

irCer

institut de recherche
sur les céramiques

UMR CNRS 7315



Université
de Limoges

irCer

institut de recherche
sur les céramiques

Verres et vitrocéramiques à base d'oxydes (de tellure)

Gaëlle DELAIZIR

gaelle.delaizir@unilim.fr



verres à base d'oxyde de tellure (TeO_2)

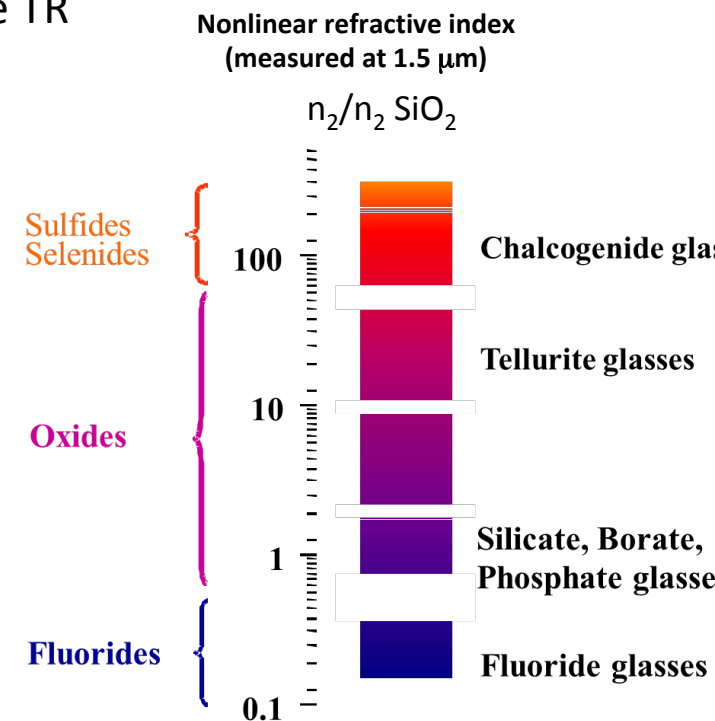
Transmittance dans le visible et proche IR (5-6 μm)

Bas point de fusion, bonne stabilité thermique et chimique

Matrice à basse énergie de phonon ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) et bonne solubilité des ions de TR



VERRES, VITROCERAMIQUES ET CERAMIQUES TRANSPARENTES



Mise en forme des verres à base d'oxydes

▮ Fibres optiques vitrocéramiques

▮ Impression 3D multi-matériaux stéréolithographie/microdispensing



n

ystème $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$

Cristallisation en surface

Verres à base d'oxydes
(de tellure)

Vitrocéramiques

Cristallisation en
volume

Utilisation de
méthodes de
frittage (SPS)

Nucléation /
croissance

Système $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4\text{ (InF}_3\text{)}$

Cristallisation
congruente / phase
cubique

Céramique
transparente

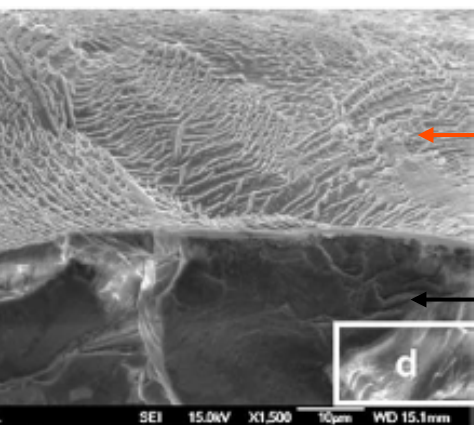
Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{ (Ta}_2\text{O}_5\text{)}$

1

Verres de tellurite : cristallisation en surface

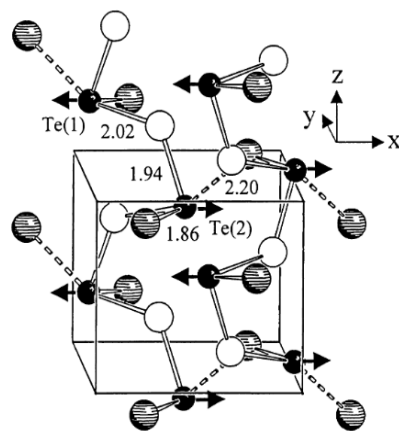
Composition de verre: $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$

- Cristallisation de surface par traitement thermique conventionnel entre T_g et T_c
- Phase cristalline stabilisée: $\gamma\text{-TeO}_2$ (non-centrosymétrique)
 - Génération de 2nde harmonique (SHG)
- **But:** Obtenir une cristallisation de volume pour avoir des propriétés de SHG efficace
- **Stratégie:** Frittage-cristallisation par la technique du Spark Plasma Sintering (SPS)
 - Génération de cristaux à la surface des grains constituent la poudre à fritter



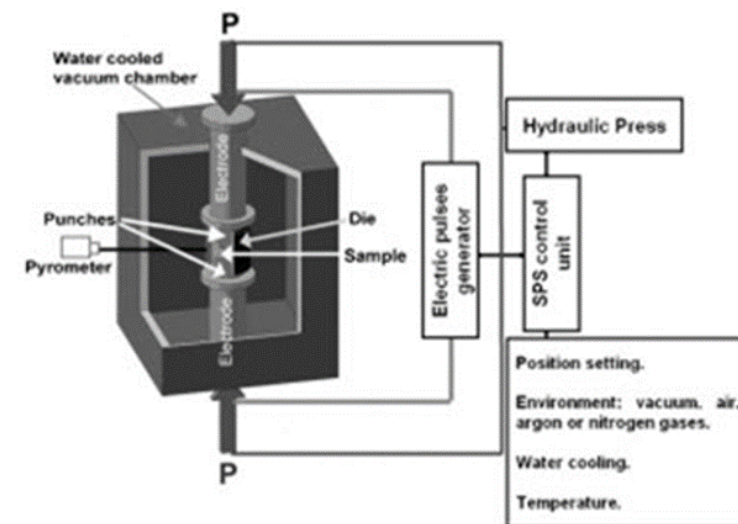
cristaux

amorphe



Structure de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

J.C. Champarnaud-Mesjard, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 1499-1507 (2000)



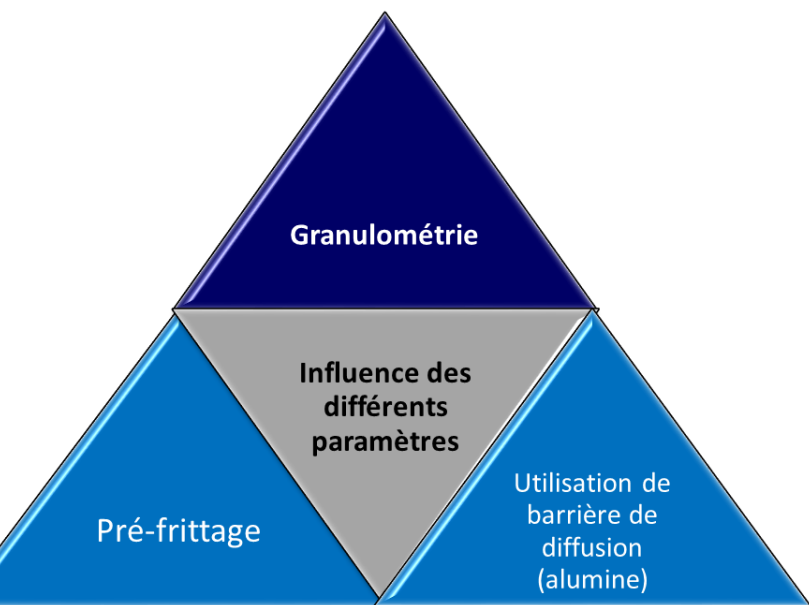
Principe du SPS

Çelikbilek et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357** (2011) 88-95

Composition de verre: $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$

Inconvénients de la technique Spark Plasma Sintering :

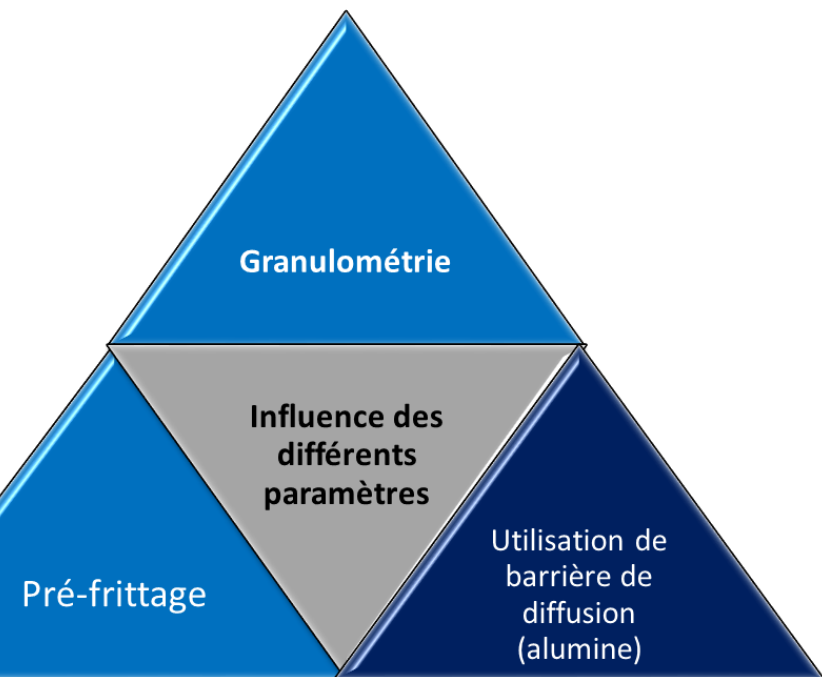
- Pollution carbone critique pour les propriétés optiques



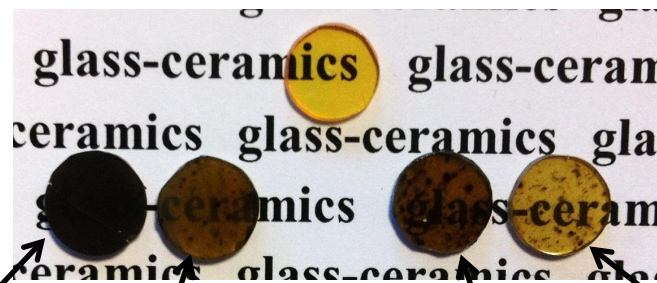
nd et al., "A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glass-sintered by spark plasma sintering (SPS)", Journal of the American Ceramic society, 97(1), 163

Composition de verre: 85TeO₂-15WO₃

Influence d'une barrière de diffusion



A partir de la poudre "fine"



