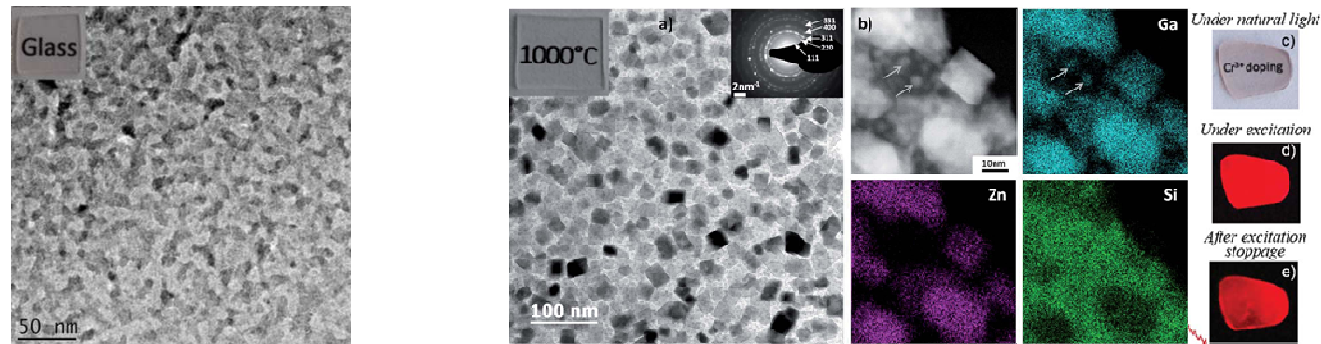


Séparations de phases et cristallisation dans les verres : vers des vitrocéramiques transparentes.

S. Chenu¹⁻², E. Véron², C. Genevois², G. Matzen², T. Cardinal³, M. Allix²



1 - SPCTS : UMR CNRS 7315 - Université de Limoges

2 - CEMHTI : UPR CNRS 3079 - Orléans

3 - ICMCB : UPR CNRS 9048 - Bordeaux

Un matériau *vitrocéramique* est élaboré par une *crystallisation partielle et contrôlée du verre*.

Système MAS ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) + TiO_2

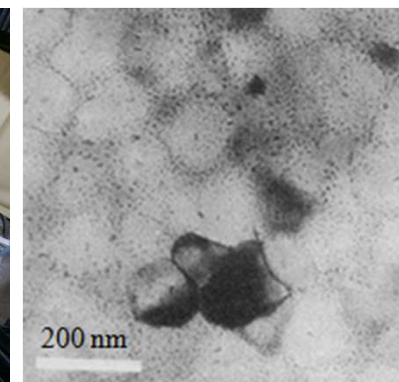
- Vitrocéramiques de cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)
- Faible CTE, résistance abrasion, transparence ondes radar
⇒ **Radômes** de missile balistique



Stanley Donald Stookey
(1915-2014)

Système LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$) + TiO_2/ZrO_2

- Vitrocéramiques de s.s. β -quartz
- Faible CTE, transparence domaine visible
⇒ *Ustensiles de cuisine*
⇒ *Miroirs géants pour télescopes*



Maîtrise des processus de cristallisation / microstructure → Contrôle des propriétés de transparence

Evolution vers des produits grand public :

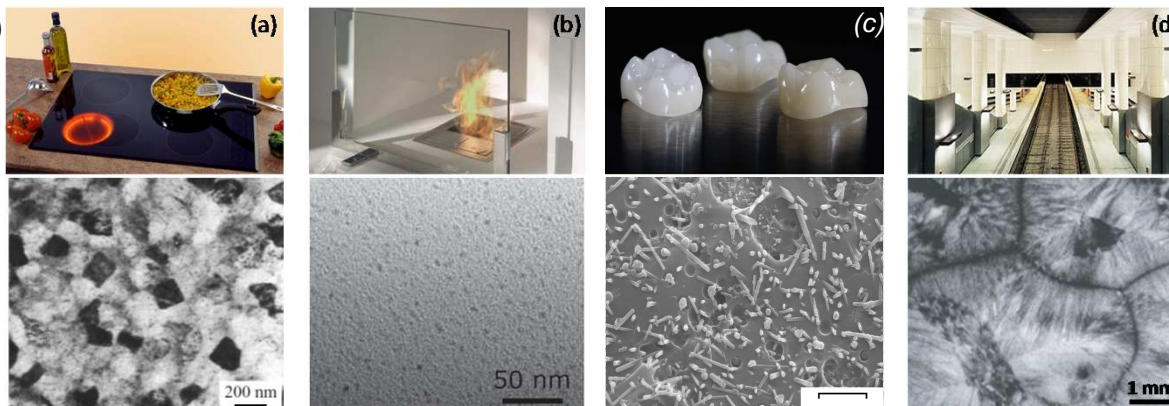
- Plaques de cuisson (transparence IR)

