



(43) Date de la publication internationale
21 septembre 2017 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/158268 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/12 (2006.01) C03C 4/00 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050558

(22) Date de dépôt international :
13 mars 2017 (13.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1652113 14 mars 2016 (14.03.2016) FR

(71) Déposants : UNIVERSITÉ DE LIMOGES [FR/FR]; 33
rue François Mitterrand, 87000 LIMOGES (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, 75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : CARREAUD, Julie; 3 La Plagne, 87110 SO-
LIGNAC (FR). CHENU, Sébastien; 7 rue des Écoles, Ap-
partement B6B, 87000 LIMOGES (FR). ALLIX, Ma-
thieu; 2414 rue Paulin Labarre, 45160 OLIVET (FR). DE-
LAIZIR, Gaëlle; 102 rue Achille Viadieu, 31400 TOU-

LOUSE (FR). BERTRAND, Anthony; La Crabouille,
24520 LAMONZIE-MONTASTRUC (FR).

(74) Mandataire : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES; Bâti-
ment O2, 2 rue Sarah Bernhardt, CS90017, 92665 ASNIÈ-
RES-SUR-SEINE CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CERAMICS AND/OR GLASS-CERAMICS BASED ON TELLURIUM DIOXIDE, USES AND PREPARATION PROCESS

(54) Titre : CÉRAMIQUES ET/OU VITROCÉRAMIQUES À BASE DE DIOXYDE DE TELLURE, UTILISATIONS ET PRO-
CÉDÉ DE PRÉPARATION

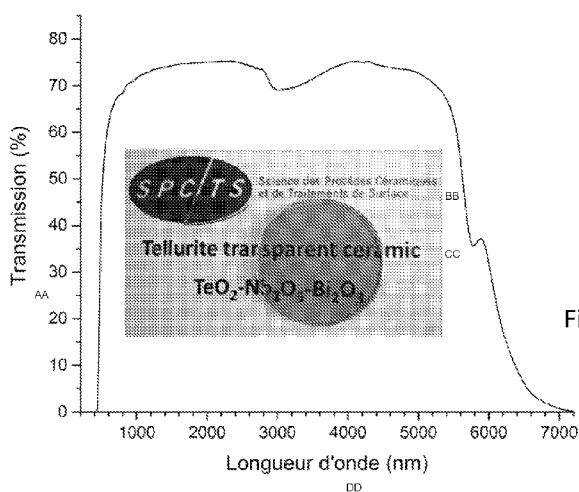
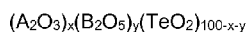


Figure 1



(I)

(57) Abstract : The present invention relates to a glass-ceramic and/or ceramic material that is optically translucent and/or transparent in the visible and infra-red, characterized in that it comprises a composition of formula (I) below: where A represents an element chosen from Bi and/or Sb, and B represents an element chosen from Nb and/or Ta, and x and y independently represent a number from 9 to 13, and in that it is chosen from a ceramic and a glass-ceramic. The present invention also relates to the use of this material for the manufacture of optical materials, and also to products containing same. The present invention additionally relates to a process for preparing a material as defined in any one of the preceding claims, characterized in that it comprises the following steps: i) preparing a transparent glass comprising a composition of formula (I), and ii) crystallizing said glass in order to obtain said material. The present invention finally relates to the use of a glass comprising at least 60% by weight of a composition of formula (I) relative to the total weight of the glass, for the preparation of a ceramic or of a glass-ceramic that is optically translucent and/or transparent in the visible and infrared.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention se rapporte à un matériau vitrocéramique et/ou céramique optiquement translucide et/ou transparent dans le visible et l'infrarouge, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de formule (I) suivante : Où A représente un élément choisi parmi Bi et/ou Sb, et B représente un élément choisi parmi Nb et/ou Ta, et x et y représentent indépendamment un nombre compris de 9 à 13, et en ce qu'il est choisi parmi une céramique et une vitrocéramique. La présente invention se rapporte également à l'utilisation de ce matériau pour la fabrication de matériaux optiques, ainsi qu'à des produits le contenant. La présente invention se rapporte en outre à un procédé de préparation d'un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : i) préparation d'un verre transparent comprenant une composition de formule (I), et ii) cristallisation dudit verre permettant d'obtenir ledit matériau. La présente invention se rapporte enfin à l'utilisation d'un verre comprenant au moins 60% massique d'une composition de formule (I) par rapport à la masse totale du verre, pour la préparation d'une céramique ou d'une vitrocéramique optiquement translucide et/ou transparente dans le visible et l'infrarouge.

CÉRAMIQUES ET/OU VITROCÉRAMIQUES À BASE DE DIOXYDE DE TELLURE, UTILISATIONS ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Domaine technique

5 La présente invention se rapporte à un matériau optiquement translucide et/ou transparent dans le visible et l'infrarouge, ainsi qu'à un procédé permettant de l'obtenir et à son utilisation.

 L'invention trouve des applications notamment dans le domaine de l'optique, active ou passive.

10 Dans la description ci-dessous, les références entre crochets ([]) renvoient à la liste des références présentée à la fin du texte.

État de la technique

 Les céramiques et vitrocéramiques sont des matériaux
15 technologiques novateurs obtenus par cristallisation du verre. En raison de leur caractère cristallin, les céramiques et vitrocéramiques présentent des propriétés optiques qui les rendent particulièrement intéressantes par rapport aux verres correspondants.

 Le contrôle précis des processus de cristallisation mis en jeu et
20 influençant la microstructure finale du matériau peut permettre l'élaboration de vitrocéramiques transparentes ou au moins translucides, caractéristique pré-requise pour de bonnes propriétés optiques. Ainsi, ces céramiques et vitrocéramiques ont de nombreuses applications dans le domaine de l'optique.

