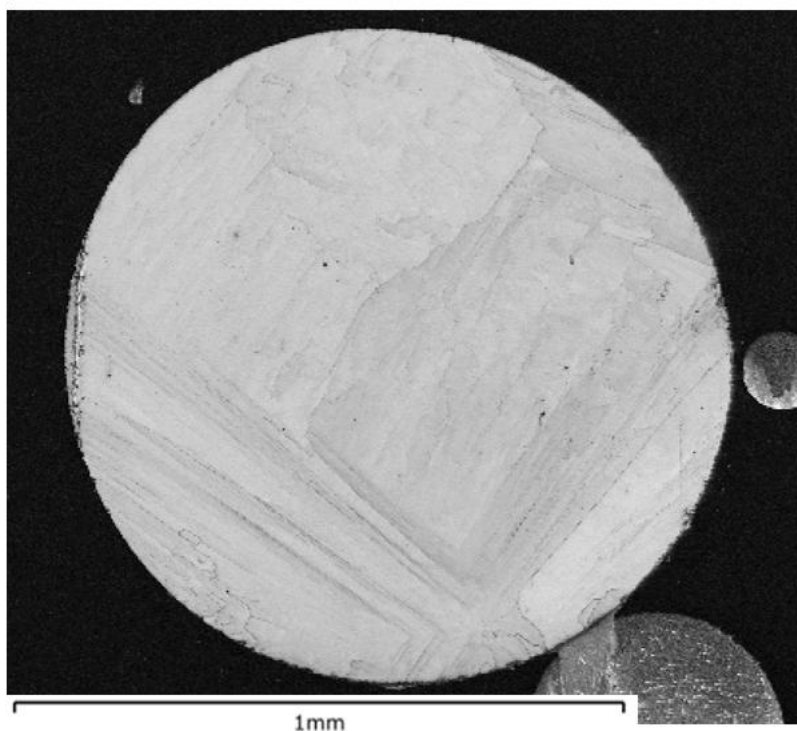


Figure IV.28 : Cartographie de contraste de bandes de Kikuchi réalisée par microscopie électronique à balayage en mode EBSD sur l'échantillon $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$).

Cette cartographie de contraste de bandes fait apparaître, contrairement au composé $x = 0$, une microstructure composée de très gros domaines (> 100 micromètres) et l'absence de fissures au niveau de la surface observée. De plus, aucun contraste de phase n'est observé et le contraste d'orientation est très faible. Dès lors, nous avons décidé d'effectuer une expérience en EBSD afin d'observer l'orientation des grains en formulant l'hypothèse d'une très forte texturation de l'échantillon. La [figure IV.29](#) présente la cartographie des figures de pôle inverses ainsi que la cartographie des joints de grains (définis de la même façon que pour l'échantillon précédent).

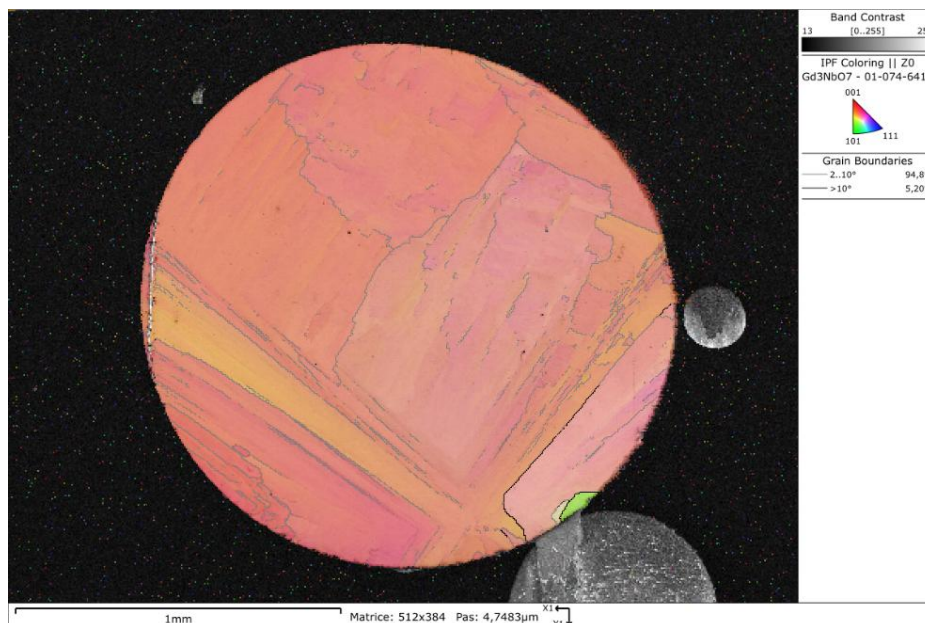


Figure IV.29 : Superposition de la cartographie de contraste de bandes de Kikuchi, de la cartographie de figures de pôles inverses et de la cartographie de joints de grains d'une section transversale polie d'une bille de $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$).

Cette image montre que les domaines sont très faiblement désorientés et présentent même une microstructure composée de deux, voire trois, monocristaux. La cartographie des joints de grain confirme également cette forte texturation de l'échantillon proche du monocristal avec une désorientation entre les grains de moins de 3° . Dès lors, les délimitations entre les différents domaines peuvent être qualifiées de sous-joints de grains. Il existe une petite zone plus désorientée sur la surface de l'échantillon (zone en vert sur la [figure IV.29](#)) qui pourrait correspondre à un autre foyer de nucléation. En effet, les autres domaines semblent provenir d'un unique site de nucléation, ce qui peut expliquer l'orientation préférentielle observée en EBSD.

Cette microstructure atypique montre la possibilité de synthétiser des échantillons quasi monocristallins par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 . Il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul autre exemple similaire dans la littérature concernant un échantillon de $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$ détaillé dans le chapitre I. L'élaboration par ADL permet donc ici de développer des matériaux transparents quasi monocristallins en quelques secondes.

4.2.3. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal

Après la détermination de la microstructure surprenante des échantillons $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) et $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) montrant que les billes synthétisées par refroidissement rapide depuis le liquide fondu au lévitateur aérodynamique comportaient des domaines monocristallins, nous avons entrepris

des expériences de diffraction des rayons X sur monocristal afin de confirmer les structures déterminées par diffraction des rayons X et diffraction du rayonnement synchrotron. Pour ce faire, une bille de chaque composition ($x = 0.2$ et $x = 0.4$) a été concassée en fragments et passée sous microscope optique afin d'isoler des cristaux d'une centaine de microns comme le montre la [figure IV.30](#). Les billes de Gd_3NbO_7 ($x = 0$) n'ont pas été étudiées en raison de la taille trop petite des cristaux composant les échantillons.