- Vitres de cheminées/fours

- Portes anti feu

- Prothèses dentaires

- Matériaux d'architecture

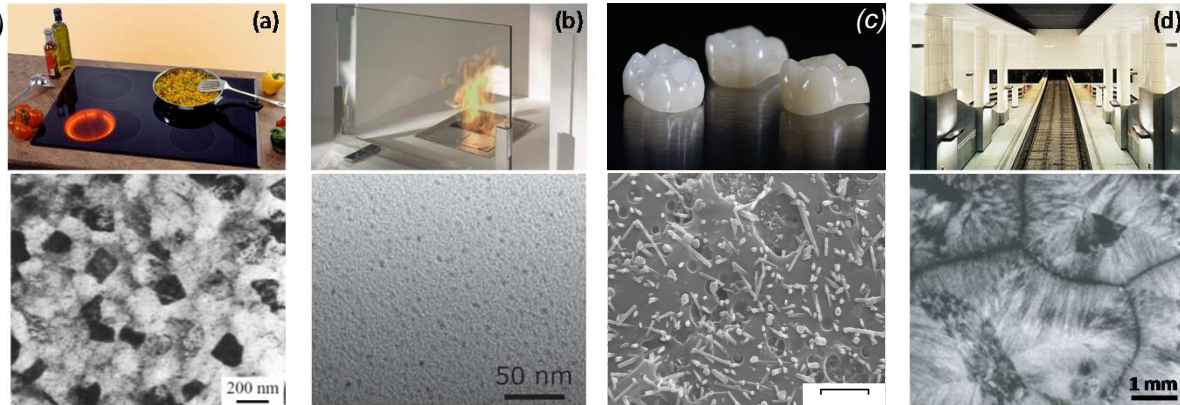


D. Neuville et al. edp sciences "Du verre au cristal" (2013)

Maîtrise des processus de cristallisation / microstructure → Contrôle des propriétés de transparence

Evolution vers des produits grand public :

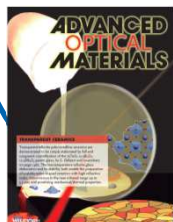
- Plaques de cuisson (transparence IR)
- Vitres de cheminées/fours
- Portes anti feu
- Prothèses dentaires
- Matériaux d'architecture



D. Neuville et al. edp sciences "Du verre au cristal" (2013)

➤ *Challenges actuels*

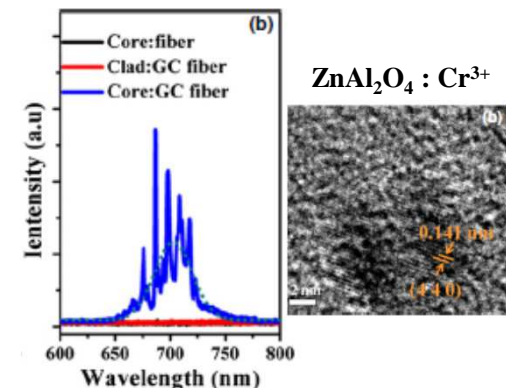
- **Transparence parfaite** ⇒ applications **photoniques**, fibres...
- Fort taux de cristallisation
- Nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés...



A. Bertrand et al. Adv. Opt. Mater. (2016)



Y. Ledemi et al. J. Mat. Chem. C (2012)



Z. Fang et al. J. Am. Ceram. Soc. (2015)

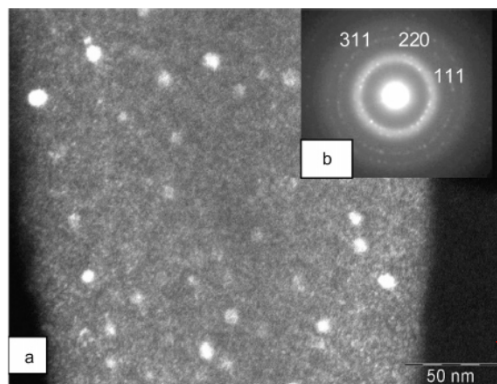
Comment obtenir des vitrocéramiques transparentes?

Turbidité :
$$\sigma \approx \frac{14}{15\pi} \varphi(1 - \varphi) \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^8 \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}}\right)^4 R^7$$

S. Hendy et al. Applied Physics Letters (2002)

φ = fraction volumique de cristaux λ = longueur d'onde R = rayon moyen des cristaux \bar{n} = indice de réfraction $\Delta n = n_{\text{glass}} - n_{\text{crystal}}$

(GeO₂-PbO-PbF₂)



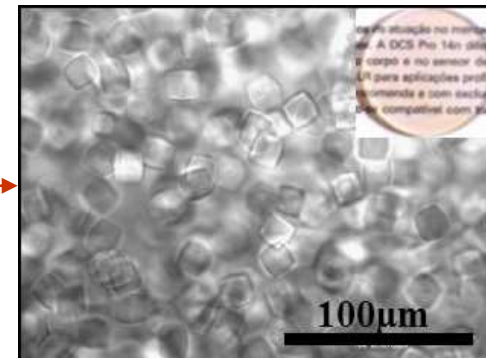
G. Dantelle et al. Chem. Mater (2005)

✓ **Pas de porosité** (source de diffusion)

✓ **Concordance des indices de réfraction** ←→

✓ **Faible taille de cristaux** (<70-80nm) ←→

NCS system (Na₂O-CaO-SiO₂)