25 Cependant, s'il est facile d'obtenir des verres transparents, l'obtention de matériaux cristallisés transparents ou au moins translucides complètement, comme les céramiques, ou partiellement, comme les vitrocéramiques, est beaucoup plus difficile.

 Des compositions de matériaux cristallisés transparents ou
30 translucides ont été décrites dans l'art antérieur, cependant ceux-ci correspondent essentiellement soit à des céramiques monocristallines, soit à des céramiques polycristallines élaborées par frittage de poudres.

Les besoins en céramiques transparentes dans l'industrie sont actuellement satisfaits grâce au frittage de (nano)-poudres ou à la synthèse de monocristaux mettant en œuvre des méthodes de croissance très lentes, comme par exemple le procédé Czochralski, qui requiert des
5 temps de fabrication allant de plusieurs jours à plusieurs semaines, et des températures d'élaboration bien souvent supérieures à 1500°C pour les oxydes habituellement utilisés. Par ailleurs, les cristaux ainsi obtenus ont une taille de l'ordre de quelques centimètres.

De manière remarquable, la transparence du verre peut être
10 conservée lors de la cristallisation (partielle ou totale), menant à l'élaboration de vitrocéramiques et céramiques hautement transparentes. Les vitrocéramiques sont cependant des matériaux partiellement cristallisés, ce qui limite leurs propriétés photoniques. De plus, les procédés de fabrication des céramiques nanocristallisées font en général
15 intervenir des particules nanométriques, coûteuses à fabriquer. Les particules subissent une étape de pressage, puis une étape de frittage à une température souvent supérieure à 1500°C lors de laquelle a lieu la croissance des cristaux. La maîtrise de cette étape est particulièrement critique, puisqu'il est nécessaire en général de conserver des cristaux de
20 taille nanométrique, habituellement inférieure à 100 nm (inférieure à quatre fois la limite basse de la longueur d'onde visible), pour conserver la transparence. Dans le cas de matériau biréfringent, une croissance cristalline trop importante, implique l'obtention de céramiques opaques.

Les monocristaux et céramiques nanocristallisés (obtenues à partir
25 du frittage de poudre), très adaptés pour des applications haute performance telles que des applications LASER, ont un coût de fabrication bien trop élevé pour des applications plus usuelles, par exemple pour l'affichage, l'éclairage ou les lentilles.

Par ailleurs, les mises en forme complexes, telle que les pièces de
30 gros diamètres ou les formes atypiques (ex : lentille) ou les fibres « tout céramique », sont impossibles à l'heure actuelle. Des techniques très onéreuses et chronophages comme le procédé Czochralski permettent

cependant d'obtenir des « rods » avec des diamètres et des longueurs limités.

Les verres à base de tellurite sont connus pour présenter de nombreux avantages par rapport aux verres de silice, en particulier une
5 meilleure transparence dans l'infrarouge pouvant atteindre 5–6 μm , un index de réfraction plus élevé, une meilleure solubilité aux ions terres rares et des propriétés en optique non linéaire prometteuses. Grâce à ces propriétés, les verres à base de tellurite trouvent des applications dans de nombreux dispositifs optiques, tels que les fibres optiques. L'inconvénient
10 majeur des verres à base de tellurite reste leurs mauvaises propriétés mécaniques, qui peuvent être surmontées par une cristallisation contrôlée conduisant à des vitrocéramiques transparentes. Ces vitrocéramiques peuvent être obtenues soit par un traitement thermique en une étape, soit par un traitement thermique en deux étapes (Bertrand et al. : « New
15 Transparent Glass-Ceramics Based on the Crystallization of “Anti-glass” Spherulites in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TeO}_2$ System”, Crystal Growth and Design, September 4, 2015 ([1])). Bertrand et al. décrivent dans ce cadre la préparation d'une céramique à base de tellurite. Cependant, cette vitrocéramique présente une cristallisation sous forme de sphérolites
20 (« sphères cristallisées ») et perd rapidement sa transparence lorsque la fraction cristalline augmente, ce qui implique l'impossibilité d'obtenir une céramique transparente.

Des verres et des vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure ont également été décrits dans le document de Bertrand et al. (« A
25 Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) », J. Am. Ceram. Soc., 97 [1] 163–172 (2013) ([2])). Ces matériaux sont obtenus par frittage conventionnel de poudre, qui est un phénomène complexe et de mise en œuvre ardue.

30 Le document WO201276527 décrit quant à lui un procédé d'amorphisation par mécanosynthèse permettant d'obtenir une poudre amorphe, qui est ensuite frittée pour obtenir un matériau massif amorphe

(verre) ou une vitrocéramique comprenant un chalcogénure à base de tellure. Toutefois, le produit obtenu ne montre qu'une cristallisation en surface et non en volume.

Il existe donc un besoin pour de nouvelles céramiques et vitrocéramiques transparentes ou translucides palliant ces défauts, inconvénients et obstacles de l'art antérieur, en particulier d'un procédé robuste, industrialisable, permettant de réduire les coûts et d'améliorer les qualités optiques des céramiques et vitrocéramiques.

Description de l'invention

Aux termes d'importantes recherches, la Demanderesse est parvenue à surmonter les inconvénients et restrictions de l'art antérieur en préparant de nouvelles céramiques et vitrocéramiques, notamment par cristallisation complète (ou partielle dans le cas des vitrocéramiques) et congruente d'un verre.

La Demanderesse a en effet mis au point de nouvelles compositions vitreuses qui permettent de contrôler parfaitement la cristallisation.

Les céramiques et vitrocéramiques de l'invention peuvent être facilement élaborées par un procédé verrier peu coûteux, impliquant une étape de recuit d'un verre de composition correspondante à base de dioxyde de tellure.