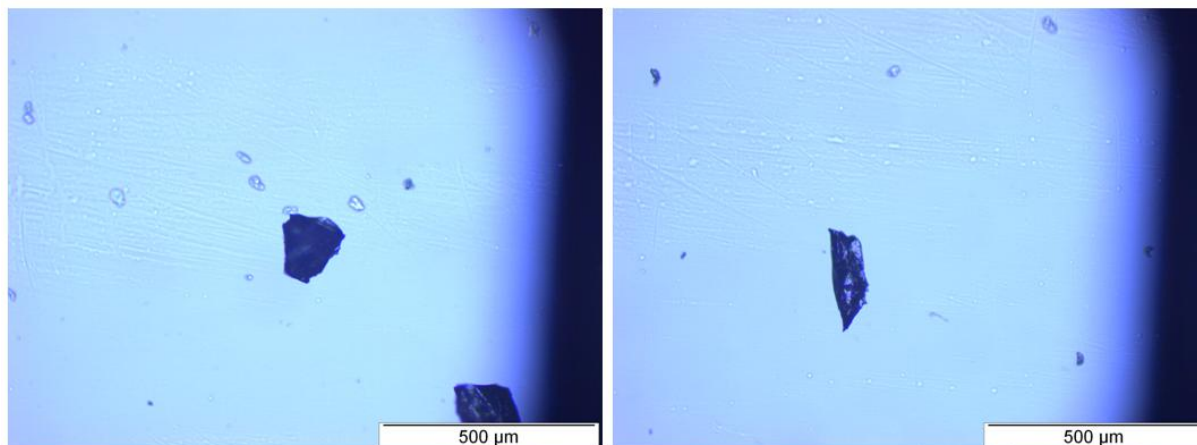


Figure IV.30 : Images en microscopie optique de monocristaux de $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ obtenus par concassage d'une bille.

Ces échantillons ont été envoyés au laboratoire CRISMAT pour analyse en diffraction des rayons X sur monocristal par le Dr. Olivier Perez.

4.2.3.1. $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$)

Les clichés de diffraction sur monocristal de la composition $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) sont présentés en [figure IV.31](#).

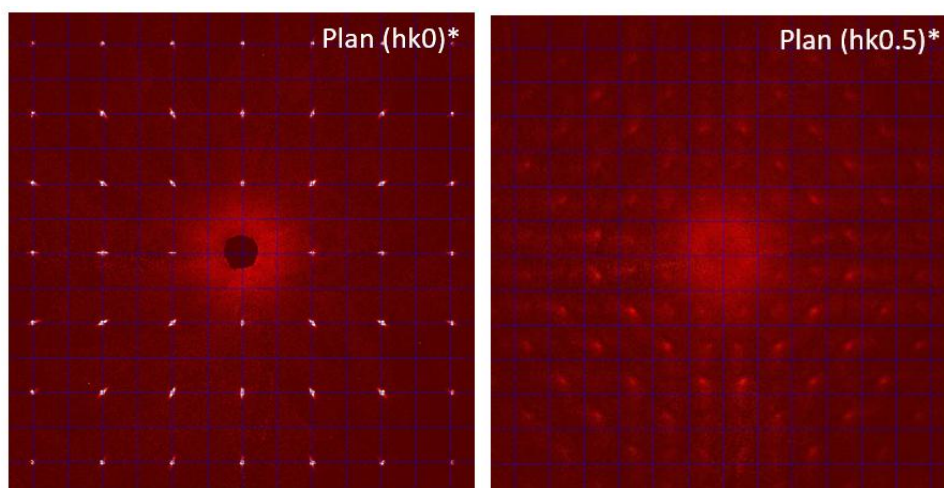


Figure IV.31 : a) Cliché de diffraction d'un monocristal de $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) orienté selon $(hk0)^*$ et b) cliché de diffraction monocristal orienté selon le plan $(hk0.5)^*$.

Le plan $(hk0)^*$ de l'espace réciproque (figure IV.31.a)) montre l'extinction du réseau F (grille bleue) comme attendue grâce à l'expérience de diffraction du rayonnement synchrotron, qui tend à confirmer la structure cubique de cet échantillon. Grâce à l'affinement réalisé sur les données de diffraction sur monocristal, on obtient une maille cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, n°225) de paramètre de maille $a = 5.34607 \text{ \AA}$. La figure IV.31.b présente le plan $(h k 0.5)^*$ sur lequel on peut observer une diffusion diffuse correspondant probablement à un désordre corrélé lié à une mise en ordre entre les atomes de gadolinium et de niobium sur courtes distances ($< 2 \text{ nm}$). Ces tâches de diffusion diffuse font écho à la présence de pics très larges en diffraction du rayonnement synchrotron (figure IV.10) et confirment des phénomènes de mise en ordre à très courte échelle, liés soit au sous-réseau d'oxygène, soit au réseau cationique.

4.2.3.2. $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$)

La diffraction sur monocristal effectuée sur cette composition est présentée figure IV.32.

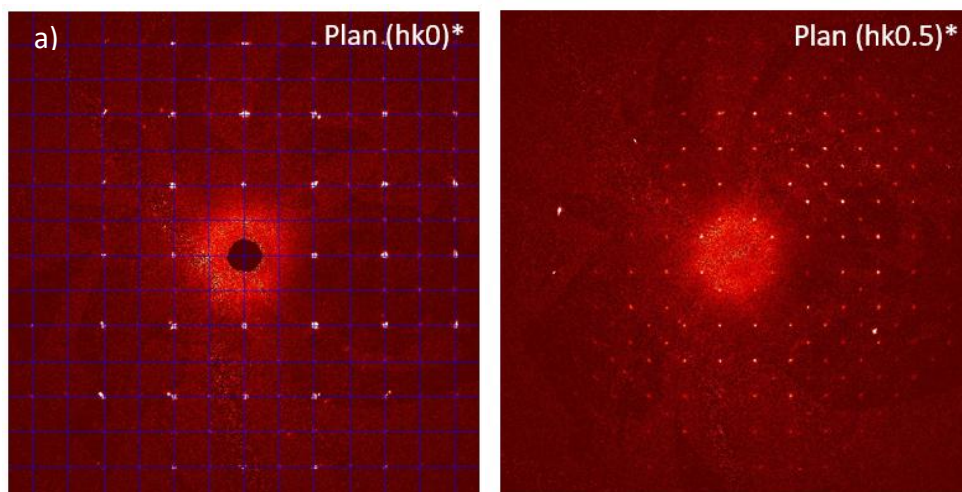


Figure IV.32 : a) Cliché de diffraction d'un monocristal de $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) orienté selon le plan $(hk0)^*$ et b) cliché de diffraction monocristal orienté selon le plan $(hk0.5)^*$.

Pour cet échantillon, l'extinction du réseau F est perdue et la grille superposée au cliché correspond au réseau P . Des tâches supplémentaires en $(0.5 \ 0 \ 0.5)^*$ et $(0 \ 0.5 \ 0.5)^*$ sont visibles sur le plan $(hk0.5)^*$ (figure IV.32.b). Ils correspondent aux domaines de mise en ordre de la fluorine vers la bixbyite au sein du composé. De plus amples investigations vont néanmoins être entreprises, notamment une expérience de diffraction électronique 3D afin de collecter les données en volumique pour appréhender plus finement la structure et les différentes mises en ordre au sein des compositions $x = 0.2$ et $x = 0.4$ de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$.

4.2.4. Caractérisations optiques de la solution solide

Dans le chapitre I de ce manuscrit, la nécessité de doper les matériaux grâce à des ions optiquement actifs a été discutée. Ce dopage peut avoir plusieurs objectifs dont (i) l'analyse de la structure du matériau grâce à des ions pouvant jouer le rôle de sonde cristallographique (notamment l'euprimum trivalent) et (ii) l'utilisation d'une des transitions de l'ion optiquement actif afin d'obtenir un matériaux amplificateur laser (l'ion holmium trivalent dans le cadre de ce projet). Dans un premier temps, les échantillons ont été dopés avec de l'euprimum puis avec de l'holmium. Pour effectuer ce dopage, les échantillons ont été synthétisés en substituant 0.5 mol% de gadolinium par de l'euprimum ou de l'holmium. Afin d'éviter la réduction des ions terre rare (par exemple $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$), les synthèses ont été réalisées avec un mélange 20 % - 80 % d'oxygène et d'argon respectivement.