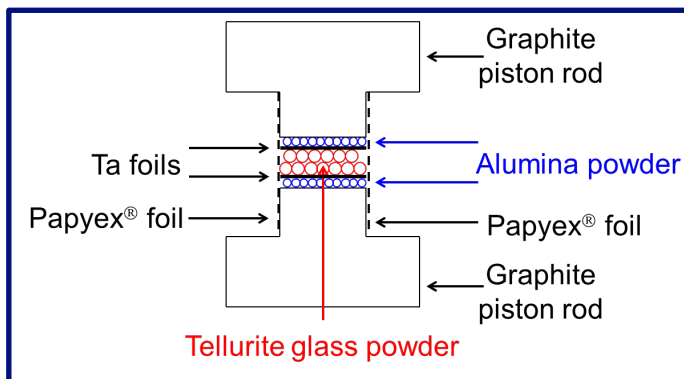
A partir de la poudre "gross"

Sans barrière

Avec barrière

Sans barrière

Avec barrière



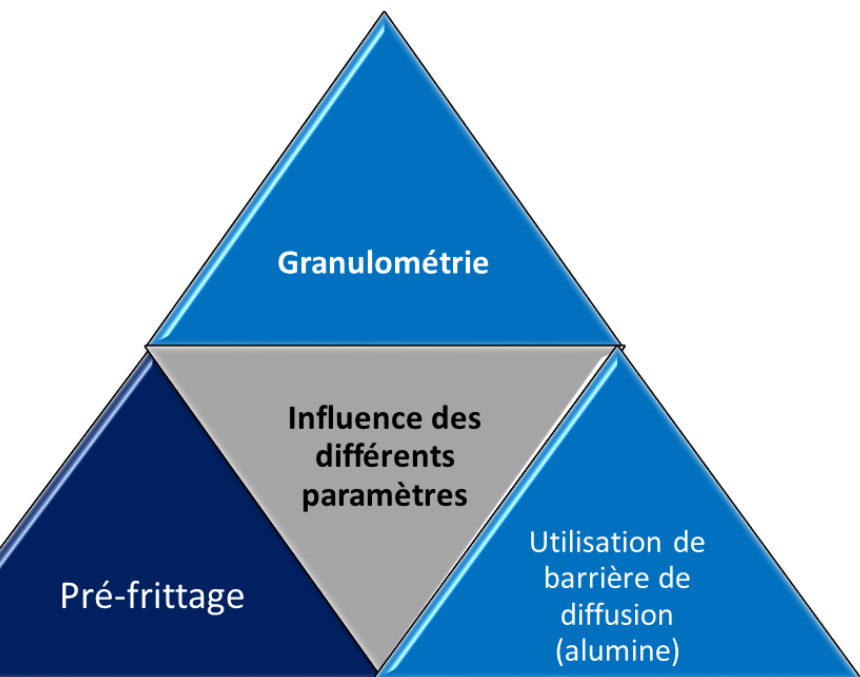
Présence de tâches noires résiduelles



Barrière de diffusion pas aussi efficace

Composition de verre: $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$

Influence du pré-frittage autour de T_g avant le frittage par SPS



Densité
> 95 %



Pré-frittage sous air

SPS
→



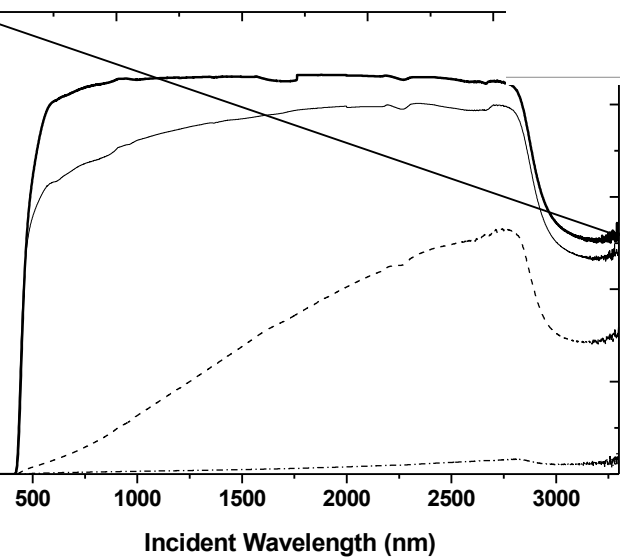
Densité
> 99 %

Composition de verre: $85\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$

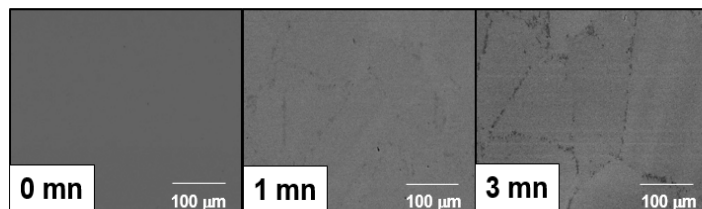
Caractérisations du verre et des vitrocéramiques élaborées par SPS



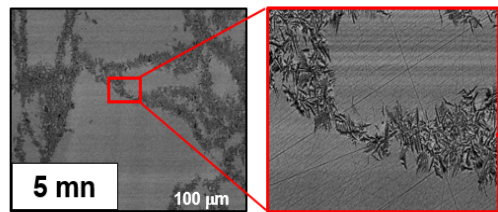
Verre aux vitrocéramiques



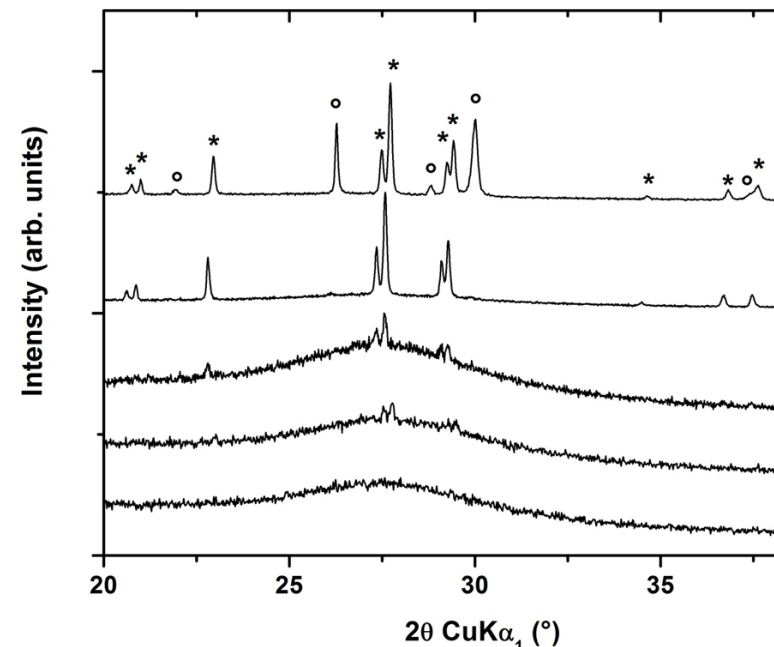
Observation of freshly polished surfaces by SEM



Varying the dwell time



Crystal growth:
far too rapid !



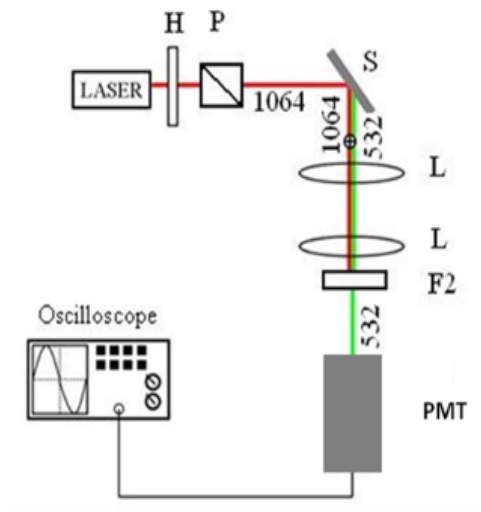
- Cristaux localisés à la surface des grains de verre
- Cristaux disséminés dans tout le volume de l'échantillon
- Stabilisation de la phase cristalline $\gamma\text{-TeO}_2$
- Diffusion ↗ croissance des cristaux

Composition de verre: $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$

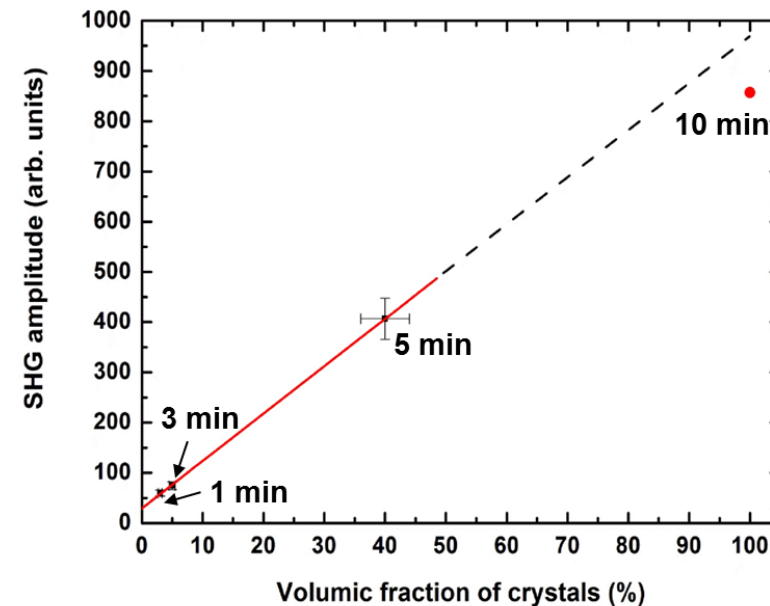
- Caractérisations du verre et des vitrocéramiques élaborées par SPS



Du verre aux vitrocéramiques



Measurements carried out in reflection mode (J. R. Duclère)



- Détection de la SHG et l'amplitude du signal est liée à la fraction cristalline de la phase non-centrosymétrique $\gamma\text{-TeO}_2$

A. Bertrand et al., "A comprehensive study of the carbon contamination in tellurite glasses and glasses sintered by spark plasma sintering (SPS)", *Journal of the American Ceramic Society*, 97(1), 163 (2014)

2

Verre de tellurite : cristallisation en volume

- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4$, $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / Ta_2O_5
- Système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