Avantageusement, de par son procédé de préparation et sa mise en forme, les céramiques et vitrocéramiques de l'invention ne présentent pas de contrainte de forme et de taille : il est en effet possible d'obtenir des formes variées et des dimensions importantes grâce à la mise en œuvre du procédé mis au point par la Demanderesse. De plus, les compositions chimiques des verres permettent une cristallisation en volume du produit obtenu.

L'invention fait intervenir un procédé simple de fusion d'un mélange vitrifiable mélange vitrifiable qui peut être mis en forme. Cette première étape est suivie d'une seconde étape de cristallisation dans un four (traitement thermique adapté). Avantageusement, ce procédé est de mise

en oeuvre rapide à relativement basse température (notamment inférieure à 900°C). Dans ce procédé, aucune manipulation de nano-poudres n'est à répertorier, contrairement aux procédés de l'art antérieur ; de ce fait, aucune contrainte liée aux normes n'est recensée.

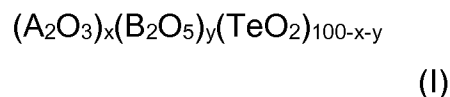
5 La solution technique offerte par le procédé proposé permet de s'affranchir des phénomènes complexes de frittage (comme le Spark Plasma Sintering, Hot Uniaxial Pressing, Hot Isostatic Pressing) à partir de nano-poudres actuellement utilisés pour obtenir des céramiques transparentes (par exemple, MgAl_2O_4).

10 L'invention est particulièrement intéressante pour le domaine de l'optique, et plus particulièrement pour les applications nécessitant des matériaux possédant une fenêtre de transparence comprise entre le visible et l'infrarouge. En effet, les céramiques et vitrocéramiques de l'invention sont avantageusement transparente du visible (500 nm) jusqu'à 6 μm et
15 peuvent être mises sous forme de matériau massif ou sous forme de fibre optique.

Selon les dopages en ions terres rares, qui sont au demeurant facilités, des applications en tant que micro-laser ou fibre laser sont envisagées.

20 De plus, un autre avantage par rapport aux techniques conventionnelles d'obtention de céramiques transparentes faisant intervenir le frittage réside en ce qu'aucune porosité n'est constatée dans le matériau obtenu,.

Ainsi, un premier objet de l'invention se rapporte à un matériau
25 optiquement translucide et/ou transparent dans le visible et l'infrarouge, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de formule (I) suivante :



Où

30 A représente un élément choisi parmi Bi et Sb, et

B représente un élément choisi parmi Nb et Ta, et

x et y représentent indépendamment un nombre compris de 9 à 13,

et en ce que le matériau est choisi parmi une céramique et une vitrocéramique.

On entend par « verre », au sens de la présente invention, un solide inorganique amorphe, tel un solide figé, qui peut être obtenu sous forme massive ou sous forme pulvérulente (fritte de verre), selon les conditions de trempe.

On entend par « céramique », au sens de la présente invention, un matériau inorganique polycristallin constitué de cristaux, avec un taux de cristallisation compris entre 98% et 100%, c'est-à-dire entre 98% et 100% en poids du matériau cristallin. Avantageusement, ce matériau n'est pas obtenu sous forme de poudre, ce qui permet de s'affranchir du phénomène de frittage pour obtenir un matériau massif.

On entend par « vitrocéramique », au sens de la présente invention, un matériau inorganique constitué d'un mélange de verre et de cristaux, avec un taux de cristallisation compris entre 5 et 98%, c'est-à-dire entre 5% et 98% en poids du matériau cristallin. Les cristaux sont englobés dans une matrice de verre et ce matériau n'est pas obtenu sous forme de poudre, ce qui permet de s'affranchir du phénomène de frittage pour obtenir un matériau massif.

On entend par « transparent », au sens de la présente invention, le fait que l'on peut voir à travers le matériau (dans le domaine du visible). Cette notion qualitative de transparence peut être précisée quantitativement le cas échéant par une mesure de transmission lumineuse spéculaire (<http://www.perkinelmer.com/product/lambda-950-uv-vis-nir-spectrophotometer-l950>). Cette mesure consiste à mesurer l'intensité lumineuse selon l'axe du rayon lumineux incident. Un matériau peut être considéré comme transparent lorsque sa transmission lumineuse spéculaire est supérieure ou égale à 30%, par exemple supérieure à 40%, ou supérieure à 50%, ou supérieure à 60%.

On entend par « translucide », au sens de la présente invention que le matériau transmet la lumière mais qu'il n'est pas possible de voir les objets au travers du matériau. Les matériaux translucides présentent un

phénomène de diffusion important qui peut être mesuré grâce à un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration.

On entend par « le domaine visible », au sens de la présente invention, la partie du spectre électromagnétique visible pour l'œil humain, c'est-à-dire une représentation de l'ensemble des composantes monochromatiques de la lumière visible. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit la vision de l'observateur de référence entre une longueur d'onde dans le vide de 380 nm, perçue comme un violet, et celle de 780 nm, correspondant à un rouge.

On entend par « le domaine infrarouge », au sens de la présente invention, une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais inférieure à celle des micro-ondes. Il peut s'agir notamment d'une longueur d'onde comprise entre environ 0,7 μm et environ 1 mm.

Selon la présente invention, dans la formule (I), les nombres x et y représentent des proportions molaires. Les nombres x et y peuvent représenter indépendamment 9, ou 10, ou 11, ou 12, ou 13.

Par exemple, x peut être égal à 9, et y peut être égal à 9, 10, 11, 12 ou 13.

Par exemple, x peut être égal à 10, et y peut être égal à 9, 10, 11, 12 ou 13.

Par exemple, x peut être égal à 11, et y peut être égal à 9, 10, 11, 12 ou 13.

Par exemple, x peut être égal à 12, et y peut être égal à 9, 10, 11, 12 ou 13.