4.2.4.1. Dopage à l'euprimum ($\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}:\text{Eu}^{3+}$)

L'euprimum a tout d'abord été utilisé pour doper les échantillons. Cet ion a l'avantage d'être une très bonne sonde structurale en spectroscopie optique, notamment dans ce type de compositions²⁰⁻²². La transition dipolaire $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ est très sensible aux variations d'environnement cristallin de l'euprimum et peut donc apporter des informations sur la structure de la phase étudiée. Pour réaliser ces expériences, un taux de dopage de 0.5 % molaire de gadolinium par l'euprimum a été utilisé. La figure IV.33 présente les spectres d'émission obtenus pour les compositions $0 \leq x \leq 0.5$. Les compositions au-delà de $x = 0.5$ ne sont pas présentées car elles ne font pas partie de la solution solide.

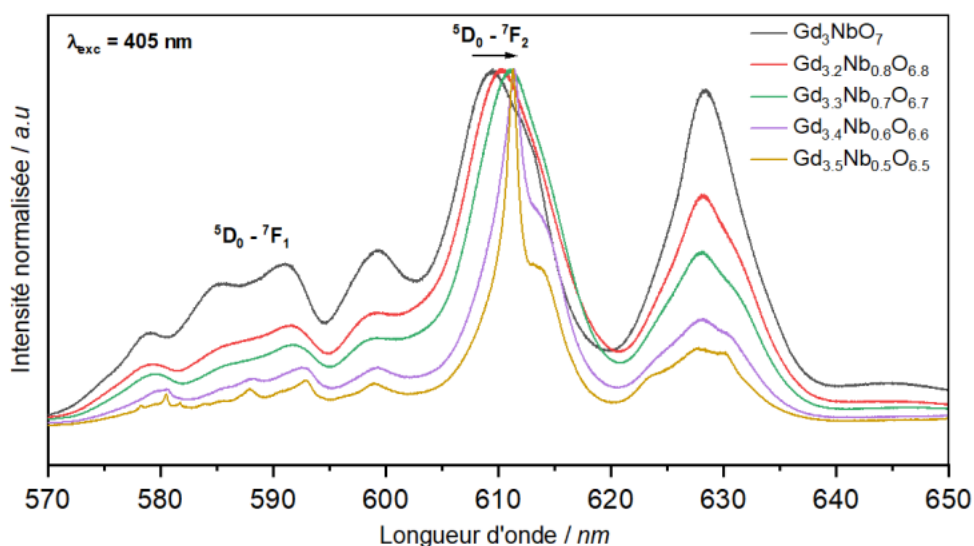


Figure IV.33 : Spectres de photoluminescence des échantillons $x = 0$ à $x = 0.5$ de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ dopés avec 0.5 mol% d' Eu^{3+} . ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$)

L'émission maximale ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$) atteinte pour les spectres est due à la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ et le spectre présente de larges bandes, ce qui correspond normalement à la réponse spectrale d'un matériau amorphe dans lequel l'environnement de l'euprimum n'est pas bien

défini²³. Cette largeur de bande peut s'expliquer par le désordre au sein de la structure qui mène à des distorsions des octaèdres de $\text{Gd}(\text{Eu})\text{O}_8$ et donc à de nombreux environnements différents pour l'euporium. De plus, les mises en ordre à l'échelle locale conduisent à deux types d'environnements pour le gadolinium, en coordinence 8 ou 7, ce qui a également pour effet d'élargir les bandes spectrales en menant à des environnements distincts pour l'euporium. Ainsi, plus le ratio Gd/Nb augmente, plus les pics sont élargis à cause du désordre au sein du composé donnant à l'euporium une multitude d'environnements possibles. Il est important de noter que la composition $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) présente un spectre légèrement différent des autres. Une première hypothèse attribue cette différence à la présence de phase secondaire Gd_2O_3 en très petite quantité (elle ne serait pas visible en diffraction des rayons X mais visible en spectroscopie à l'échelle locale grâce à la meilleure sensibilité de la spectroscopie). Néanmoins, des cartographies EDS par microscopie électronique à balayage ont invalidé cette hypothèse en montrant une surface homogène composée de gadolinium et de niobium. Grâce aux résultats obtenus en diffraction du rayonnement synchrotron et en microscopie électronique en transmission, la surstructure de cette composition a été déterminée et correspond à une structure bixbyite. Lorsque le spectre de la bixbyite Gd_2O_3 est superposé au spectre expérimental du $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$, il apparaît que l'épaule au niveau du pic à 610 nm correspond au pic de la bixbyite (figure IV.34). Ce spectre confirme les résultats préalablement obtenus par MET. L'élargissement des bandes semble donc correspondre à la sous-structure cubique désordonnée qui crée des environnements locaux différents pour l'euporium.

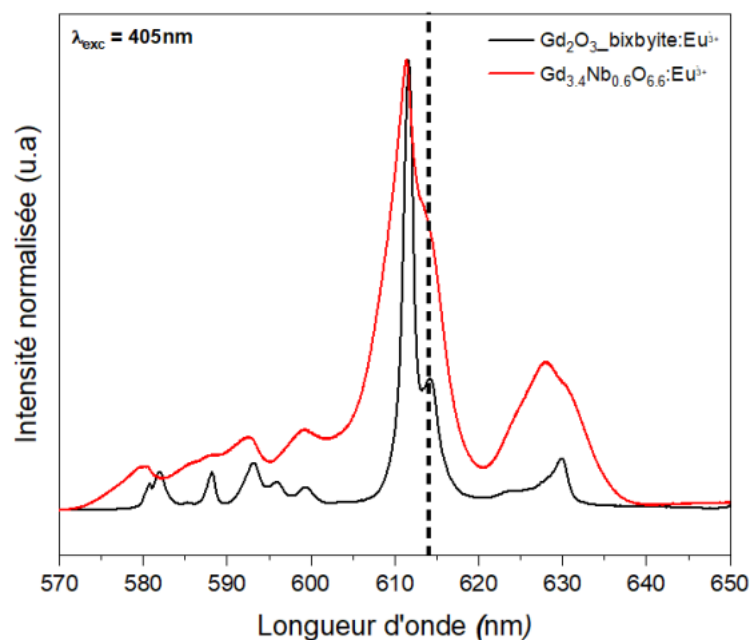


Figure IV.34 : Comparaison des spectres de photoluminescence de l'échantillon $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) et de l'échantillon Gd_2O_3 dopés à l' Eu^{3+} . ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$)

4.2.4.2. Dopage à l'holmium ($\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}:\text{Ho}^{3+}$)

L'holmium possède une transition électronique à $2 \mu\text{m}$ comme évoqué dans le chapitre état de l'art. Cette transition est particulièrement intéressante pour des applications dans le proche infrarouge et est déjà utilisé pour des applications dans le domaine médical notamment. Dans le cadre de ce projet, la transition électronique $^5\text{I}_7 - ^5\text{I}_8$ autour de $2 \mu\text{m}$ est recherchée pour son intérêt dans les applications laser telles que la médecine ou la téledetection.^{24,25}

Les échantillons ont donc été dopés avec 0.5 mol% d'holmium et synthétisés par ADL avant d'être analysés par spectroscopie de photoluminescence. Les spectres relatifs aux compositions $0 \leq x \leq 0.5$ sont présentés en figure IV.35. Les compositions au-delà de $x = 0.5$ menant à des échantillons polyphasiques, les spectres ne sont pas représentés sur cette figure.