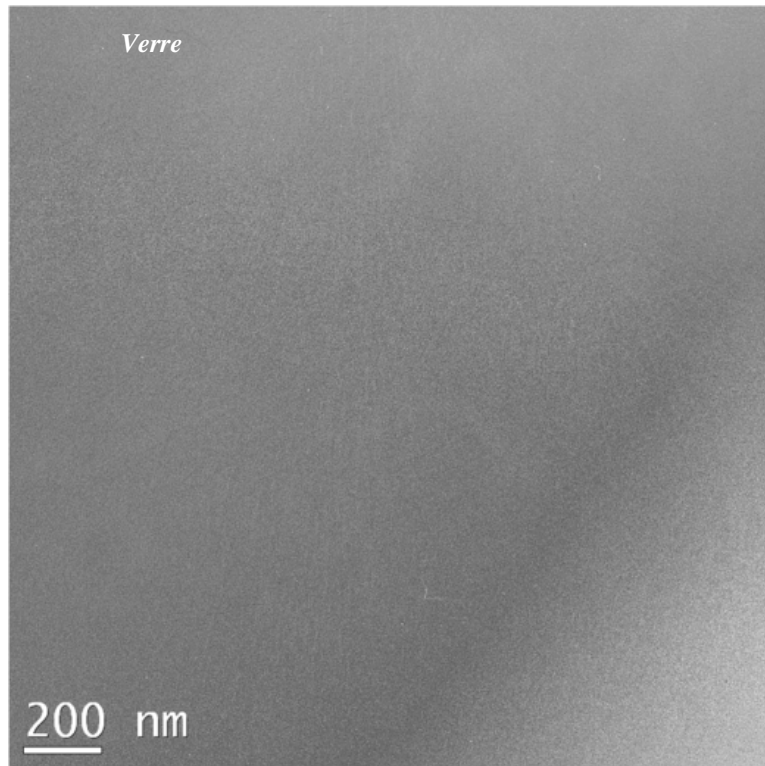


T. Berthier et al. JNCS (2008)

- ➔ **Challenges à surmonter** lors de la cristallisation :
- 1) **Contrôle de la taille des cristaux**
 - 2) **Préservation de la transparence**

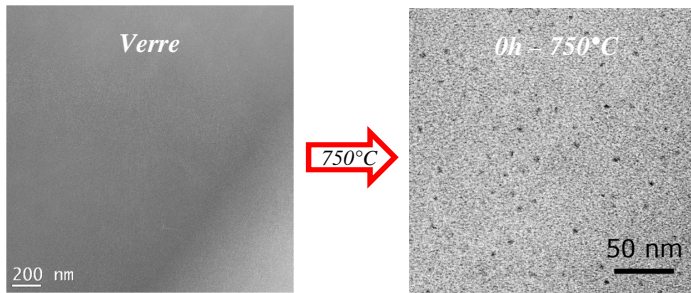
Agents Nucléants (TiO_2 / ZrO_2)

Système LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)



Agents Nucléants (TiO_2 / ZrO_2)

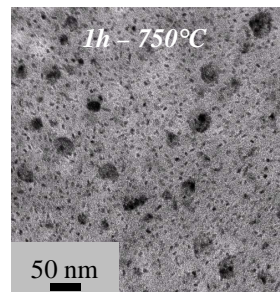
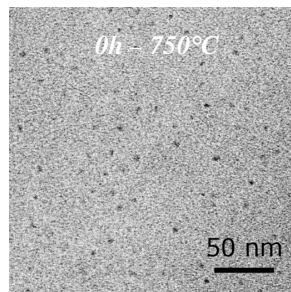
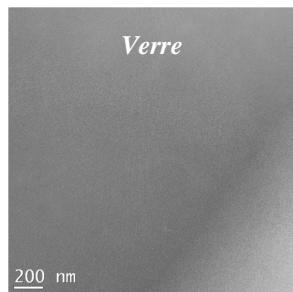
Système LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) - nucléation hétérogène



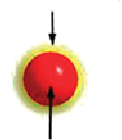
→ Forte nucléation

Agents Nucléants (TiO_2 / ZrO_2)

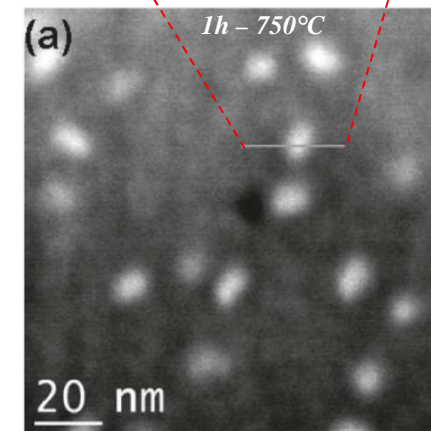
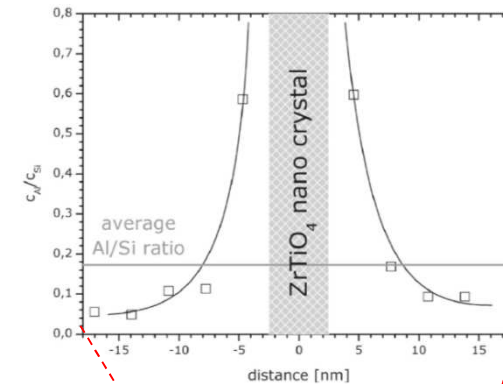
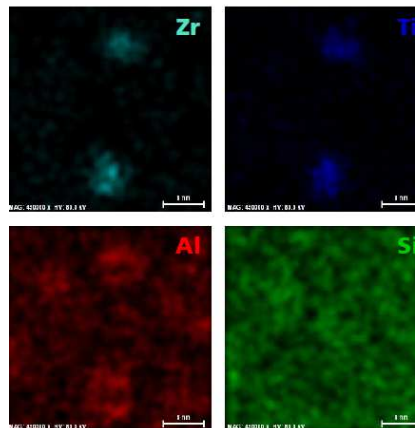
Système LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$)