Par exemple, x peut être égal à 13, et y peut être égal à 9, 10, 11, 12 ou 13.

Les nombres x et y peuvent être égaux.

Par exemple, x et y peuvent être égaux à 12,5 chacun.

Selon l'invention, le matériau peut comprendre au moins 60% en masse de la composition de formule (I) par rapport à la masse totale dudit matériau. Par exemple, le matériau peut comprendre 60%, ou au moins 70%, ou au moins 75%, ou au moins 80%, ou au moins 90%, ou au moins

95% ou au moins 100% en masse de la composition de formule (I) par rapport à la masse totale dudit matériau. Avantageusement, le matériau peut comprendre environ au moins 75% massique par rapport à la masse totale du matériau, 75% étant compris. Alternativement, le matériau peut
5 comprendre 100% en masse de la composition de formule (I) par rapport à la masse totale dudit matériau, c'est-à-dire être constitué de la composition de formule (I).

Le matériau de la présente invention peut comprendre, en complément de la composition de formule (I), le cas échéant, des éléments
10 additifs utilisés classiquement dans le domaine technique. Il peut s'agir par exemple de dopants tels que des ions de métaux de transition ou de terres rares. La quantité des éléments additifs peut être suffisante pour atteindre 100% en masse du matériau. Par exemple, le matériau peut comprendre jusqu'à 40% en masse d'éléments additifs par rapport à la masse totale du
15 matériau, c'est-à-dire entre 0 et 40%. Par exemple, si le matériau comprend 75% de composition de formule (I), alors il comprend 25% d'éléments additifs.

Avantageusement, le matériau céramique ou vitrocéramique peut être comprendre dopants, comme des ions terres rares, par exemple les
20 ions Er^{3+} , Nd^{3+} ou Yb^{3+} , ou des ions de métaux de transition, comme par exemple les ions Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, Co^{2+} , Ti^{3+} ou Ni^{2+} . L'élément dopant, sa concentration et son degré d'oxydation sont choisis en fonction des propriétés optiques recherchées pour le matériau. Ce dopage peut en particulier être particulièrement avantageux pour différentes applications
25 dans le domaine de l'optique, notamment en conférant des propriétés optiques au matériau spécifiques, par exemple une luminescence.

Le matériau selon l'invention peut être un matériau massif. Alternativement, il peut s'agir d'une couche mince, par exemple un matériau dont l'épaisseur est comprise d'entre environ 1 nm et environ 10
30 μm ou d'une fibre.

Un autre objet de l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'un matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

i) préparation d'un verre transparent comprenant une composition de formule (I), et

ii) cristallisation par traitement thermique dudit verre pour obtenir ledit matériau.

Avantageusement, les céramiques et vitrocéramiques transparentes ou translucides de la présente invention obtenues par le procédé de l'invention ont donc la même constitution que le verre dont elles dérivent.

L'étape i) de préparation d'un verre transparent est une étape classique et l'homme du métier pourra utiliser toute méthode de préparation d'un verre adaptée à l'objet de l'invention.

L'étape i) peut par exemple comprendre une étape de fusion des éléments entrant dans sa composition conduisant à un liquide, suivie d'une étape de solidification de ce liquide. Les éléments entrant dans la composition du verre peuvent être mélangés sous forme de poudre en début d'étape i). Les éléments entrant dans la composition du verre peuvent être par exemple des poudres d'oxydes. La fusion peut être par exemple une fusion de ces poudres d'oxydes. L'homme du métier peut adapter la température de fusion nécessaire pour l'obtention du verre au vu de ses connaissances techniques. Quel que soit le mode de réalisation, la température de fusion peut être par exemple comprise d'environ 700°C à environ 1000°C, par exemple environ 850°C.

La température de fusion peut être obtenue par tout procédé de chauffage connu de l'homme du métier, par exemple un chauffage dans un four classique.

Avantageusement, le mélange en fusion est ensuite coulé dans un moule de forme voulue puis refroidi afin de d'obtenir un matériau solide de la forme voulue. La coulée dans un moule permet avantageusement d'obtenir des pièces de formes très variées et de grandes dimensions. A titre d'exemple, la pièce obtenue peut avoir une forme de pastille ou de

lentille. L'épaisseur de la pièce peut être comprise entre 500 μm et 100 mm. La pièce peut avoir un diamètre compris entre 1 mm et 100 mm. En utilisant d'autres procédés (fibrage, pulvérisation), la pièce peut se trouver sous forme de fibre ou de couche mince.

5 Il est difficile d'obtenir une telle variété de formes par les techniques de l'art antérieur d'élaboration de monocristaux ou des céramiques polycristallines nanométriques ultra-denses pour l'optique, obtenues par frittage sous haute pression et haute température. En effet, la forme des monocristaux y est contrainte par le procédé de synthèse. Dans le cas des
10 céramiques polycristallines transparentes, le procédé de frittage utilisé nécessite une étape de pressage (sous pression élevée), ce qui est incompatible avec l'obtention de formes variées (les formes classiques obtenues sous presse étant de type cylindrique ou parallélépipédique).

L'étape de solidification du liquide peut être ou comprendre un
15 refroidissement du liquide. De préférence, le procédé selon l'invention ne fait pas intervenir d'étape de nucléation. Il ne nécessite donc pas de recuit en deux étapes ni l'utilisation d'agents nucléants.

Avantageusement, le verre transparent peut comprendre au moins 60% massique, par exemple au moins 70%, ou au moins 75%, ou au
20 moins 80%, ou au moins 90% ou 100% massique par rapport à la masse totale du verre, d'une composition de formule (I). De préférence, le verre transparent peut comprendre au moins 75% massique par rapport à la masse totale du verre, d'une composition de formule (I).