2

Verre de tellurite : cristallisation en volume

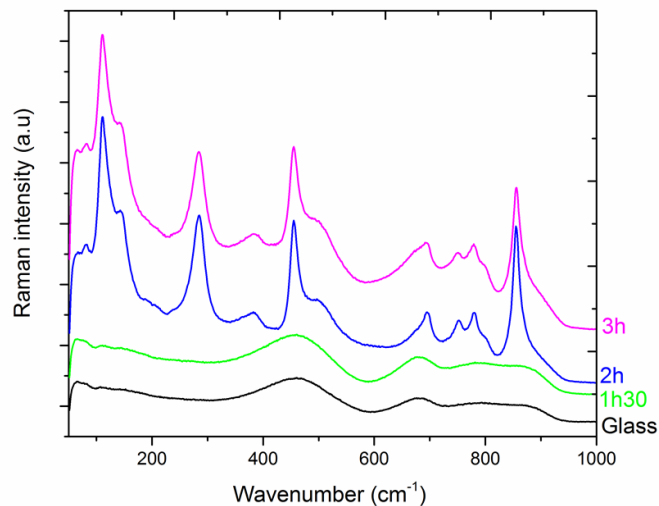
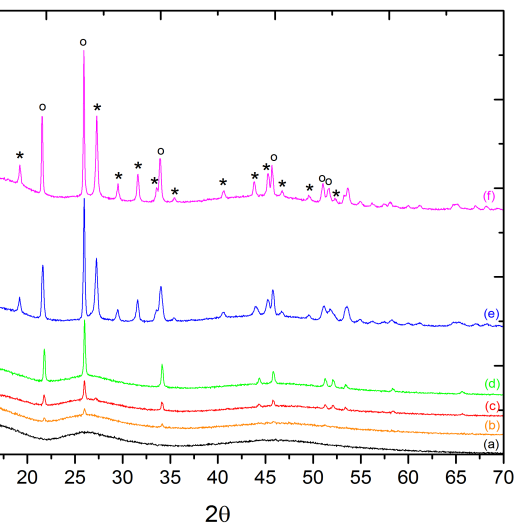
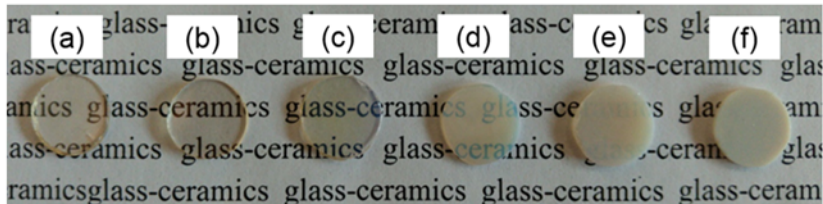
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4$, $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / Ta_2O_5
- Système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Système TeO₂-ZrF₄

Composition 65TeO₂-35ZrF₄ : Stabilisation d'une nouvelle phase cristalline hexagonale type anti-verre

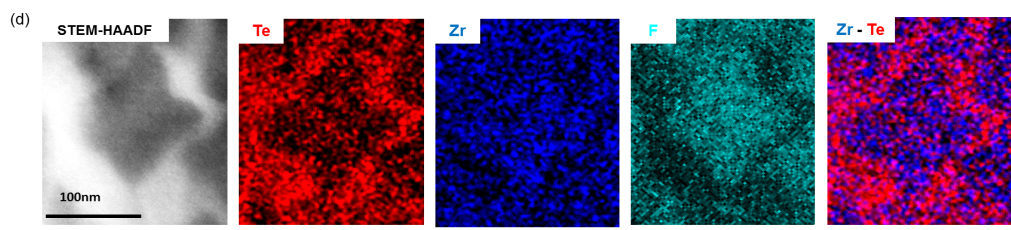
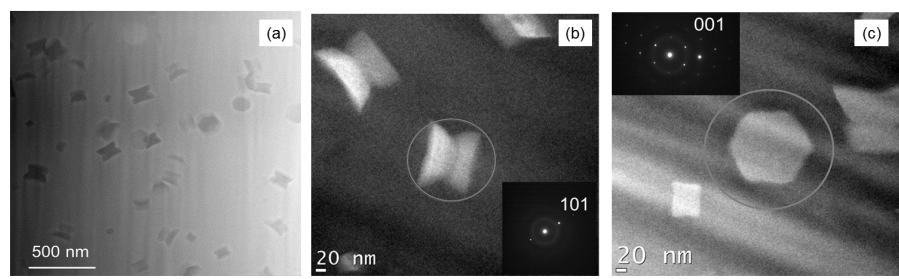
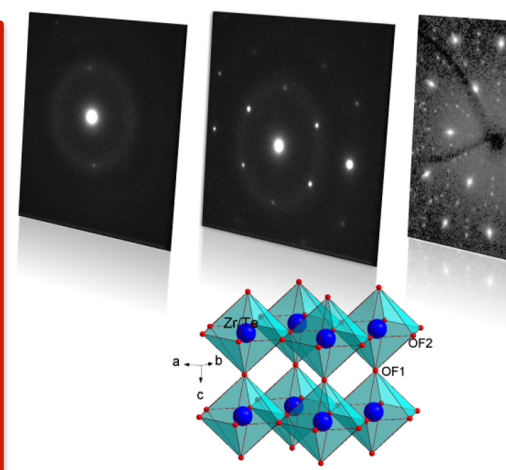
Composition Te_{0.47}Zr_{0.53}O_xF_y

Cristallisation d'une 2nd phase : ZrTe₃O₈



Qu'est ce qu'un anti-verre ?

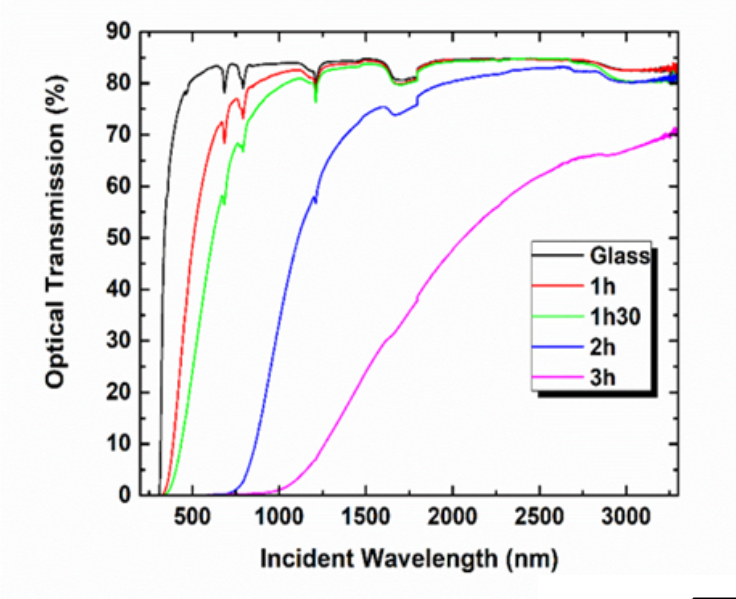
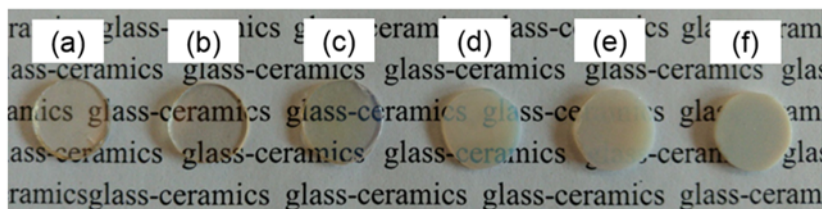
Masson et al., *J. Solid State Chem.*, 177, 2168-2176 (2004)



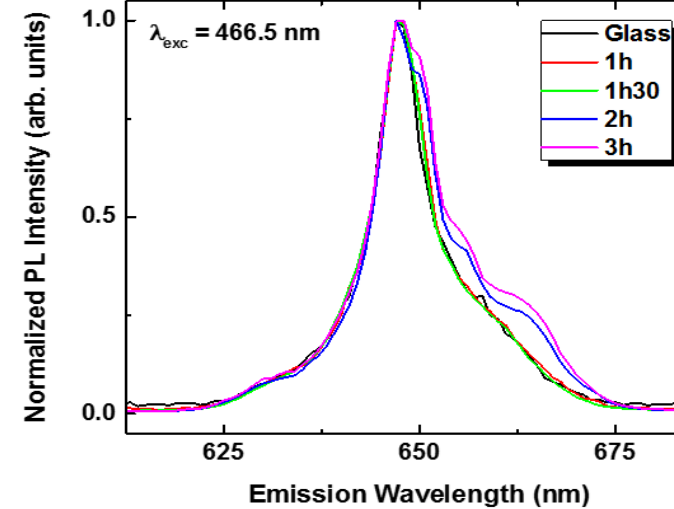
J.-P. Laval et al., "Highly Transparent Fluorotellurite Glass-Ceramics: Structural Investigation and Luminescence Properties », 58, 16387-16401, *Inorganic Chemistry* (2019)

Système $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4$

Composition $65\text{TeO}_2\text{-}35\text{ZrF}_4$: Stabilisation d'une nouvelle phase cristalline hexagonale type anti-verre de composition $\text{Te}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_x\text{F}_y$