Diffusion barrier (alumina-rich)



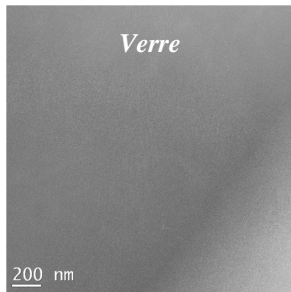
ZrTiO₄ Crystal



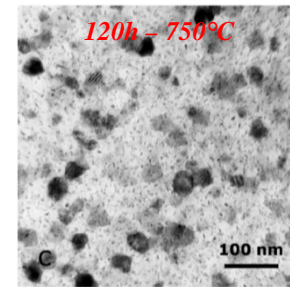
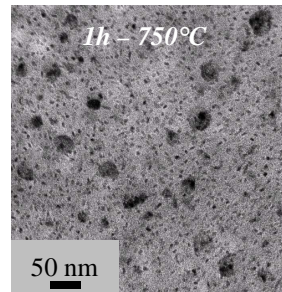
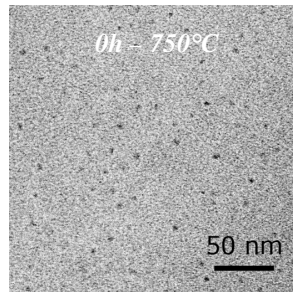
→ Forte nucléation / nano-cristallisation

Agents Nucléants (TiO_2 / ZrO_2)

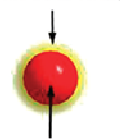
Système LAS ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$)



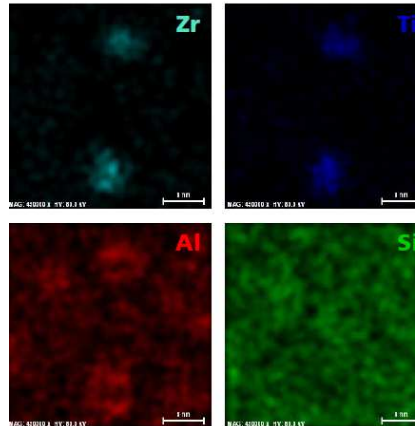
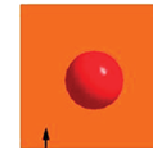
750°C



Diffusion barrier (alumina-rich)



Nucleation



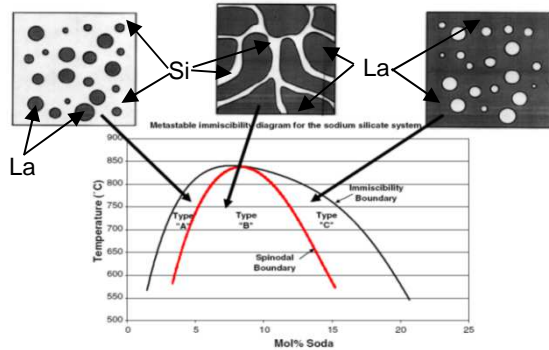
Matériaux à bas CTE (β -spodumène)

fine **membrane** séparant les cristaux
membrane = verre (10%)

→ Forte nucléation / nano-cristallisation / transparence

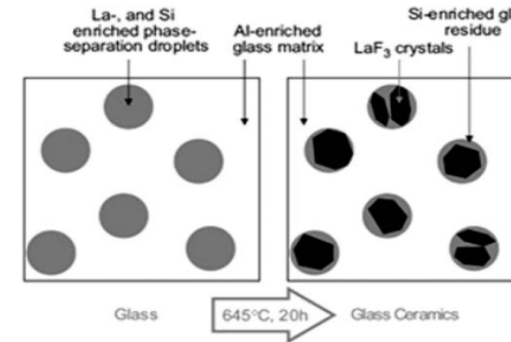
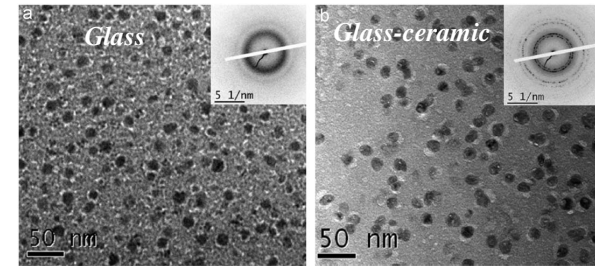
L'ajout de fluorures à un verre d'oxydes peut engendrer une *séparation de phases* et ainsi permettre une *cristallisation maîtrisée du verre*.

Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LaF}_3$



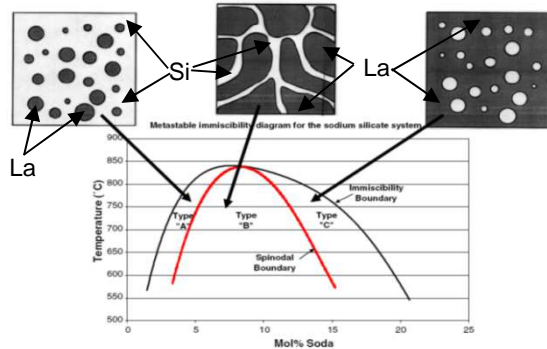
- ✓ Séparation de phases dans le verre parent
- ✓ Ségrégation des dopants (RE) dans les nanocristaux fluorés

➔ **Limitation de la taille des cristaux (~10-30nm)**



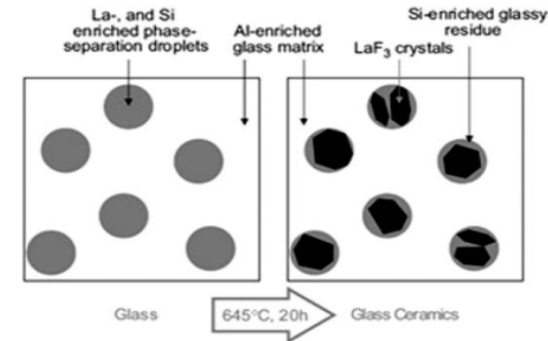
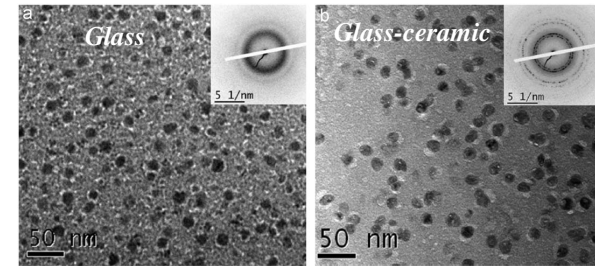
L'ajout de fluorures à un verre d'oxydes peut engendrer une **séparation de phases** et ainsi permettre une **crystallisation maîtrisée du verre**.

Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LaF}_3$



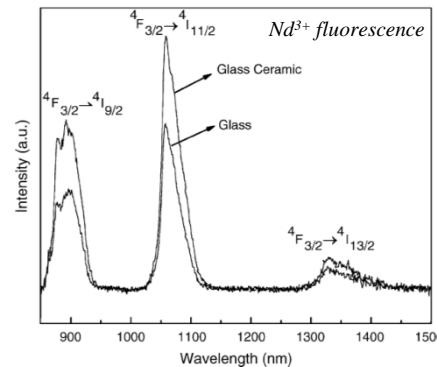
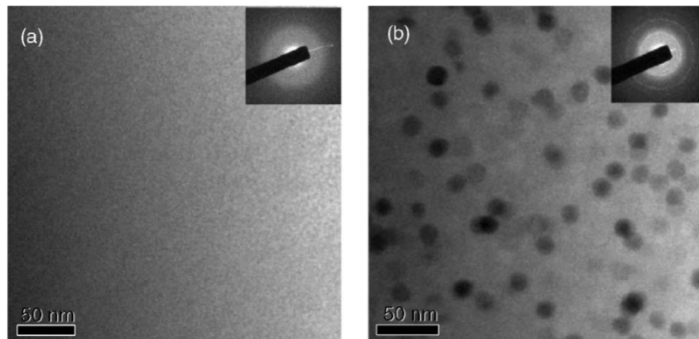
✓ **Séparation de phases** dans le verre parent

✓ **Ségrégation des dopants (RE)** dans les nanocristaux fluorés



➔ **Limitation de la taille des cristaux (~10-30nm)**

Système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$



✓ Verre parent **“non démixé”**

✓ Cristaux de CaF_2 (~15nm)

✓ **Luminescence exacerbée**

D. Chen et al.

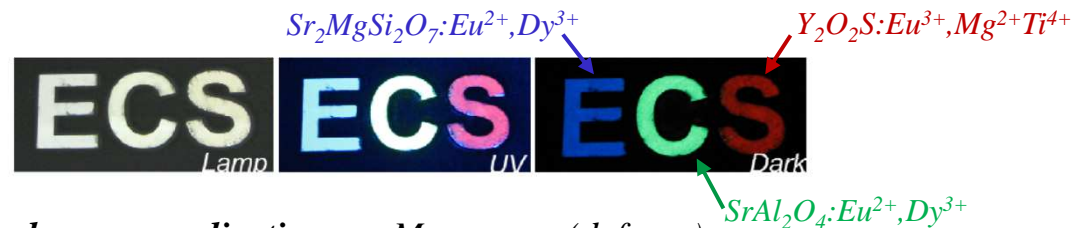
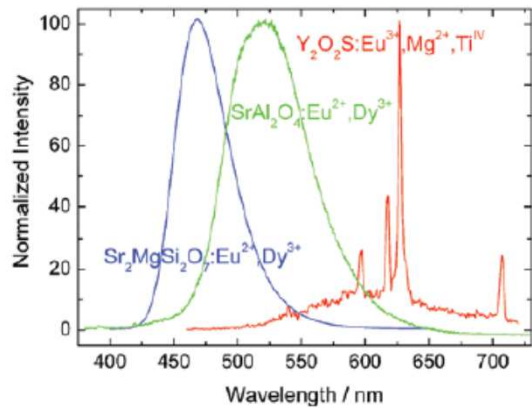
Mat. Sc. Eng. B (2005)