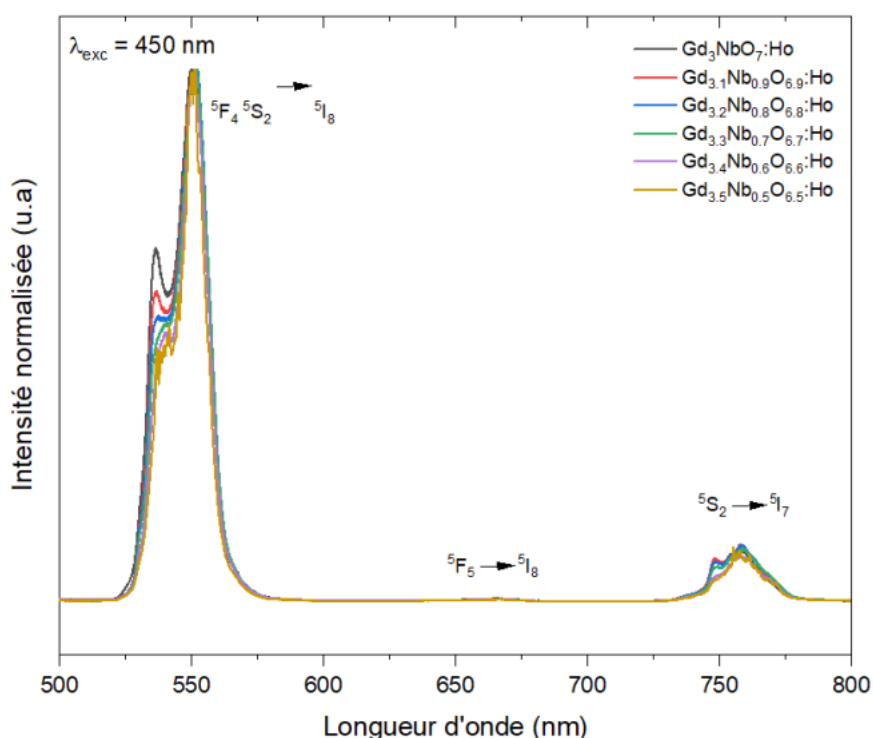


Figure IV.35 : Spectres de photoluminescence des échantillons $x = 0$ à $x = 0.5$ de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ dopés à l' Ho^{3+} . ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Toutes les transitions de l'holmium attendues dans le visible sont présentes sur ces spectres de photoluminescence. Ces spectres indiquent que les échantillons ont été correctement dopés dans les compositions $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ pour $0 \leq x \leq 0.5$. Ces résultats indiquent donc qu'il est possible de doper les céramiques avec l'holmium trivalent, ce qui peut mener à l'obtention d'un matériaux amplificateur laser émettant autour de $2 \mu\text{m}$. Les analyses spectroscopiques n'ont, pour l'instant, été effectuées que dans le domaine visible (500 nm à 800 nm) mais devront être menées également dans l'infrarouge afin d'observer la transition $5I_7 - 5I_8$ qui est la cible du projet. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les matériaux n'ont été dopés qu'avec 0.5 mol% d'holmium et la suite de l'étude consistera à doper les échantillons en faisant varier la concentration d'ion optiquement actif comme dans le travail de Simon Guénne-Girard²⁶.

4.3. Elargissement à la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{7-x}$

Suite à ces premiers travaux sur la solution solide de niobate de gadolinium $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) nous nous sommes intéressés aux homologues contenant du tantale. Le tantale se trouve en dessous du niobium dans la colonne 5 du tableau périodique, ce qui en fait un bon candidat pour cette étude. Le tantale est en effet beaucoup plus lourd que le niobium ($Z(\text{Ta}) = 73 > Z(\text{Nb}) = 41$) et les compositions comportant cet élément sont susceptibles de mener à des énergies de phonon encore plus basses conduisant à une meilleure transparence dans l'infrarouge. De plus, une céramique

transparente de Gd_3TaO_7 a déjà été obtenue par frittage de poudres synthétisées grâce à un procédé sol-gel.²⁷

Pour la synthèse en ADL, les précurseurs (Gd_2O_3 et Ta_2O_5) ont été intimement broyés dans l'éthanol avant d'être compactés sous forme d'une pastille de 16 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur au moyen d'une presse isostatique à environ 10 T. Des morceaux de la pastille ont ensuite été utilisés pour la synthèse en suivant le même protocole que pour la solution solide au niobium (mode opératoire détaillé dans le chapitre II). A l'instar des niobates de gadolinium discutés précédemment, une augmentation du ratio Gd/TaNb a été effectuée donnant les compositions présentées dans le [tableau IV.11](#).

Tableau IV.11 : Pourcentage molaires de Gd_2O_3 et Ta_2O_5 utilisés pour la synthèse des échantillons $x = 0$ à $x = 0.5$.

mol% Gd_2O_3	mol% Ta_2O_5	x	Composition
75	25	0	Gd_3TaO_7
77,5	22,5	0,1	$\text{Gd}_{3.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_{6.9}$
80	20	0,2	$\text{Gd}_{3.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{6.8}$
82,5	17,5	0,3	$\text{Gd}_{3.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_{6.7}$
85	15	0,4	$\text{Gd}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{6.6}$
87,5	12,5	0,5	$\text{Gd}_{3.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{6.5}$

Une photographie de deux billes obtenues par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 est présentée en [figure IV.36](#)



Figure IV.36 : Photographies de billes obtenues par synthèse en lévitation aérodynamique des compositions Gd_3TaO_7 ($x = 0$) à gauche et $\text{Gd}_{3.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) à droite.

Comme dans le cas des niobates, l'échantillon de Gd_3TaO_7 ($x=0$) n'apparaît pas transparent tandis que l'augmentation du ratio cationique Gd/Nb conduit à des échantillons transparents pour $x = 0.1, 0.2, 0.3$, et 0.4 . Afin de déterminer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition de chaque échantillon, des expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées et sont présentées figure IV.37.