- Dopage du verre avec des ions Tm^{3+}

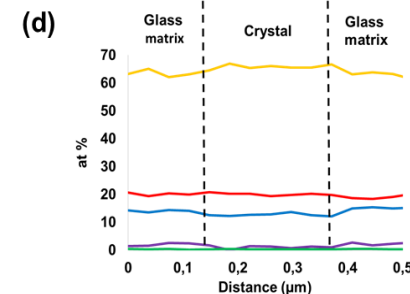
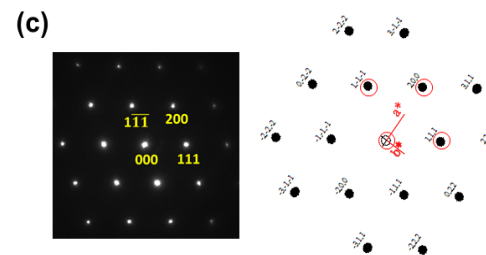
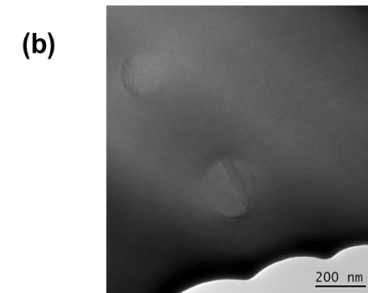
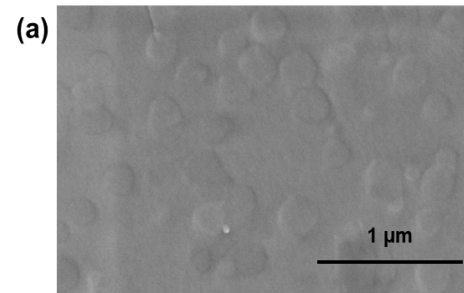
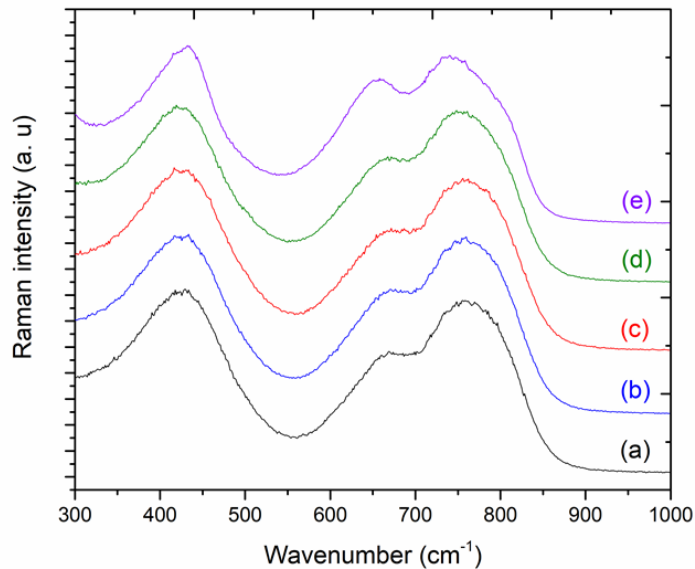
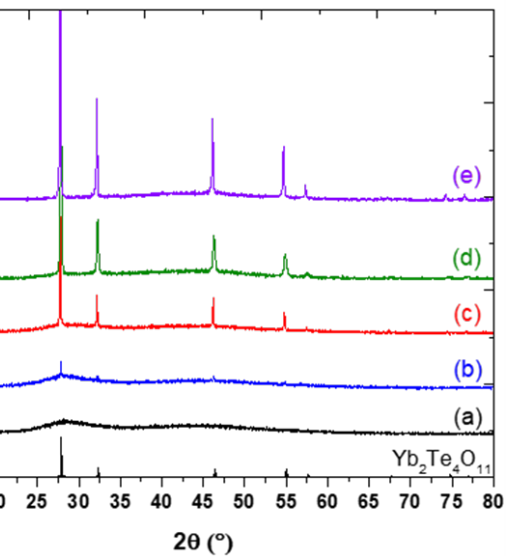
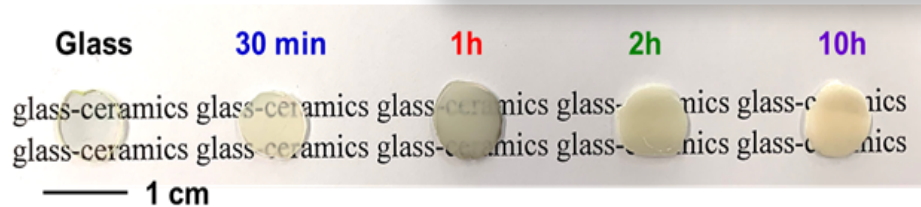


Système TeO₂-InF₃

Composition 75TeO₂-25InF₃ : Stabilisation d'une nouvelle phase cristalline cubique type anti-verre

de composition In_{2+x}Te_{4-y}O_{11-z}F_{2z}

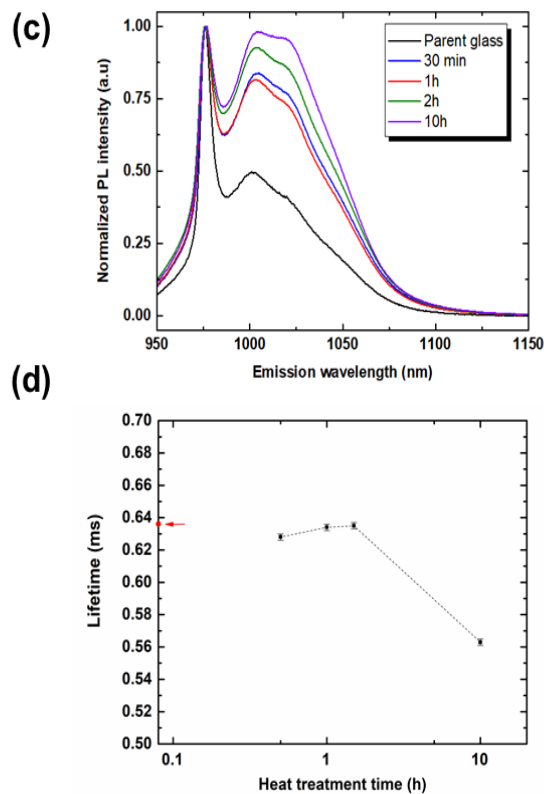
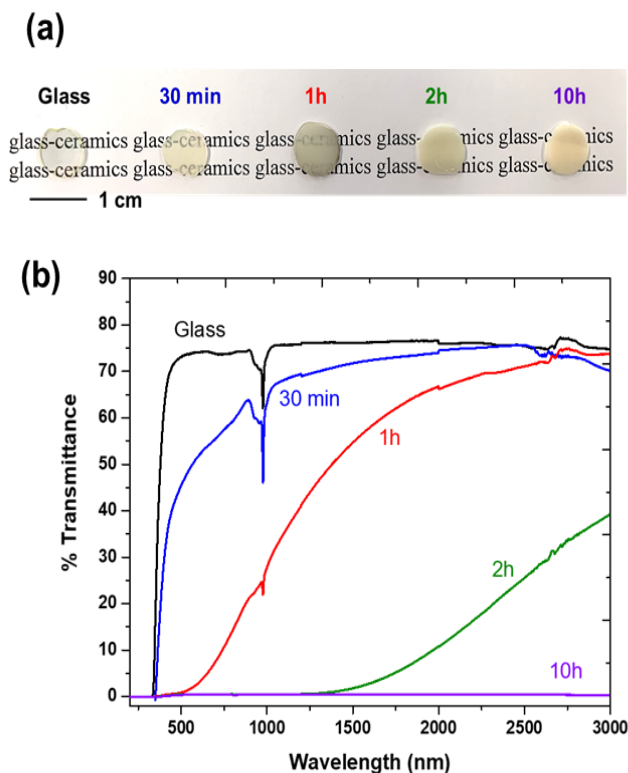
POSTER de Rémi PIOTROWSKI



R. Piotrowski et al., « Transparent glass-ceramics in the TeO₂-InF₃ system », submitted to the **International Journal of Applied Glass Science** (2021)

Système $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$

Composition $75\text{TeO}_2\text{-}25\text{InF}_3$: Stabilisation d'une nouvelle phase cristalline cubique type anti-verre de composition $\text{In}_{2+x}\text{Te}_{4-y}\text{O}_{11-z}\text{F}_{2z}$



POSTER de Rémi PIOTROWSKI

R. Piotrowski et al., « Transparent glass-ceramics in the $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$ submitted to the *International Journal of Applied Glass Science* (2021)

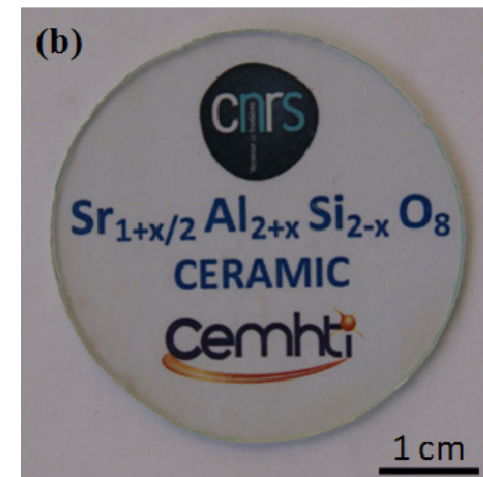
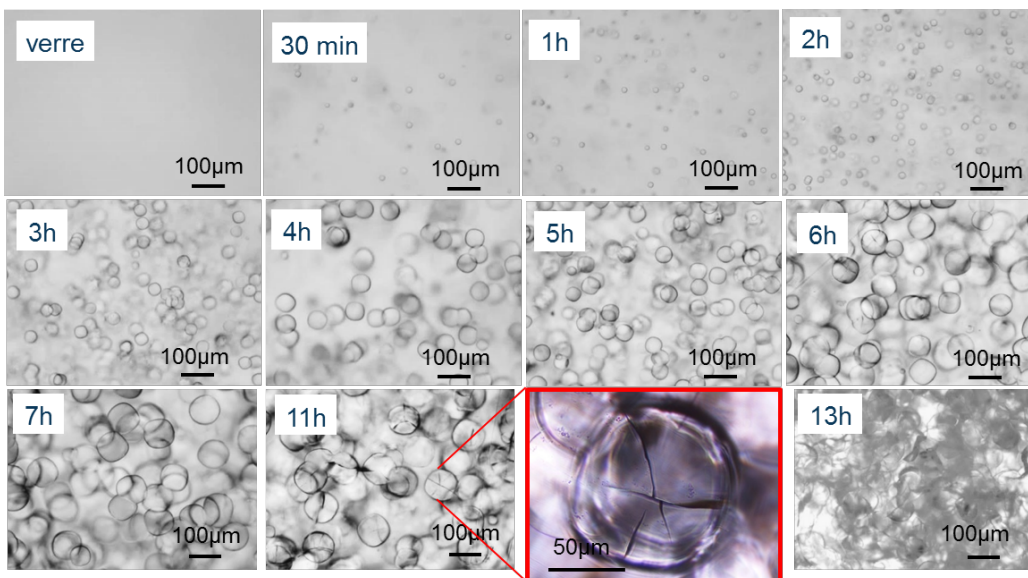
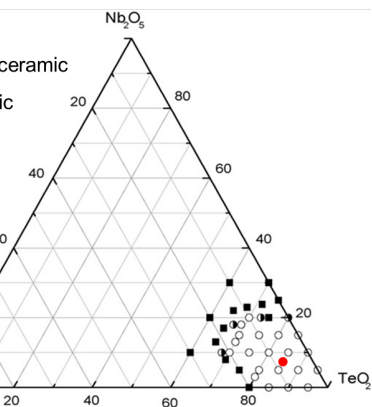
2

Verre de tellurite : cristallisation en volume

- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4$, $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / Ta_2O_5
- Système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Composition $85.72\text{TeO}_2\text{-}7.14\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.14\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_3\text{O}_8$)
Cristallisation: traitement thermique à 380°C pendant différents temps