L'étape ii) de cristallisation peut être une cristallisation congruente
25 en volume. On entend par « cristallisation congruente », au sens de la présente invention, une cristallisation dans laquelle la composition chimique des cristaux de symétrie cubique est identique à celle du verre de base à partir de laquelle elle est réalisée.

Elle peut par exemple être réalisée par traitement thermique du
30 verre.

On entend par « traitement thermique d'un verre », au sens de la présente invention, un traitement thermique du verre permettant de le faire

cristalliser de manière contrôlée. L'homme du métier peut adapter le temps et la température de recuit de manière à obtenir des céramiques et vitrocéramiques transparentes ou translucides selon ses connaissances générales. Le recuit peut par exemple être effectué à une température
5 comprise entre la température de transition vitreuse du verre et sa température de cristallisation. Il peut s'agir par exemple d'une température comprise entre 350°C et 650°C, par exemple entre 450°C et 550°C. Il peut être effectué pendant un temps compris entre 15 minutes et 48 heures, par exemple entre 15 minutes et 6 heures, ou préférentiellement entre 30
10 minutes et 2 heures. Généralement, l'étape de cristallisation est plus longue pour l'obtention de céramiques que pour l'élaboration de vitrocéramiques. En effet, lors de la fabrication de vitrocéramiques, on ne laisse pas au verre le temps d'atteindre un taux de cristallisation de 98%.

L'étape de recuit peut être réalisée par tout procédé de chauffage
15 connu de l'homme du métier, par exemple un chauffage dans un four classique, par exemple un four à convection et/ou équipé de résistances chauffantes.

Les céramiques et vitrocéramiques de l'invention étant préparées par un traitement thermique du verre, elles ont donc avantageusement la
20 même composition que le verre dont elles dérivent.

Un procédé de préparation de céramiques et/ou vitrocéramiques incluant une étape de cristallisation d'un verre peut être désigné par l'expression « procédé verrier ».

En outre, les céramiques et vitrocéramiques transparentes
25 préparées par un procédé verrier peuvent être mises en forme facilement. En effet, le procédé verrier employé pour leur fabrication permet de réaliser, par coulée dans un moule, des pièces de formes très variées et de grandes dimensions.

De préférence, les verres, céramiques et vitrocéramiques de la
30 présente invention ne comprennent pas de fluorures, d'oxyfluorures ni de sulfures, mais uniquement des oxydes. Avantageusement, cela permet de réaliser des synthèses sous air et non sous atmosphère contrôlée comme

nécessaire pour les fluorures ou sulfures. Avantageusement, les céramiques à base d'oxydes présentent ainsi une meilleure durabilité chimique.

5 Un autre objet de l'invention se rapporte à une céramique et/ou une vitrocéramique susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé de l'invention.

10 Un autre objet de l'invention se rapporte à l'utilisation d'un verre comprenant au moins 60% massique d'une composition de formule (I) par rapport à la masse totale du verre, pour la préparation d'une céramique ou d'une vitrocéramique optiquement translucide et/ou transparente dans le visible et l'infrarouge.

15 Avantageusement, le verre transparent peut comprendre au moins 60% massique, par exemple au moins 70%, ou au moins 75%, ou au moins 80%, ou au moins 90% ou 100% massique par rapport à la masse totale du verre, d'une composition de formule (I). De préférence, le verre transparent peut comprendre au moins 75% massique par rapport à la masse totale du verre, d'une composition de formule (I).

20 Un autre objet de l'invention se rapporte à un produit comprenant un matériau optiquement translucide et/ou transparent dans les domaines visible et infrarouge de l'invention. Le produit peut être choisi parmi une fibre optique, une lentille, une fibre laser, notamment un micro-laser, un système opto-électronique, comme un amplificateur de signal ou un guide d'onde optique, et un scintillateur.

25 Un autre objet de l'invention se rapporte à l'utilisation d'un matériau selon l'invention, pour la fabrication de matériaux optiques. Il peut s'agir par exemple de composants optiques actifs ou passifs. Il peut s'agir notamment de matériaux utilisés dans l'imagerie médicale, l'éclairage, l'inscription laser ou en tant que lentille, cette liste n'étant pas limitative.

30 D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif.

Brève description des figures

– La figure 1 représente la courbe de transmission optique d'un verre de composition $75\text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ chauffé 1h30 à 510°C .
5 L'axe des abscisses représente la longueur d'onde en nm, et l'axe des ordonnées représente la transmittance exprimée en %. La photographie de cette céramique est représentée en insert.

– La figure 2 représente le thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage d'un verre de composition $75\text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}$
10 $12,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ avec une cinétique de chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. L'axe des abscisses représente la température (exprimée en degrés Celsius) et l'axe des ordonnées représente le flux de chaleur (u.a.).

– La figure 3 représente les diffractogrammes des rayons X d'un verre de composition $75\text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ traité à différentes
15 températures (30°C , 380°C , 400°C , 420°C , 440°C , 460°C , 480°C , 500°C , 520°C , 540°C , 560°C).

– La figure 4 représente l'observation par microscopie électronique à balayage de la surface d'une céramique de composition $75\text{TeO}_2\text{-}12,5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ chauffée 1h30 à 510°C .
20

EXEMPLES

Exemple 1 : Fabrication d'un verre de composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{12,5}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{12,5}(\text{TeO}_2)_{75}$

25 Ce verre est préparé par fusion des matières premières entrant dans sa composition conduisant à un liquide, suivi d'une solidification de ce liquide par refroidissement.

Pour cela, les différentes matières sont pesées dans les proportions stœchiométriques puis intimement mélangées par broyage manuel à l'aide
30 d'un mortier et d'un pilon. Ce mélange est ensuite placé dans un creuset de platine pour être ensuite fondu à une température de 850°C pendant 1 heure dans un four équipé de résistances chauffantes.