B.R. Wheaton et al. JNCS (2007)

A. De Pablos et al. Inter. Mater. Reviews (2012)

S. Bhattacharyya et al. JNCS (2009)

Différentes compositions phosphorescentes

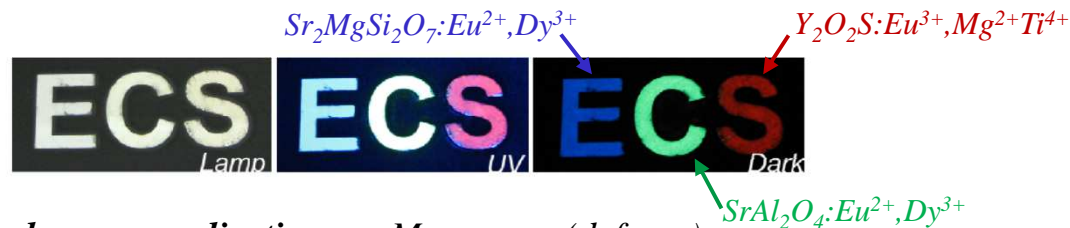
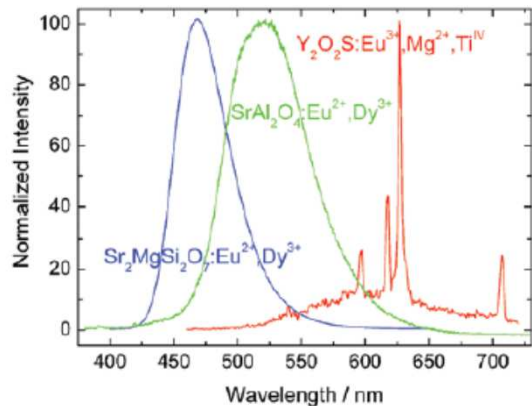


- Nombreuses applications :**
- Marqueurs (defense)
 - Vision nocturne
 - Imagerie biomédicale...

Sulfures : chimiquement et thermiquement **instables** → Forte demande d'**émetteurs rouges** et **stables**

J. Hölsä, Electrochemical Society Interface (2009)

Différentes compositions phosphorescentes

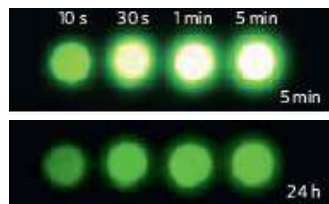


- Nombreuses applications :**
- Marqueurs (defense)
 - Vision nocturne
 - Imagerie biomédicale...

Sulfures : chimiquement et thermiquement **instables** → Forte **demande** d'émetteurs rouges et stables

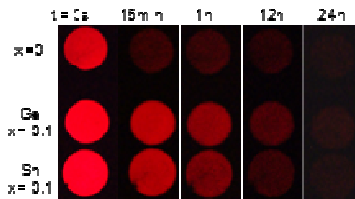
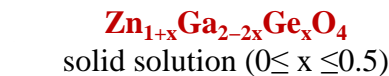
J. Hölsä, Electrochemical Society Interface (2009)

ZnGa₂O₄:Cr³⁺ candidat potentiel MAIS nécessité d'améliorer la durée de phosphorescence

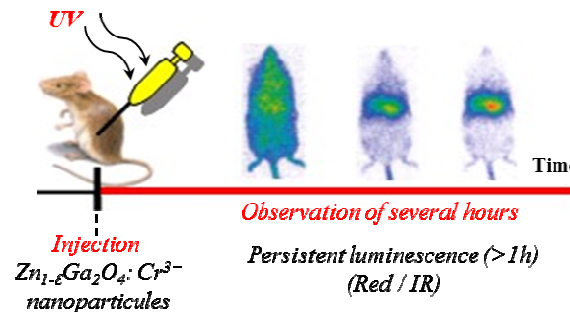
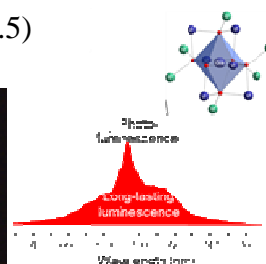


Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀:Cr³⁺
Superlong red afterglow (360h)