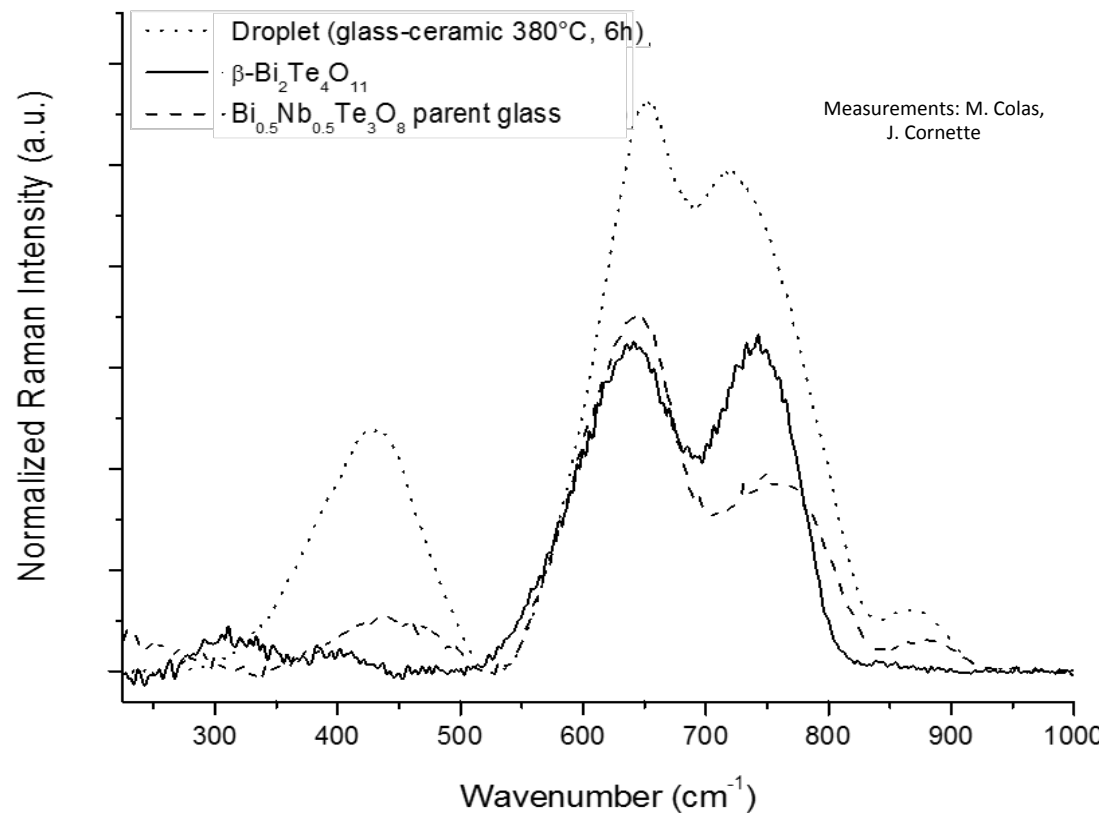
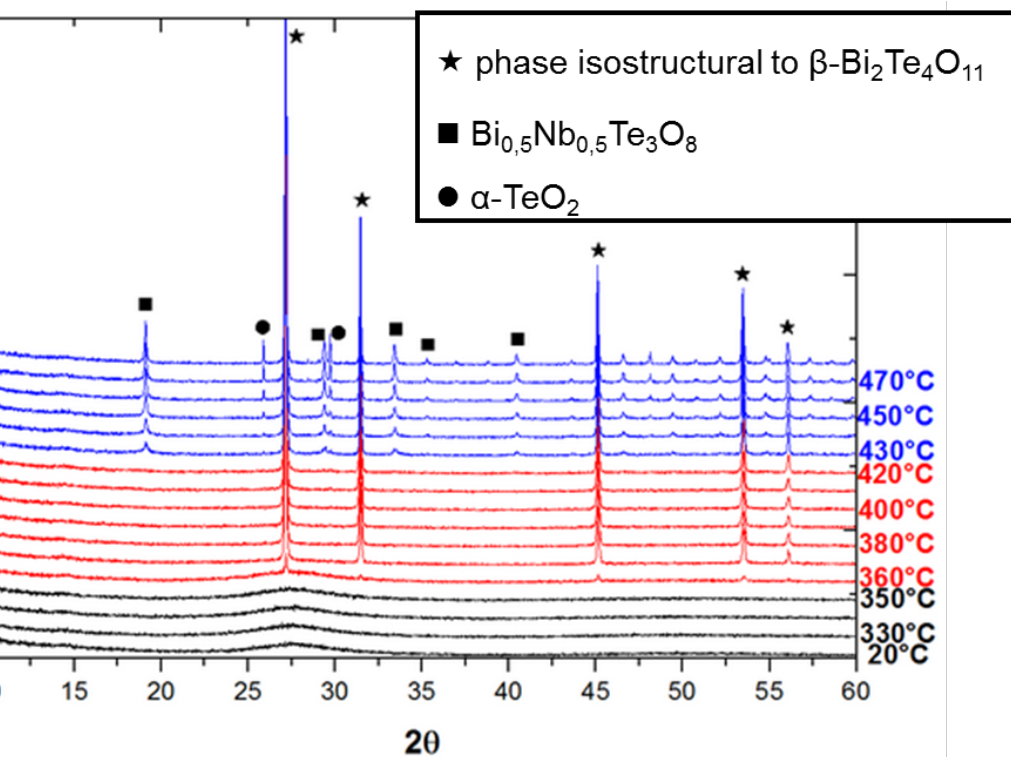
Al Saghir, *Chemical Materials*, 2015

- Cristallisation en volume de sphérulites
- Fissures observées à l'interface sphérulite à partir d'un certain temps de cristallisation
 - Croissance cristalline "confinée"

Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Composition $85.72\text{TeO}_2\text{-}7.14\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.14\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_3\text{O}_8$)

Apparition d'une nouvelle phase cristalline isostructurale à la phase anti-verre $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (cubique)

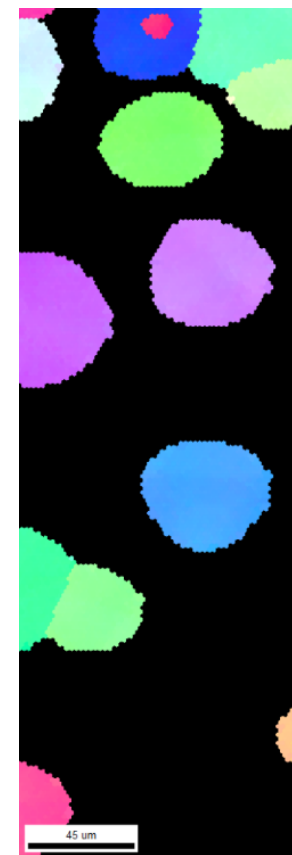
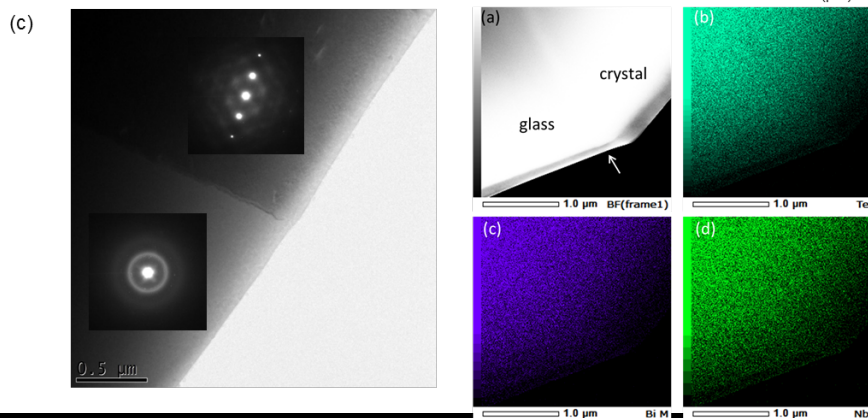
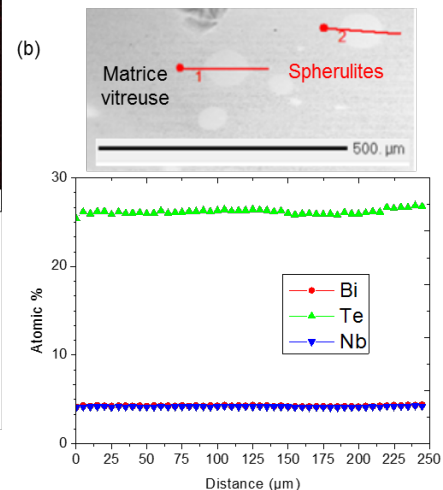
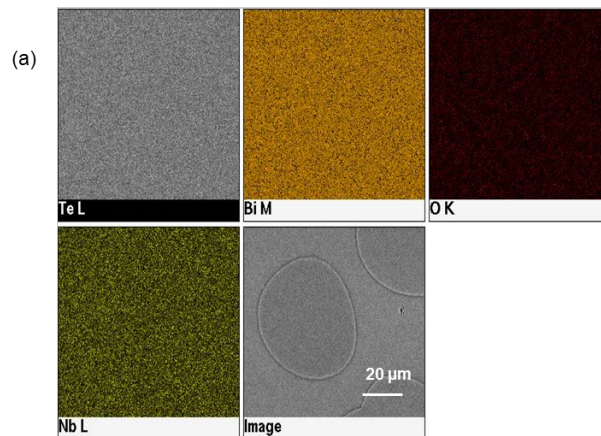
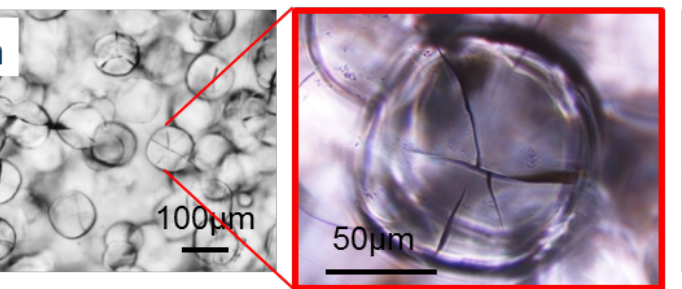


Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Composition $85.72\text{TeO}_2\text{-}7.14\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.14\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_3\text{O}_8$)

Composition des cristaux identique à celle de la matrice vitreuse (cas particulier de cristallisation congruente?)