Le liquide ainsi obtenu est coulé dans un moule en laiton préalablement chauffé à 300°C. Ce refroidissement rapide (trempe) permet la solidification du liquide.

5 Le verre ainsi obtenu est placé dans un four de recuit à une température $T_g - 10^\circ\text{C}$ (avec T_g la température de transition vitreuse) pendant 2 heures puis la température est redescendue à 20°C en 5 heures afin de pouvoir libérer les contraintes mécaniques contenues dans le verre lors de sa trempe. Ainsi le verre peut être découpé et poli pour d'éventuelles caractérisations (optiques, mécaniques, thermiques).

10

Exemple 2 : Fabrication de la céramique transparente de composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{12,5}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{12,5}(\text{TeO}_2)_{75}$

15 Le verre préalablement synthétisé est cristallisé lors d'un traitement thermique de 1h30 à 510°C dans un four classique. Le matériau ainsi obtenu est poli optiquement afin d'avoir des surfaces exemptes de défauts et présente ainsi une haute transparence.

La figure 1 représente la courbe de transmission optique de la céramique ainsi obtenue (épaisseur de l'échantillon : 1,7 mm).

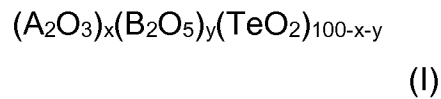
20 La figure 4 représente l'observation par microscopie électronique à balayage de la surface de la céramique chauffée 1h30 à 510°C. La surface de cette céramique a été au préalable traitée chimiquement à l'acide afin de révéler le joints de grains.

Listes des références

1. Bertrand et al. : « New Transparent Glass-Ceramics Based on the Crystallization of “Anti-glass” Spherulites in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ System”, Crystal Growth and Design, September 4, 2015.
2. Bertrand et al. (« A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)”, J. Am. Ceram. Soc., 97 [1] 163–172 (2013).
3. WO201276527.

REVENDICATIONS

1. Matériau vitrocéramique et/ou céramique optiquement translucide et/ou transparent dans le visible et l'infrarouge, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de formule (I) suivante :



Où

A représente un élément choisi parmi Bi et/ou Sb, et

B représente un élément choisi parmi Nb et/ou Ta, et

x et y représentent indépendamment un nombre compris de 9 à 13.

2. Matériau selon la revendication 1, comprenant au moins 60% en masse de ladite composition de formule (I) par rapport à la masse totale dudit matériau.

3. Matériau selon la revendication 1, constitué de ladite composition de formule (I).

4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau est un matériau massif.

5. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

i) préparation d'un verre transparent comprenant une composition de formule (I), et

ii) cristallisation dudit verre permettant d'obtenir ledit matériau.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'étape i) de préparation d'un verre transparent comprend une étape de fusion des

éléments entrant dans sa composition conduisant à un liquide, suivie d'une étape de solidification de ce liquide.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, dans lequel l'étape ii) de cristallisation est réalisée par recuit dudit verre.

10 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'étape ii) de cristallisation est une cristallisation congruente à une température comprise entre 350°C et 650°C, pendant un temps compris entre 15 minutes et 48 heures.

15 9. Utilisation d'un verre comprenant au moins 60% massique d'une composition de formule (I) par rapport à la masse totale du verre, pour la préparation d'une céramique ou d'une vitrocéramique optiquement translucide et/ou transparente dans le visible et l'infrarouge.

10. Produit comprenant un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

20 11. Produit selon la revendication 10, ledit produit étant choisi parmi une fibre optique, une lentille, une couche mince, un micro-laser et une couche mince.

25 12. Utilisation d'un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour la fabrication de matériaux optiques.