Z. Pan et al. Nature Materials (2012)



M. Allix et al. Chem. Mater. (2013)

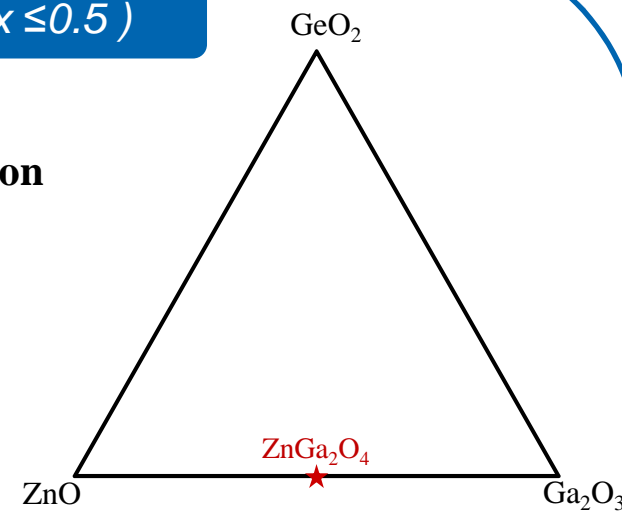


T. Maldiney, Nature Materials 2014

→ Recherche de **vitrocéramiques transparentes** et présentant de la **luminescence persistante**

Solution solide $Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

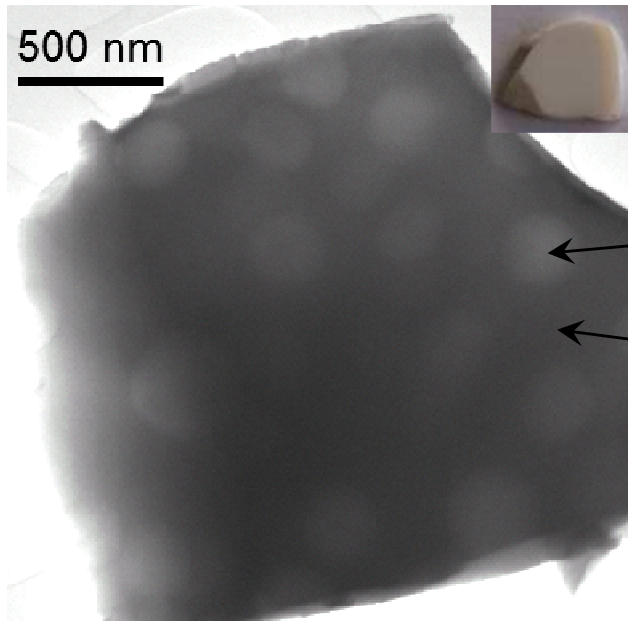
✓ $x = 0 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow 50ZnO-50Ga_2O_3 \rightarrow$ Pas de vitrification



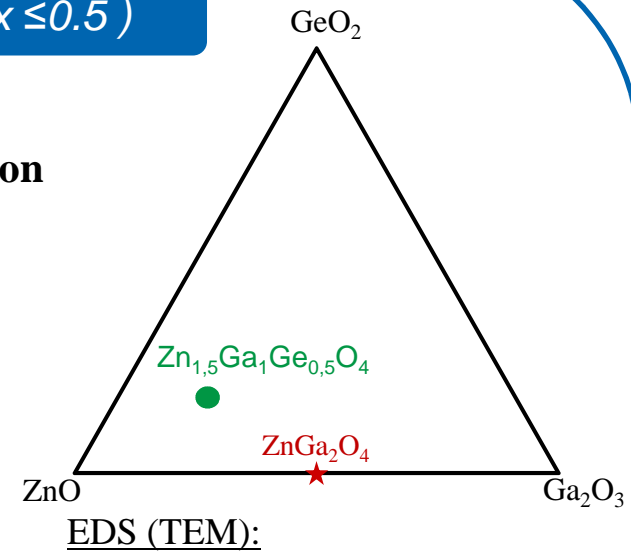
Solution solide $Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

✓ $x = 0 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow 50ZnO-50Ga_2O_3 \rightarrow$ Pas de vitrification

✓ $x = 0,5 \rightarrow Zn_{1,5}Ga_1Ge_{0,5}O_4 \rightarrow 60ZnO-20Ga_2O_3-20GeO_2$



Matériau opaque et démixé



GeO₂ (nodules clairs)

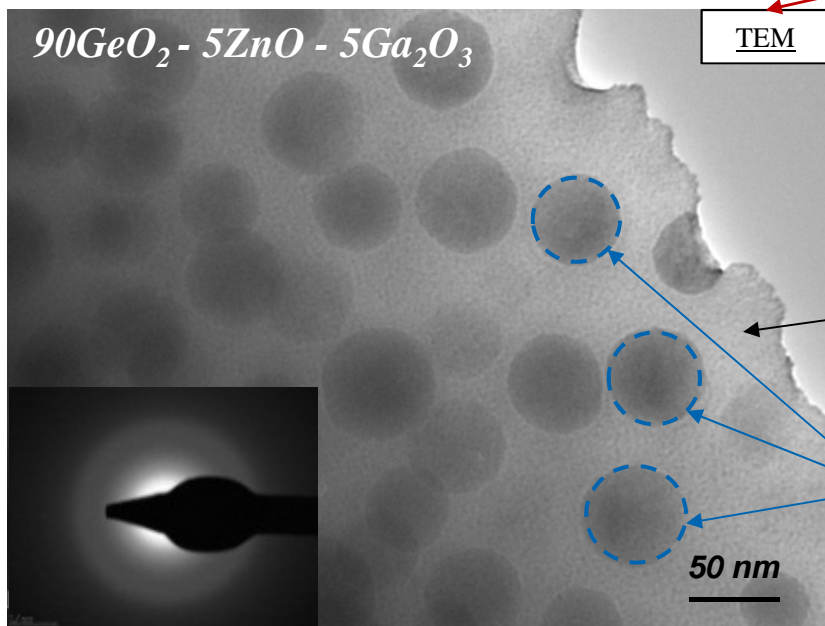
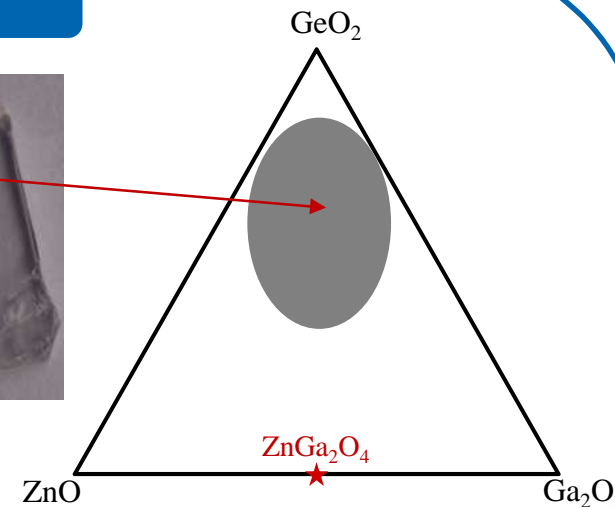
Oxydes de Zn, Ga, Ge