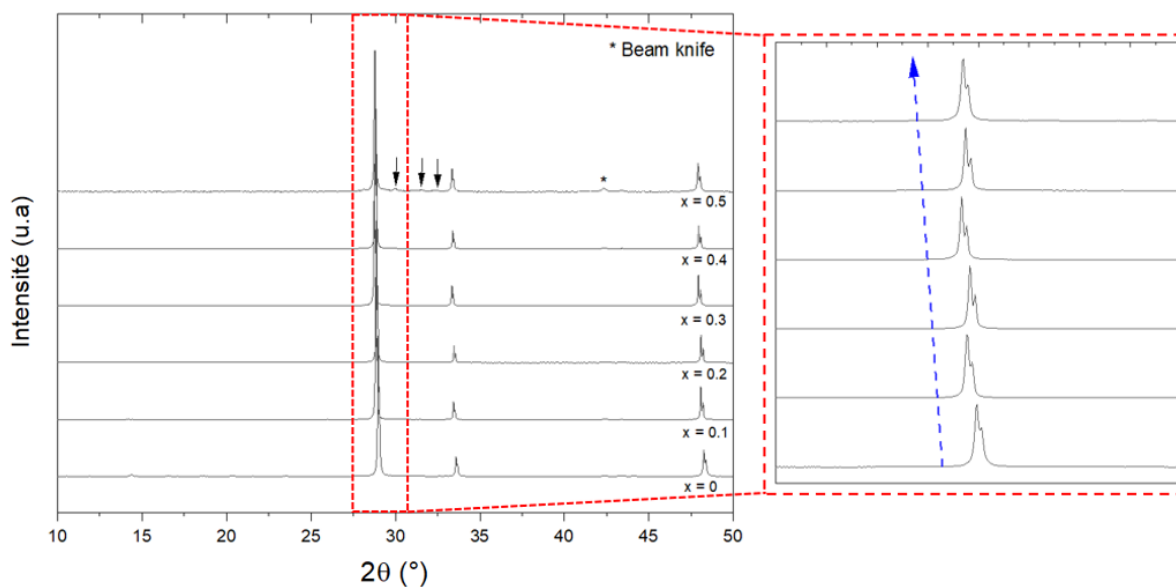


Figure IV.37 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) des compositions $0 \leq x \leq 0.5$ des échantillons de $\text{Gd}_{3+x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{7-x}$. Les flèches noires correspondent aux pics de la phase secondaire Gd_2O_3 . La flèche bleue en pointillés montre le décalage vers la gauche des pics indiquant l'élargissement de la maille.

A partir de la composition $x = 0.5$, la phase secondaire Gd_2O_3 est présente au sein de l'échantillon. On peut voir un décalage du pic principal aux alentours de 29° (2θ) vers la gauche qui indique une augmentation du volume de la maille. Afin d'étudier cette variation, des affinements de type Le Bail ont été réalisés sur chaque échantillon avec un modèle de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 5.32 \text{ \AA}$). La figure IV.38 présente l'évolution du volume de la maille en fonction de la composition de l'échantillon.

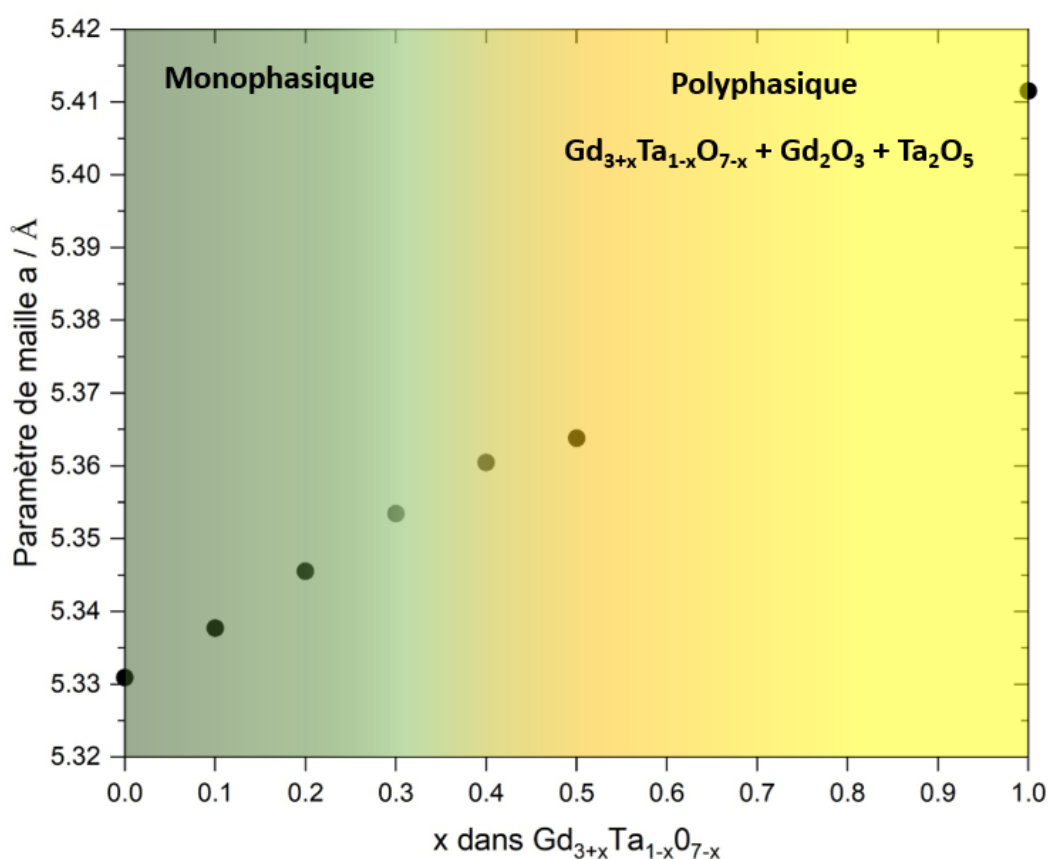


Figure IV.38 : Evolution du volume de la maille en fonction de la composition dans les échantillons $Gd_{3+x}Ta_{1-x}O_{7-x}$.

Ces résultats montrent que le volume de la maille varie de façon linéaire avec la composition de l'échantillon pour $x = 0$ à $x = 0.4$ et suit donc la loi empirique de Vegard. Une solution solide de $Gd_{3+x}Ta_{1-x}O_{7-x}$ est donc présente pour $0 \leq x \leq 0.4$ dans laquelle des billes transparentes peuvent être synthétisées pour $0.1 \leq x \leq 0.4$. Cette solution solide devra faire l'objet de plus amples analyses telles que la microscopie électronique à balayage afin d'analyser la microstructure des échantillons. Le dopage de la solution solide devra également être réalisé par l'euprécium et l'holmium comme dans le cas de la solution solide de $Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x}$. Il est à noter que les compositions au sein de la solution solide $Gd_{3+x}Ta_{1-x}O_{7-x}$ ne présentent pas de pics supplémentaires et donc qu'aucune mise en ordre ne semble s'effectuer contrairement à la solution solide des niobates de gadolinium.

Cette nouvelle solution solide est digne d'intérêt pour des applications optiques. En effet, comme évoqué dans le chapitre I, l'absorption multiphonons constitue un paramètre important pour la transparence dans l'infra-rouge. Le tantale étant plus lourd que le niobium ($M(\text{Ta}) = 55.845 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Nb}) = 92.906 \text{ g.mol}^{-1}$), la coupure multiphonon des composés au tantale devrait être d'autant plus déplacée vers les grandes longueurs d'onde. De plus, l'indice de réfraction des compositions au tantale devrait être sensiblement plus élevé que pour les compositions au niobium.

Conclusion du chapitre

Au cours de ce travail, des synthèses d'échantillons de Gd_3NbO_7 ont été entreprises par une méthode d'élaboration hors-équilibre. Bien que la composition stœchiométrique Gd_3NbO_7 ($x = 0$) ne conduise pas à des échantillons transparents lors de la cristallisation du liquide surfondu, une augmentation du ratio cationique Gd/Nb conduit à la synthèse d'échantillons transparents millimétriques. Une analyse par diffraction des rayons X, diffraction du rayonnement synchrotron et diffraction électronique ont permis de mettre en évidence deux aspects très intéressants de ces compositions :

- Une augmentation linéaire du paramètre de maille en fonction de la composition pour les échantillons $0 \leq x \leq 0.4$ de $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ qui témoigne de l'existence d'une solution solide dans cette gamme de composition.
- Une microstructure quasi monocristalline des échantillons synthétisés par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 dont un seul exemple existe dans la littérature à ce jour d'après nos connaissances.