1/4

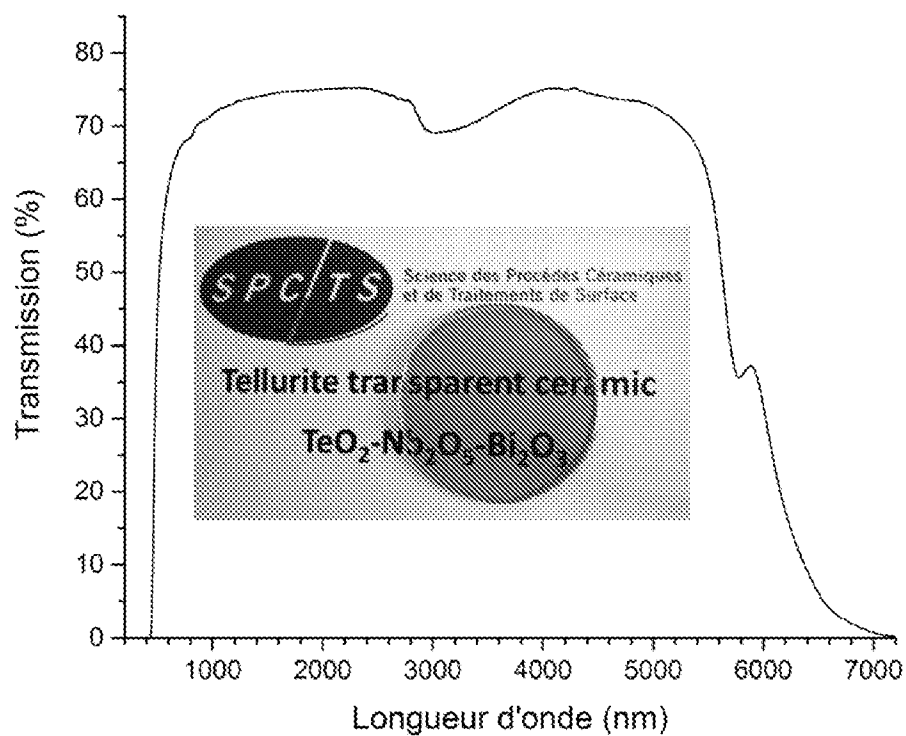


Figure 1

2/4

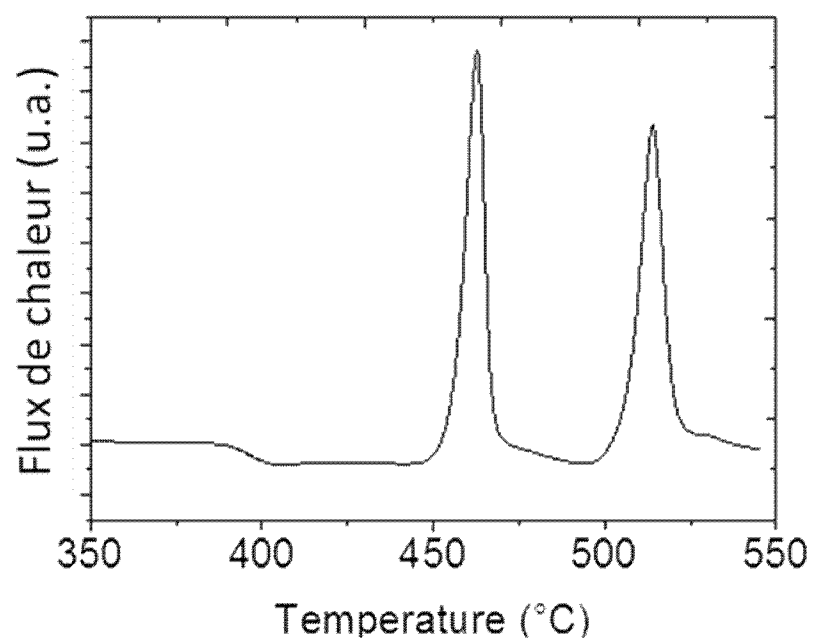


Figure 2

3/4

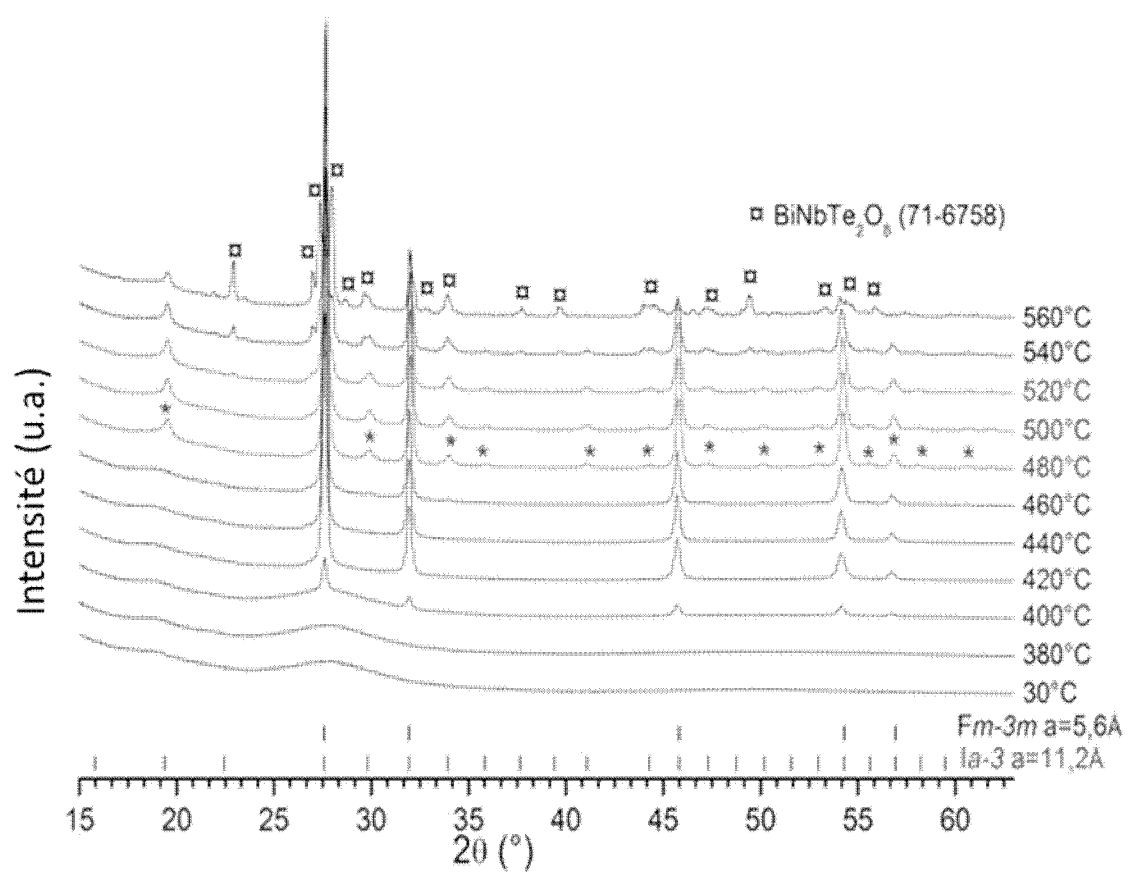


Figure 3

4/4

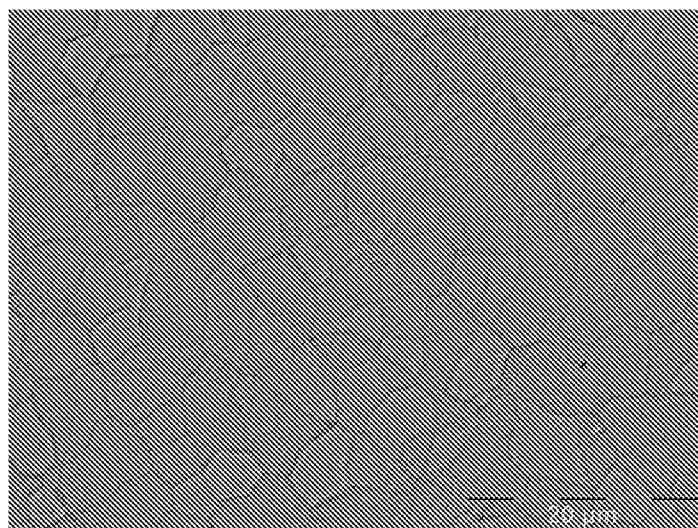


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/12 C03C10/00 C03C4/10 C03C4/00 C04B35/01
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C C03B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANTHONY BERTRAND ET AL: "New Transparent Glass-Ceramics Based on the Crystallization of "Anti-glass" Spherulites in the Bi 2 0 3 -Nb 2 0 5 -TeO 2 System", CRYSTAL GROWTH & DESIGN., vol. 15, no. 10, 7 October 2015 (2015-10-07), pages 5086-5096, XP055284617, US ISSN: 1528-7483, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01048 the whole document en particulierement sections "2. Experimental section" et figures 1-7 ----- -/-	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2017

Date of mailing of the international search report

25/04/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heer, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050558

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/018006 A1 (UEDA MOTOI [JP] ET AL) 15 January 2009 (2009-01-15) the whole document -----	1-12
A	CHARTON P ET AL: "Raman and crystallization behaviors of TeO ₂ -Sb ₂ O ₄ glasses", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 321, no. 1-2, 15 June 2003 (2003-06-15), pages 81-88, XP004426284, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00103-0 the whole document -----	1-12
A	XING ZHAOJUN ET AL: "Study on the structure, mechanical properties, and 2- μ m fluorescence of Ho ³⁺ -doped transparent TeO ₂ -based glass-ceramics", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 660, 2 December 2015 (2015-12-02), pages 375-381, XP029351441, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.11.149 the whole document -----	1-12
A	US 2006/010921 A1 (MORI ATSUSHI [JP] ET AL) 19 January 2006 (2006-01-19) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050558

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2009018006	A1	15-01-2009	CN	101646630	A	10-02-2010
			EP	2167438	A1	31-03-2010
			JP	5475471	B2	16-04-2014
			JP	2010528959	A	26-08-2010
			JP	2013151421	A	08-08-2013
			TW	200920708	A	16-05-2009
			US	2009018006	A1	15-01-2009
			WO	2009001907	A1	31-12-2008

US 2006010921	A1	19-01-2006	CA	2509790	A1	24-02-2005
			CA	2643338	A1	24-02-2005
			CA	2774228	A1	24-02-2005
			CN	1761894	A	19-04-2006
			CN	101131448	A	27-02-2008
			EP	1655625	A1	10-05-2006
			JP	3860201	B2	20-12-2006
			JP	4616809	B2	19-01-2011