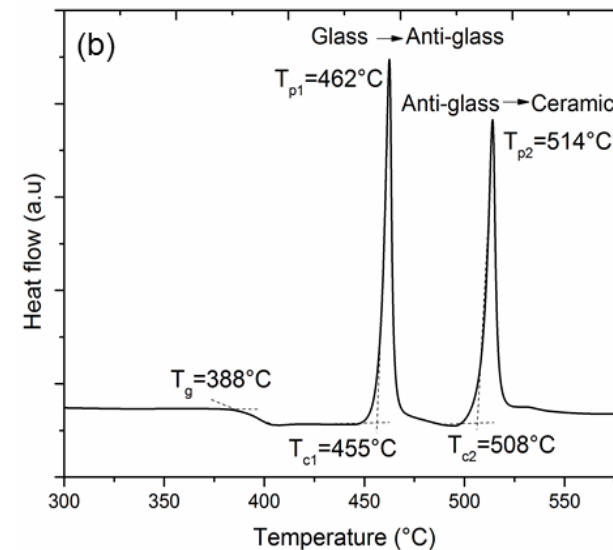
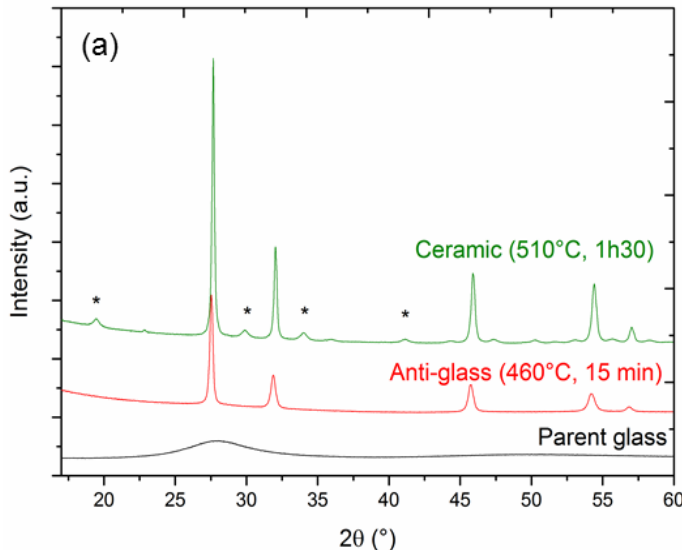
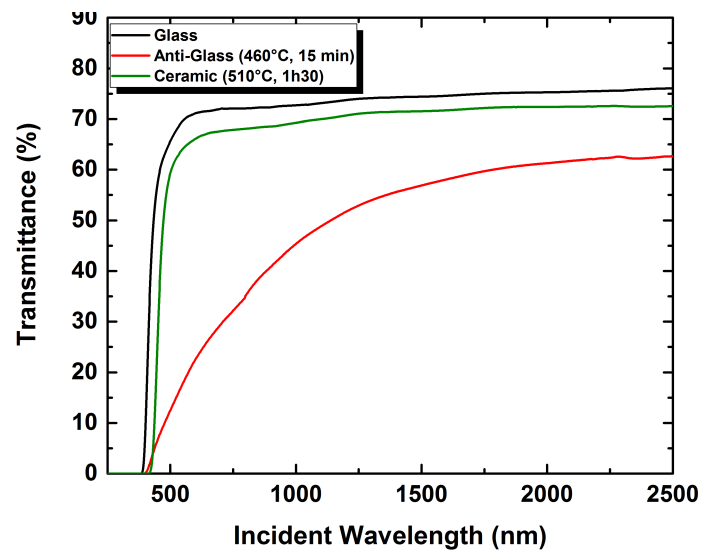
Mécanisme de cristallisation: cas de polymorphisme?



Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Composition $75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$

75TeO ₂ -12.5Nb ₂ O ₅ -12.5Bi ₂ O ₃		
glass	anti-glass	ceramic
glass	anti-glass	ceramic
glass	anti-glass	ceramic

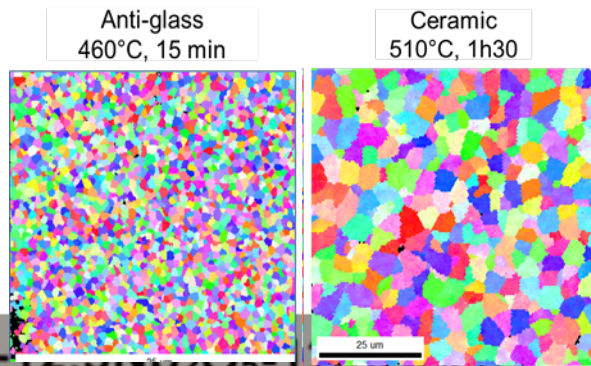


A. Bertrand et al., "Scalable and formable tellurite-based transparent ceramic for infrared applications", **Advanced Optical Materials**, 4, 1482-1486 (2016)

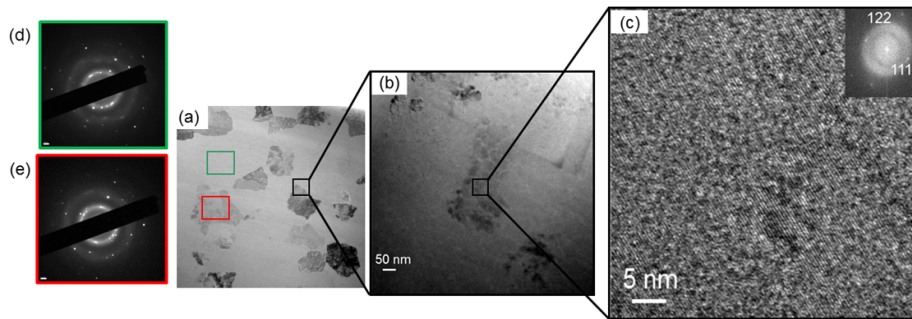
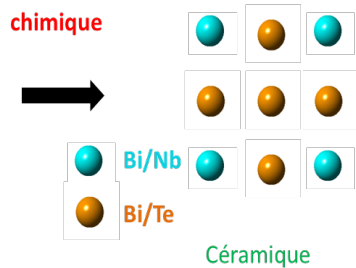
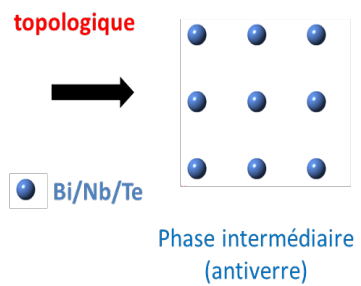
M. Dolhen et al., "A comprehensive study of the glass/translucent and transparent ceramic structural ordering in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ system", 73-84, **Acta Materialia** (2020)

Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

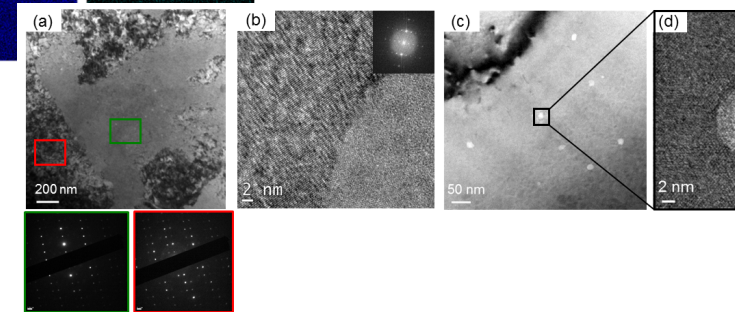
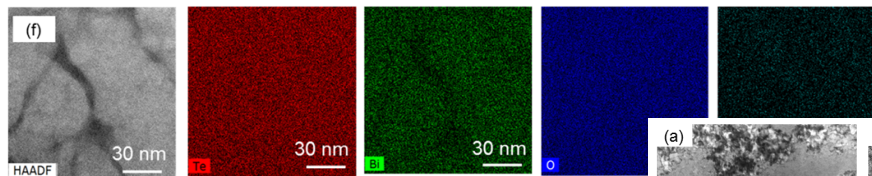
Composition $75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$



$75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$
 glass anti-glass ceramic
 glass anti-glass ceramic
 glass anti-glass ceramic



■ MET Anti-verre



■ MET Céramique

A. Bertrand et al., "Scalable and formable tellurite-based transparent ceramics for near applications", *Advanced Optical Materials*, 4, 1482-1486 (2016)

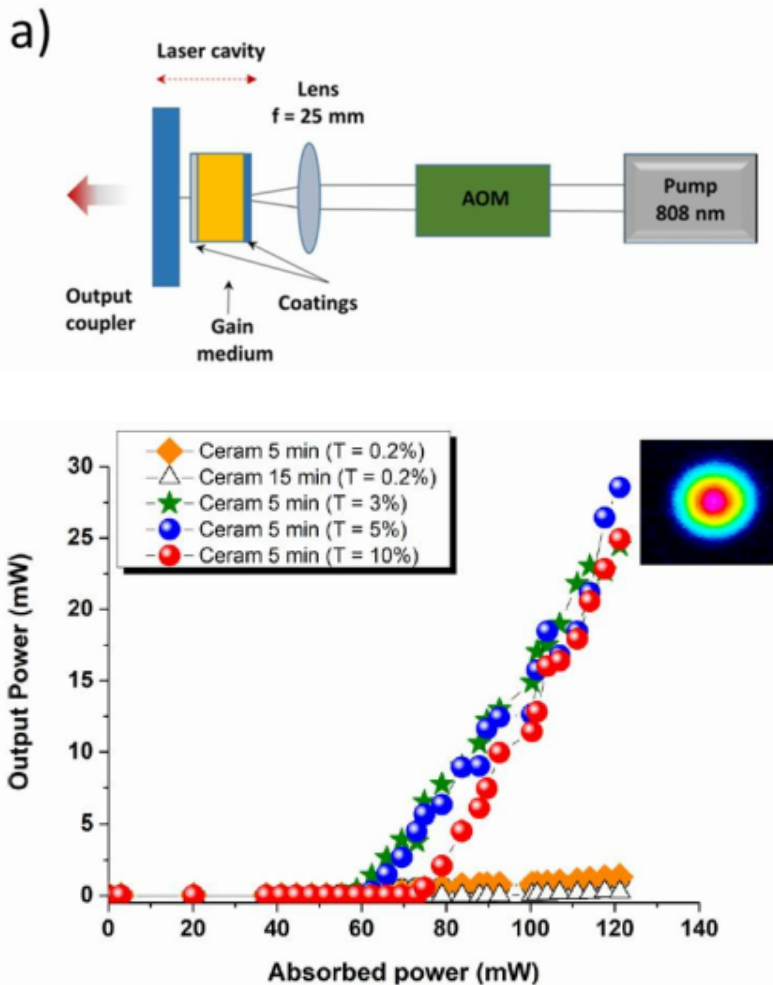
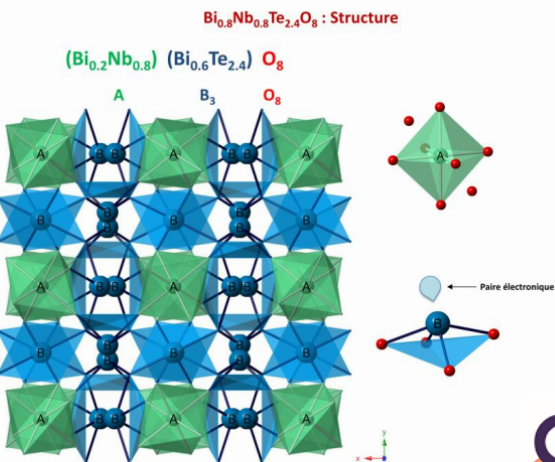
M. Dolhen et al., "A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transpa structural ordering in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ system", 189, 73-84, *Acta Materialia* (2020)

Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

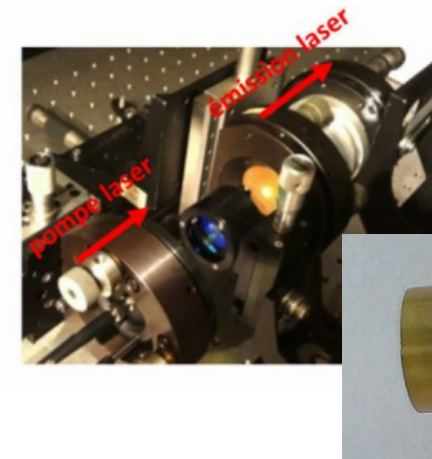
Composition $75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$

$75\text{TeO}_2\text{-}12.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.5\text{Bi}_2\text{O}_3$

glass	anti-glass	ceramic
glass	anti-glass	ceramic
glass	anti-glass	ceramic



b)



■ Démonstration d'émission laser

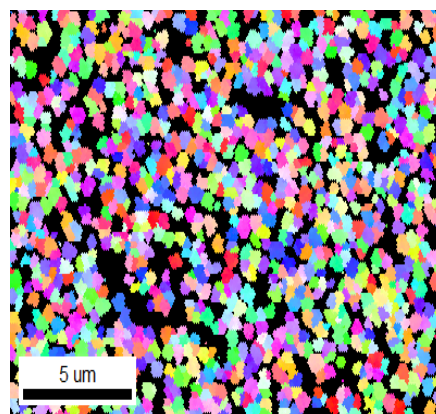
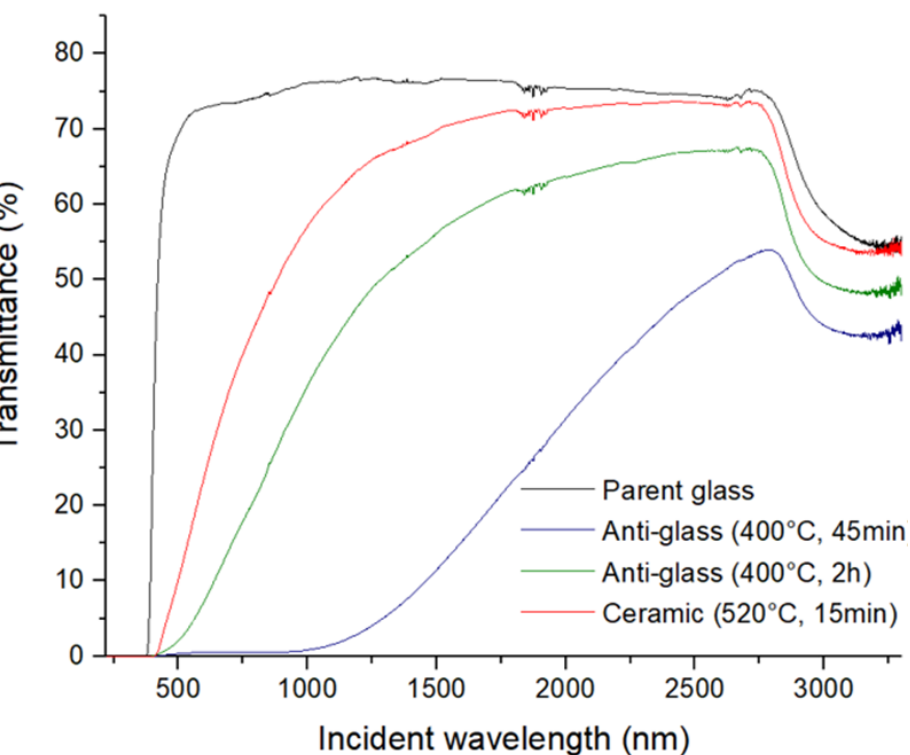


M. Dolhen et al. "Nd³⁺-doped transparent tellurite bulk lasers", 8 (1), art. N°. 4640, Scientific Reports (2020)

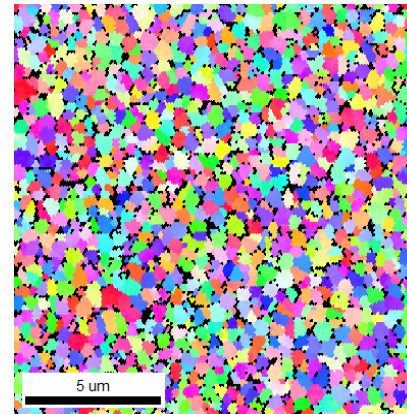
M. Dolhen et al., "A comprehensive study of the structural ordering in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ system", Acta Materialia (2020)

Système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

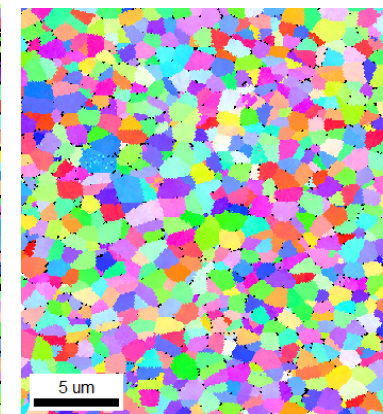
Composition $80\text{TeO}_2\text{-}8\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}12\text{Bi}_2\text{O}_3$



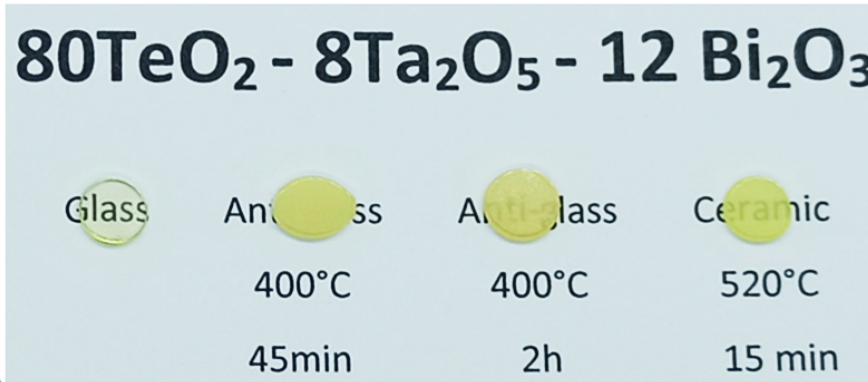
Anti-verre (400°C, 45 min)



Anti-verre (400°C, 2h)



"Céramique" (520°C, 15 min)



H. Benchorfi et al., "From glass to transparent ceramic in the $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system », in preparation

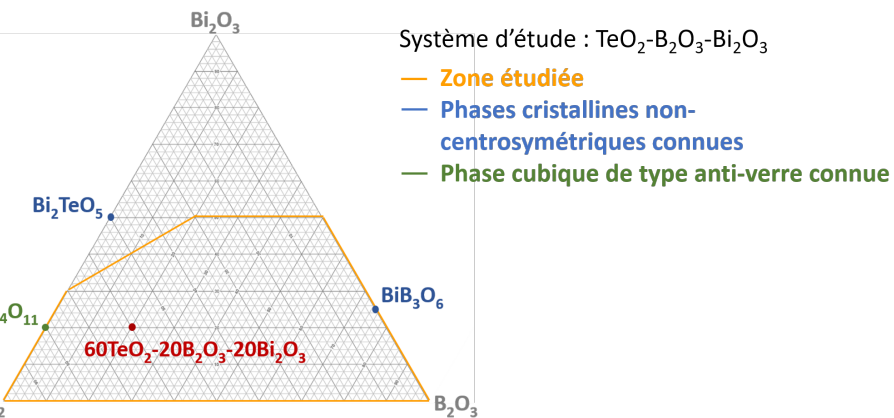
2

Verre de tellurite : cristallisation en volume

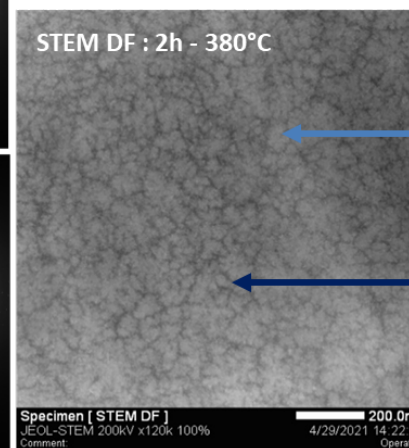
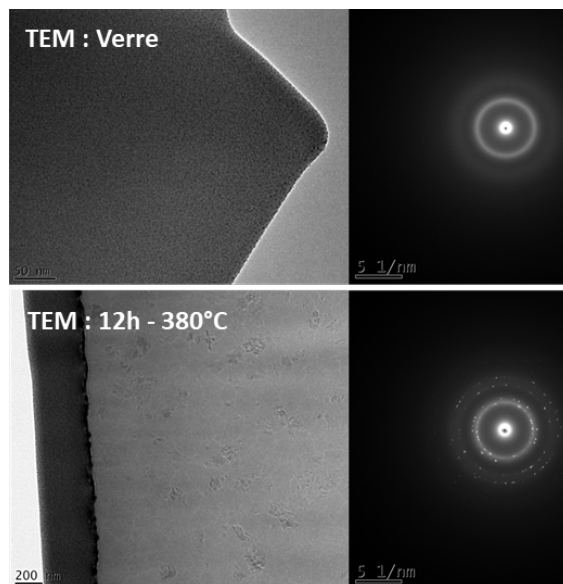
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-ZrF}_4$, $\text{TeO}_2\text{-InF}_3$
- Systèmes $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / Ta_2O_5
- Système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Système $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