De plus, différentes mises en ordre ont été décelées au sein des échantillons de la solution solide, indiquant l'importance de la composition sur la structure des matériaux produits.

La composition $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ s'est révélée être un nanocomposite grâce à des analyses en microscopie électronique en transmission (HR-TEM, STEM-HAADF). Les deux phases présentes au sein de cet échantillon coexistent avec une continuité remarquable, ce qui permet à l'échantillon de conserver une bonne transparence dans le visible.

Les échantillons ont ensuite été dopés avec deux terres rares afin de (i) évaluer leur photoluminescence en vue d'une possible application LASER et (ii) analyser la structure du matériau. Ces deux dopages ont mis en jeu l'holmium l'euprômium pour leur activité optique et leur rôle de sonde cristallographique respectivement. Les analyses spectroscopiques ont montré que les deux ions étaient insérés dans la structure sans qu'il n'y ait de démixtion de phase et l'activité optique de l'holmium a été confirmée dans le visible au sein de ces échantillons montrant leur possible application comme matériaux amplificateurs laser.

Références bibliographiques

- (1) Roth, R. S.; Schneider, S. J. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part I. Polymorphism of the Oxides of the Trivalent Rare-Earth Ions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **1960**, 64A (4), 309–316. <https://doi.org/10.6028/jres.064A.030>.
- (2) Chandra, K.; Singh, V.; Sharma, S. K.; Kulriya, P. K. Probing the Influence of Ho^{3+} Doping on Structural and Magnetic Properties of $(\text{Gd}_{1-y}\text{Ho}_y)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore. *J. Alloys Compd.* **2023**, 960, 170779. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170779>.
- (3) Rooksby, H. P.; White, E. a. D. Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures. *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, 47 (2), 94–96. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x>.
- (4) Chen, L.; Wu, P.; Song, P.; Feng, J. Potential Thermal Barrier Coating Materials: RE_3NbO_7 (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (10), 4503–4508. <https://doi.org/10.1111/jace.15798>.
- (5) Cai, L.; Nino, J. C. Structure and Dielectric Properties of Ln_3NbO_7 (Ln=Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y). *Refereed Rep. ELECTROCERAMICS X 2006* **2007**, 27 (13), 3971–3976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.077>.
- (6) Allpress, J. G.; Rossell, H. J. Fluorite-Related Phases Ln_3MO_7 , Ln = Rare Earth, Y, or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. I. Crystal Chemistry. *J. Solid State Chem.* **1979**, 27 (1), 105–114. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90149-X).
- (7) Wong-Ng, W.; Yang, Z.; Kaduk, J. A.; Cook, L. P.; Paranthaman, M. Interactions of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+y}$ with the Gd_3NbO_7 Buffer Layer in Coated Conductors. *J. Solid State Chem.* **2010**, 183 (3), 649–657. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.006>.
- (8) Shi, D.; Cao, Z.; Huang, Y.; Wu, W.; Gong, Y.; Wan, C.; Yang, J. Highly Efficient Thermal Insulation in Crystalline Weberites RE_3NbO_7 (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd) with Glass-like Thermal Conductivity. *Ceram. Int.* **2022**, 48 (2), 2686–2692. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.053>.
- (9) Ptak, M.; Pilarek, B.; Watras, A.; Godlewska, P.; Szczygieł, I.; Hanuza, J. Structural, Vibrational and Optical Properties of Eu^{3+} -Doped Gd_3NbO_7 Niobates – The Mechanism of Their Structural Phase Transition. *J. Alloys Compd.* **2019**, 810, 151892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151892>.
- (10) Cai, L.; Denev, S.; Gopalan, V.; Nino, J. C. Phase Transition in Weberite-Type Gd_3NbO_7 . *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93 (3), 875–880. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03494.x>.
- (11) Siqueira, K. P. F.; Soares, J. C.; Granado, E.; Bittar, E. M.; de Paula, A. M.; Moreira, R. L.; Dias, A. Synchrotron X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) Ceramics Obtained by Molten-Salt Synthesis. *J. Solid State Chem.* **2014**, 209, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.015>.
- (12) Kocovski, V.; Pilania, G.; Uberuaga, B. P. Modeling Disorder in Pyrochlores and Other Anion-Deficient Fluorite Structural Derivative Oxides. *Front. Chem.* **2021**, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.712543>.
- (13) An, L.; Wang, L.; Wang, L.; Fan, R.; Ito, A.; Goto, T. Fabrication of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - Lu_3NbO_7 Solid Solution Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering and Their Electrical Conductivities. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, 40 (13), 4589–4594. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.008>.
- (14) Imer, M. R.; Suescun, L.; Rabuffetti, F. A. A Small-Box Approach to the Local Crystal Structure of Y_3NbO_7 . *J. Solid State Chem.* **2023**, 325, 124147. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124147>.
- (15) Cao, W.; Becerro, A. I.; Castaing, V.; Fang, X.; Florian, P.; Fayon, F.; Zanghi, D.; Veron, E.; Zandonà, A.; Genevois, C.; Pitcher, M. J.; Allix, M. Highly Nonstoichiometric YAG Ceramics with Modified Luminescence Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33 (14), 2213418. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213418>.
- (16) Vegard, L.; Dale, H. VIII. Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1928**, 67 (1–6), 148–162. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.67.1.148>.