			JP	2006343769	A	21-12-2006
			US	2006010921	A1	19-01-2006
			US	2009060438	A1	05-03-2009
			WO	2005017582	A1	24-02-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050558

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C3/12 C03C10/00 C03C4/10 C03C4/00 C04B35/01 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C C03B C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ANTHONY BERTRAND ET AL: "New Transparent Glass-Ceramics Based on the Crystallization of "Anti-glass" Spherulites in the Bi 2 0 3 -Nb 2 0 5 -TeO 2 System", CRYSTAL GROWTH & DESIGN., vol. 15, no. 10, 7 octobre 2015 (2015-10-07), pages 5086-5096, XP055284617, US ISSN: 1528-7483, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01048 le document en entier en particulièrement sections "2. Experimental section" et figures 1-7 ----- -/--	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/04/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Heer, Stephan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/018006 A1 (UEDA MOTOI [JP] ET AL) 15 janvier 2009 (2009-01-15) le document en entier -----	1-12
A	CHARTON P ET AL: "Raman and crystallization behaviors of TeO ₂ -Sb ₂ O ₄ glasses", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 321, no. 1-2, 15 juin 2003 (2003-06-15), pages 81-88, XP004426284, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00103-0 le document en entier -----	1-12
A	XING ZHAOJUN ET AL: "Study on the structure, mechanical properties, and 2-[mu]m fluorescence of Ho ³⁺ -doped transparent TeO ₂ -based glass-ceramics", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 660, 2 décembre 2015 (2015-12-02), pages 375-381, XP029351441, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.11.149 le document en entier -----	1-12
A	US 2006/010921 A1 (MORI ATSUSHI [JP] ET AL) 19 janvier 2006 (2006-01-19) le document en entier -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050558

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2009018006	A1	15-01-2009	CN	101646630 A	10-02-2010
			EP	2167438 A1	31-03-2010
			JP	5475471 B2	16-04-2014
			JP	2010528959 A	26-08-2010
			JP	2013151421 A	08-08-2013
			TW	200920708 A	16-05-2009
			US	2009018006 A1	15-01-2009
			WO	2009001907 A1	31-12-2008

US 2006010921	A1	19-01-2006	CA	2509790 A1	24-02-2005
			CA	2643338 A1	24-02-2005
			CA	2774228 A1	24-02-2005
			CN	1761894 A	19-04-2006
			CN	101131448 A	27-02-2008
			EP	1655625 A1	10-05-2006
			JP	3860201 B2	20-12-2006
			JP	4616809 B2	19-01-2011
			JP	2006343769 A	21-12-2006
			US	2006010921 A1	19-01-2006
			US	2009060438 A1	05-03-2009
			WO	2005017582 A1	24-02-2005