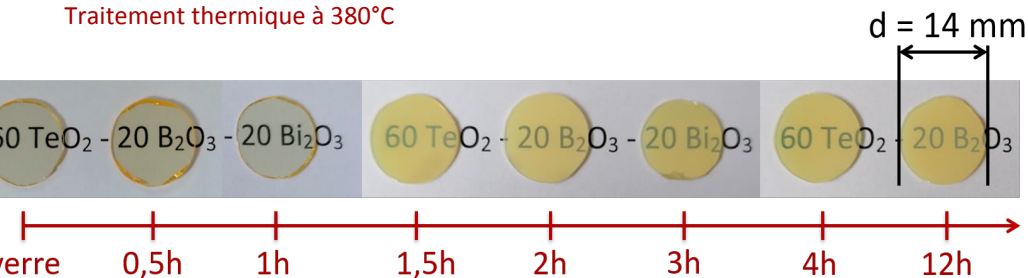
Composition $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$



POSTER de Marine CHOLIN
 Encadrants: J.R. Duclère & S. Chenu



Traitement thermique à 380°C



Cristallisation d'une phase cubique de type « anti-verre », obtenue à l'aide d'une séparation de phases

3

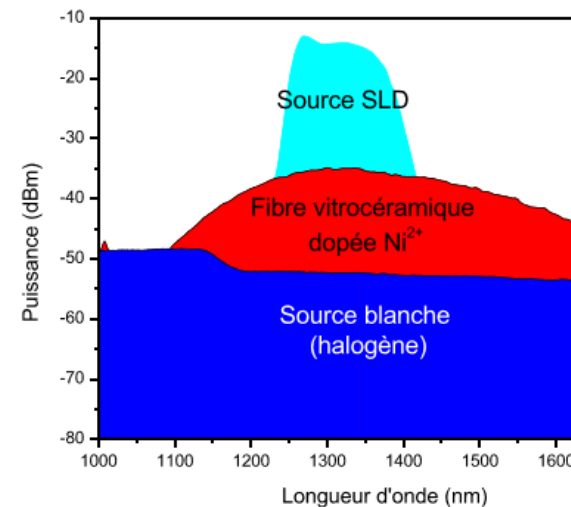
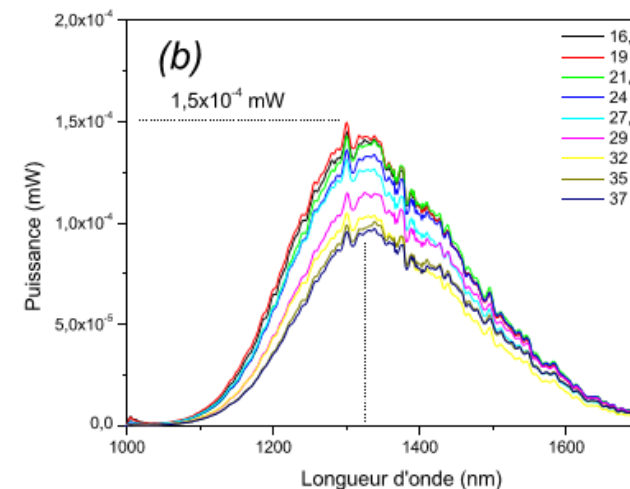
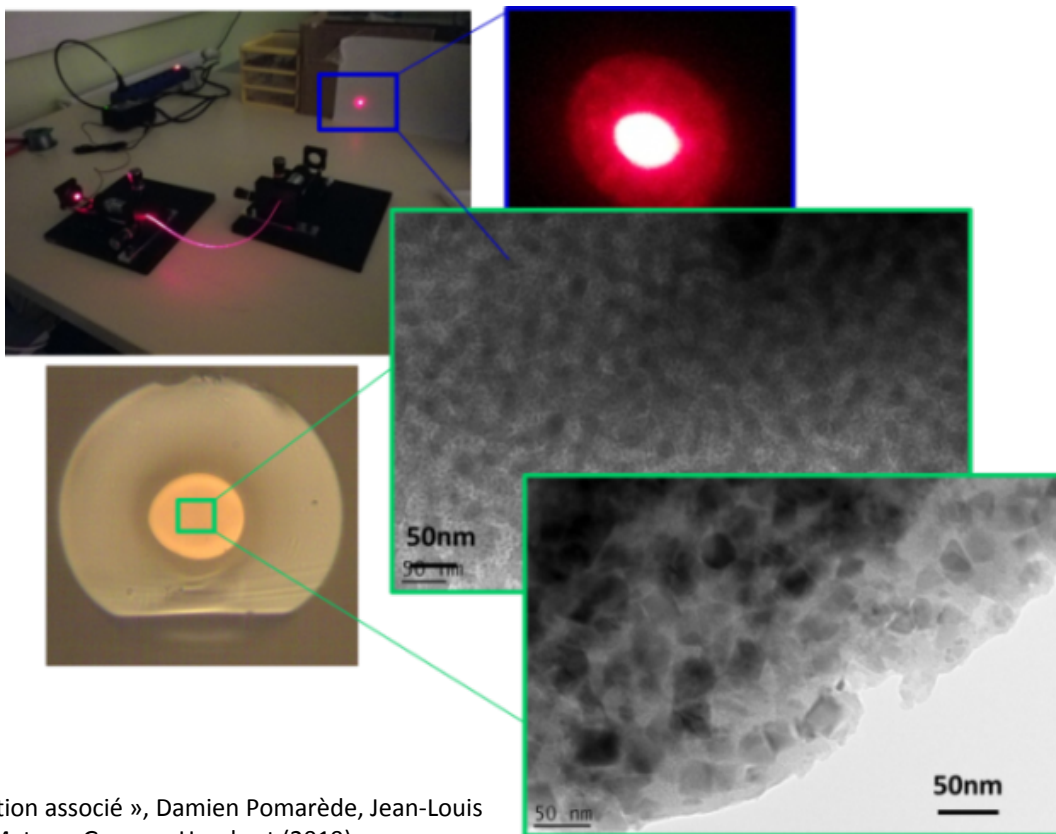
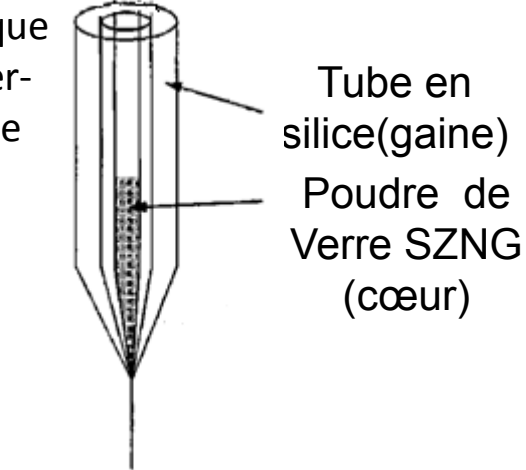
Mise en forme des verres d'oxydes

- Fibrage
- Impression 3D

age

système $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ (dopage avec Ni^{2+} ou Cr^{3+})

- Stabilisation de la phase spinelle ZnGa_2O_4



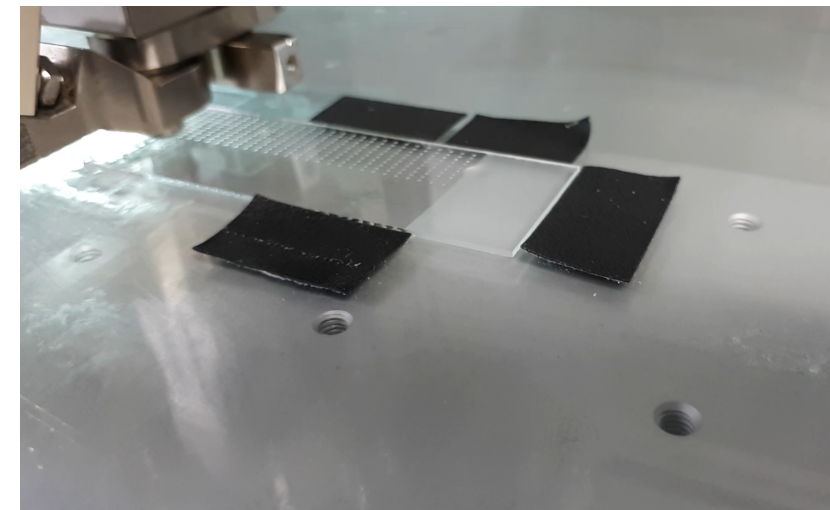
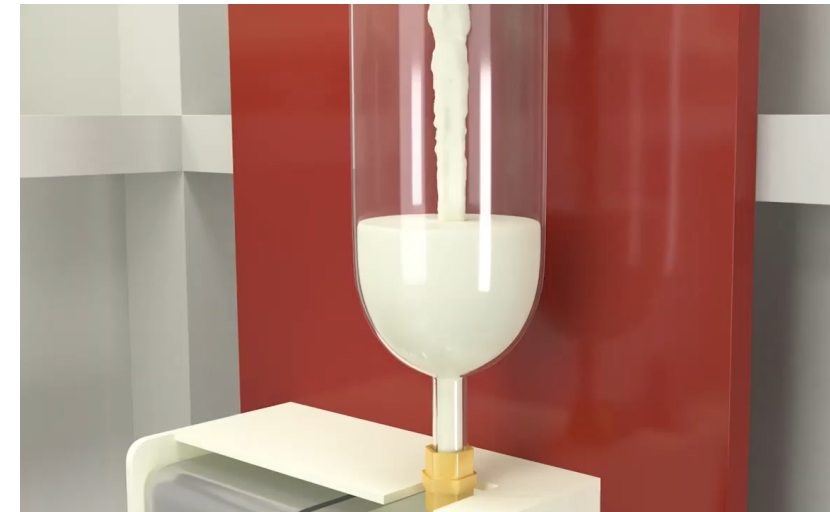
019180246 « Élément optique et procédé d'obtention associé », Damien Pomarède, Jean-Louis
 èlle Delaizir, Sébastien Chenu, Mathieu Allix, Guy Matzen, Georges Humbert (2019)

Impression 3D

laboration de composants pour l'optique (à base de SiO_2) par impression 3D

- Impression multi-matériaux grâce à une technologie hybride stéréolithographie/microdispensing

Projet AAP Région Nouvelle-Aquitaine 3D-GLASS
Projet EQUIPEX+ (ANR) – porteur: M. Douay
(ICM-AMH-LAM)



4

Conclusion et perspectives

perspectives

Compréhension des phénomènes de cristallisation dans les systèmes étudiés TTB / TNB

Elaboration de vitrocéramiques / céramiques transparentes à base de TeO_2 pour l'optique

Elaboration de vitrocéramiques pour l'énergie (matériaux de cathode) (ANR AMSES)

Formulation pour l'impression 3D (stéréolithographie / microdispensing)

etc

irCer

institut de recherche
sur les céramiques

UMR CNRS 7315

Merci de votre attention



Université
de Limoges