- (17) Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An Optimization Program Integrating Computer Algebra and Crystallographic Objects Written in C++. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, 51 (1), 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.
- (18) *Modulated Fluorite-Type Structure of Materials from the $(1-x)\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{1.75}-x\text{Y}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ ($0 \leq x \leq 1$) System* | *Chemistry of Materials*. <https://pubs-acsc-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/10.1021/cm991204l> (accessed 2024-11-19).
- (19) *Local Structure of Rare Earth Niobates (RE_3NbO_7 , RE = Y, Er, Yb, Lu) for Proton Conduction Applications* ▲ - López-Conesa - 2013 - *Fuel Cells - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/abs/10.1002/fuce.201200136> (accessed 2024-11-19).
- (20) Guené-Girard, S.; Jubera, V.; Viers, L.; Boulesteix, R.; Maître, A.; Heintz, J.-M. Liquid Phase Synthesis and Sintering of Y_3NbO_7 . *Ceram. Int.* **2020**, 46 (16, Part B), 26361–26367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.190>.
- (21) *Tailoring the Composition of Eu^{3+} -Doped Y_3NbO_7 Niobate: Structural Features and Luminescent Properties Induced by Spark Plasma Sintering* | *Inorganic Chemistry*. <https://pubs-acsc-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b00088> (accessed 2024-11-19).
- (22) Kim, K.-Y.; Durand, A.; Heintz, J.-M.; Veillere, A.; Jubera, V. Spectral Evolution of Eu^{3+} Doped Y_3NbO_7 Niobate Induced by Temperature. *J. Solid State Chem.* **2016**, 235, 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.023>.
- (23) Wen, H.; Jia, G.; Duan, C.-K.; Tanner, P. A. Understanding Eu^{3+} Emission Spectra in Glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (33), 9933–9937. <https://doi.org/10.1039/C0CP00206B>.
- (24) Xu, R.; Tian, Y.; Hu, L.; Zhang, J. Broadband 2 Mm Emission and Energy-Transfer Properties of Thulium-Doped Oxyfluoride Germanate Glass Fiber. *Appl. Phys. B* **2011**, 104 (4), 839–844. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4461-z>.
- (25) Tian, Y.; Zhang, J.; Jing, X.; Xu, S. Synthesis and Spectroscopic Characterization of $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ Doped Fluorophosphate Glass. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, 24 (3), 866–870. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0837-z>.
- (26) Guene-Girard et al. - 2021 - Comparison of Structural and Spectroscopic Propert.Pdf. <https://api.panist.fr/document/5A15CC753D3713DCC674D5E6AB46225A268E3B76/fulltext/pdf?sid=clickandread> (accessed 2024-11-19).
- (27) Chen, C.-F.; Synowicki, R. A.; Brand, M. J.; Tegtmeier, E. L.; Montalvo, J. D.; Ivy, J.; Brennecka, G. L.; Seeley, Z.; Cherepy, N. J.; Payne, S. A. Processing and Characteristics of Transparent Gd_3TaO_7 Polycrystalline Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101 (5), 1847–1856. <https://doi.org/10.1111/jace.15359>.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'exploration du diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ pour l'obtention de (vitro)-céramiques transparentes. Un moyen de synthèse innovant, la lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 (ADL), a été utilisé pour synthétiser onze compositions au sein du diagramme pseudo-ternaire. L'utilisation de l'argon comme gaz de lévitation n'a mené à la découverte d'aucune composition vitrifiable et n'a pas permis d'obtenir de nouvelle phase cristalline hors-équilibre. L'utilisation de l'oxygène, qui permet des refroidissements plus rapides, a mené à l'obtention de trois compositions vitrifiables au sein du diagramme. Ces compositions ont été étudiées par des techniques de diffraction et d'analyse thermique afin d'obtenir leur température de transition vitreuse ainsi que leur température de cristallisation. Nous avons observé que la synthèse de ces compositions sous forme vitreuse était très difficile à mettre en œuvre et l'obtention des matériaux amorphes a été chronophage. Des analyses par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées et ont montré une différence significative entre les compositions nominales et les compositions obtenues expérimentalement. Cette différence est causée par une volatilisation de l'oxyde de gallium lors de l'élaboration des matériaux. Cette vaporisation de l'oxyde de gallium explique le manque de reproductibilité observé lors des synthèses effectuées ainsi que la difficulté de vitrifier des compositions au sein du diagramme $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Pour les compositions étudiées, aucune phase hors-équilibre cristallisant à partir du liquide surfondu n'a pu être mise en évidence quel que soit le gaz de lévitation utilisé.

Après avoir exploré ce diagramme pseudo-ternaire, nous avons recentré nos recherches sur le diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ afin de nous prémunir de la volatilisation de l'oxyde de gallium. Une composition d'intérêt, la pyrochlore Gd_3NbO_7 , a été étudiée en raison de sa structure cristalline dérivant de la fluorine lacunaire pouvant conduire à des matériaux transparents. L'ADL a été utilisée pour synthétiser ce composé. Après avoir observé que le matériau obtenu n'était pas totalement transparent, nous avons décidé, grâce à une revue de la littérature, d'augmenter le ratio cationique Gd/Nb afin de tester de possibles effets de non-stœchiométries et d'étudier les phénomènes d'ordre-désordre associés à ces structures. Ainsi, des compositions ayant pour formule $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ont été élaborées par cristallisation directe du liquide surfondu. Les analyses en diffraction des rayons X ont mené à la découverte d'une solution-solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ pour $0 \leq x \leq 0.4$. Au sein de cette solution-solide, plusieurs résultats sont à souligner. Tout d'abord, les échantillons de compositions $x = 0.1 ; 0.2 ; 0.3$ et 0.4 présentent une transparence à l'œil nu. Des analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés ont montré une microstructure surprenante composée de

plusieurs grands domaines de même orientation cristalline évoquant des monocristaux. Cette microstructure surprenante n'a été observée, à notre connaissance, qu'une seule fois dans la littérature dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$ également synthétisé par refroidissement rapide depuis le liquide fondu par ADL. Cette découverte ouvre la voie à l'obtention de monocristaux par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 en quelques secondes par cristallisation du liquide surfondu. De plus, des phénomènes de mise en ordre différents sont observés en fonction de la composition de l'échantillon. L'échantillon Gd_3NbO_7 ($x = 0$) présente en moyenne une structure de type fluorine lacunaire (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, n° 225) avec des mises en ordre à courte distance menant à des domaines quadratiques de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227). L'échantillon $\text{Gd}_{3.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.2$) présente quant à lui la structure fluorine lacunaire idéale sans mise en ordre notable. Enfin, des analyses en microscopie électronique en transmission sur l'échantillon $\text{Gd}_{3.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{6.6}$ ($x = 0.4$) montrent qu'il présente une nano-structuration composée de domaines désordonnés de composition $\text{Gd}_{3.38}\text{Nb}_{0.62}\text{O}_{6.62}$ ($x = 0.38$) de structure cristalline de type fluorine lacunaire (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, n° 225) ainsi que de domaines ordonnés de composition $\text{Gd}_{3.54}\text{Nb}_{0.54}\text{O}_{6.54}$ ($x = 0.54$) et de structure cristalline de type bixbyite (groupe d'espace $Ia\bar{3}$, n° 206). De manière originale, ce nano-composite présente une cohérence à l'échelle nanométrique grâce à la relation qui lie les deux groupes d'espace. En effet, la bixbyite constitue une surstructure $2a_f \times 2a_f \times 2a_f$ de la fluorine, ce qui assure une accommodation des deux phases au sein de l'échantillon.

Les échantillons de cette solution solide ont été dopés à l'euprasyum puis à l'holmium afin d'analyser leur réponse en spectroscopie de photoluminescence. La luminescence de l'euprasyum a permis de déceler le domaine de transition entre la fluorine lacunaire et la structure de type bixbyite. Elle révèle également un effet notable sur l'intensité de la transition vibronique en fonction de la composition. De plus, les transitions de l'holmium dans le visible ont été observées, confirmant la fonctionnalisation des matériaux et ainsi la possibilité d'effectuer des tests en vue d'une émission LASER.

Des résultats préliminaires sur des compositions au tantale ont permis la découverte de la solution solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) qui présente un comportement similaire à la solution-solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) avec l'avantage de contenir un élément plus lourd que le niobium ce qui permet d'espérer une transparence sur une plus grande gamme de longueurs d'onde dans l'infrarouge grâce à une moindre énergie de phonons.

De nombreuses perspectives découlent de ce travail de thèse. Tout d'abord, concernant les compositions du diagramme ternaire, une étude de la perte de gallium en fonction de la masse de d'échantillon de départ et du traitement thermique pourrait être envisagée. Bien que chronophage, cette expérience pourrait permettre de prédire la composition obtenue après synthèse et donc de

synthétiser des échantillons avec une composition désirée malgré la volatilisation de l'oxyde de gallium sous réserve d'un contrôle minutieux des conditions expérimentales telles que le temps de chauffage, le débit de gaz ou encore la taille de la buse. De plus, d'autres points pourraient être sondés dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ afin d'essayer d'obtenir de nouvelles phases hors-équilibre, soit par cristallisation complète et congruente d'un verre massif, soit par cristallisation directe à partir du liquide surfondu. Une méthode d'analyse computationnelle¹⁻³ pourrait être envisagée pour déterminer des zones dans le diagramme pour lesquelles les synthèses seraient susceptibles de conduire à l'obtention de nouvelles phases métastables. Ainsi, l'exploration du diagramme serait moins fastidieuse et la probabilité d'obtention de nouveaux composés serait augmentée.

Concernant la deuxième partie de ce travail de thèse, à savoir l'exploration du diagramme pseudo-binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ qui a conduit à la découverte de la solution-solide $\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$, des synthèses en changeant la terre rare pourraient être entreprises. Par exemple, l'élaboration de ces matériaux avec du terbium ($\text{Tb}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$) pourrait permettre des analyses en diffraction des neutrons rendant plus aisée la compréhension fine de ces matériaux, notamment au niveau de l'arrangement des lacunes d'oxygène.

Des compositions au lanthane ($\text{La}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$) pourraient également apporter de nombreuses informations, notamment sur les relations d'ordre-désordre à courte distance, via la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui ne peut être réalisée ni sur les échantillons au gadolinium, ni sur les échantillons au terbium à cause de leur paramagnétisme.

Les solutions solides découvertes pendant ce travail de recherches ($\text{Gd}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$, $\text{Gd}_{3+x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{7-x}$) conduisant à des céramiques transparentes grâce à la méthode de lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser CO_2 , il est également probable que, si elles existent, les solutions solides évoquées en perspective ($\text{Tb}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ et $\text{La}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-x}$) mènent également aux mêmes types de microstructure et donc à des échantillons transparents jusque dans l'infrarouge. En outre, les compositions au terbium sont susceptibles de montrer des propriétés magnéto-optiques grâce à une forte constante de Verdet.⁴⁻⁷

Références bibliographiques

- (1) Duncan, E. M.; Ridouard, A.; Fayon, F.; Veron, E.; Genevois, C.; Allix, M.; Collins, C. M.; Pitcher, M. J. A Computationally-Guided Non-Equilibrium Synthesis Approach to Materials Discovery in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Phase Field. *Chem. Commun.* **2023**, 59 (70), 10544–10547. <https://doi.org/10.1039/D3CC03120A>.
- (2) Dyer, M. S.; Collins, C.; Hodgeman, D.; Chater, P. A.; Demont, A.; Romani, S.; Sayers, R.; Thomas, M. F.; Claridge, J. B.; Darling, G. R.; Rosseinsky, M. J. Computationally Assisted Identification of Functional Inorganic Materials. *Science* **2013**, 340 (6134), 847–852. <https://doi.org/10.1126/science.1226558>.
- (3) Gusev, V. V.; Adamson, D.; Deligkas, A.; Antypov, D.; Collins, C. M.; Krysta, P.; Potapov, I.; Darling, G. R.; Dyer, M. S.; Spirakis, P.; Rosseinsky, M. J. Optimality Guarantees for Crystal Structure Prediction. *Nature* **2023**, 619 (7968), 68–72. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06071-y>.
- (4) Franco, D. F.; Caixeta, F. J.; Albino, L. V.; Lodi, T. A.; Orives, J. R.; Ghezzi, E. O.; Nalin, M. Terbium-Doped Transparent Glass-Ceramics Containing TbPO_4 Crystals: A Promising Material for Photonic Applications. *Opt. Mater. X* **2023**, 20, 100272. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2023.100272>.
- (5) Franco, D. F.; Ledemi, Y.; Correr, W.; Morency, S.; Afonso, C. R. M.; Messaddeq, S. H.; Messaddeq, Y.; Nalin, M. Magneto-Optical Borogermanate Glasses and Fibers Containing Tb^{3+} . *Sci. Rep.* **2021**, 11 (1), 9906. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89375-1>.
- (6) Snetkov, I. L.; Palashov, O. V. Cryogenic Temperature Characteristics of Verdet Constant of Terbium Sesquioxide Ceramics. *Opt. Mater.* **2016**, 62, 697–700. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.049>.
- (7) Barnes, N. P.; Petway, L. B. Variation of the Verdet Constant with Temperature of Terbium Gallium Garnet. *JOSA B* **1992**, 9 (10), 1912–1915. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.9.001912>.

Renaud VALOIS

Développement de nouvelles céramiques transparentes dans le diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ pour des applications LASER

Cette thèse est consacrée au développement de nouvelles (vitro)-céramiques transparentes dans le diagramme pseudo-ternaire $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$. Ces matériaux sont susceptibles de posséder de faibles énergies de phonon, facilitant la transparence dans l'infrarouge proche/moyen pour des applications en tant que nouveaux milieux amplificateurs laser. L'utilisation de la lévitation aérodynamique (ADL) couplée au chauffage par laser CO_2 a permis la vitrification de certaines compositions au sein du diagramme pour la première fois. En outre, l'utilisation de l'ADL a facilité la synthèse de nouvelles céramiques transparentes par cristallisation directe du liquide surfondu dans la solution solide $Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), qui a elle-même été découverte dans le cadre de ce travail de thèse. Les expériences de diffraction des électrons rétrodiffusés ont révélé une microstructure du type monocristal très inhabituelle qui explique la transparence des échantillons. D'un point de vue cristallographique, le sous-réseau cationique de base de la fluorine est respecté dans toute la solution solide, mais il existe trois différents types de mise en ordre à courte distance en fonction de la composition, comme le montrent la diffraction des rayons X synchrotron et la diffraction des rayons X sur monocristal. L'échantillon $x = 0.4$ est un nanocomposite complexe avec une interface cohérente entre les deux types de domaines qui assure la transparence, comme montré par HAADF-STEM.

Mots clé : céramiques transparentes, cristallisation, structure cristalline, LASER, luminescence

Development of new transparent ceramics in the $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ pseudo-ternary diagram for LASER applications

This thesis is devoted to the development of novel transparent glass-ceramics within the $Gd_2O_3 - Ga_2O_3 - Nb_2O_5$ pseudoternary diagram. Such materials are expected to have low phonon energies, facilitating transparency in the near/mid infra-red with applications as new laser-gain media. The use of aerodynamic levitation (ADL) coupled with CO_2 laser heating, permitted vitrification in the diagram for the first time. Additionally, the use of ADL facilitated the synthesis of new transparent ceramics by direct crystallisation of the supercooled liquid from the $Gd_{3+x}Nb_{1-x}O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) solid solution, which itself was discovered as part of this work. Electron back scattering diffraction experiments revealed a highly unusual single-crystal like microstructure which explained the sample's transparency. From a crystallographic perspective, the basic fluorite cation sublattice is respected throughout the solid-solution. However, three types of short-range ordering are observed depending on the composition, as shown by synchrotron X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction. The $x = 0.4$ member is a complex, but still transparent, nanocomposite due to coherent interfaces between ordered and disordered domains, as seen by atomic resolution HAADF-STEM.

Keywords : transparent ceramics, crystallisation, crystalline structure, LASER, luminescence



CEMHTI – CNRS UPR 3079
Conditions Extrêmes Matériaux
Hautes Températures et Irradiation
1D, avenue de la recherche Scientifique