(Matrice sombre)

→ Modification de la composition pour faciliter la vitrification.

Synthèse du verre

- ✓ Four (1300-1400°C)
- ✓ Creuset en platine
- ✓ Fusion / Trempe classique



Matrice enrichie en Ge

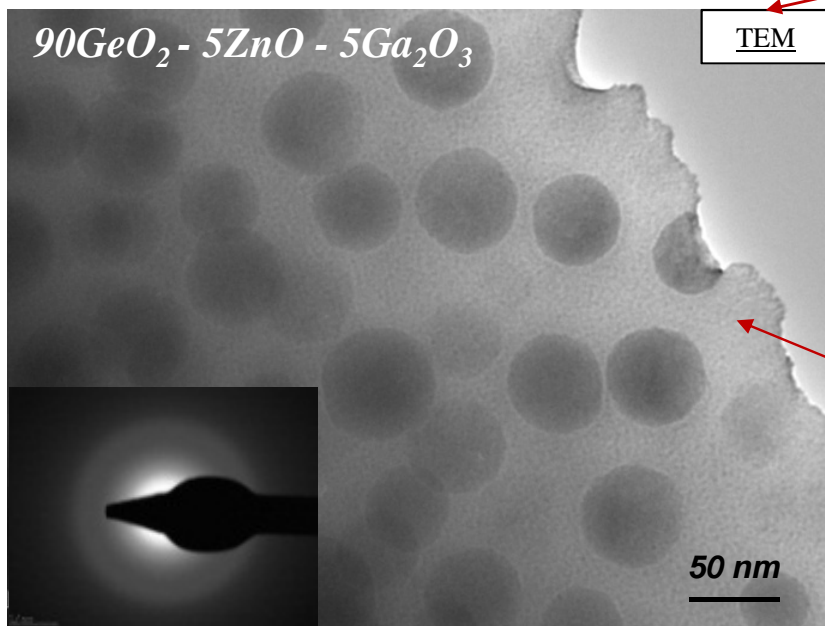
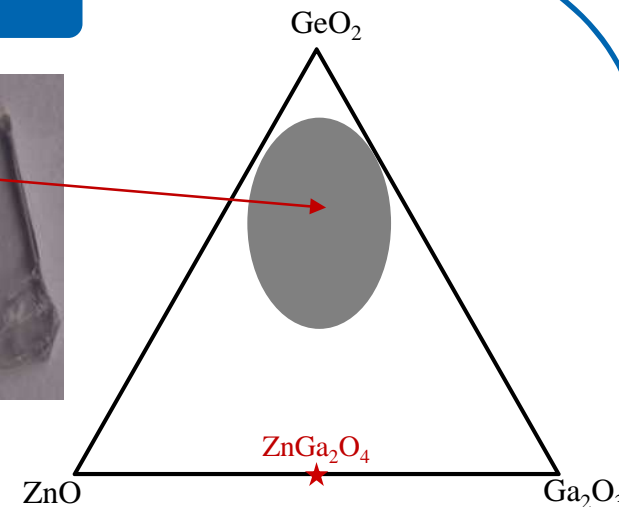
Nodules enrichis en Zn et Ga

Séparation de phases de type "Nucléation-croissance"

➔ Séparation de phases nanométrique dans le verre parent

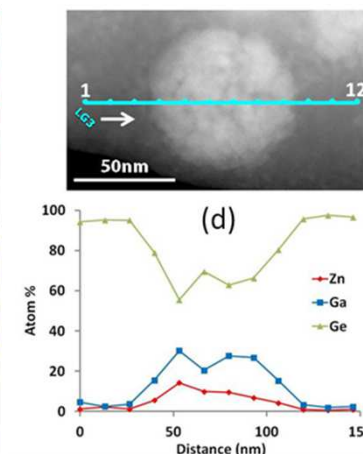
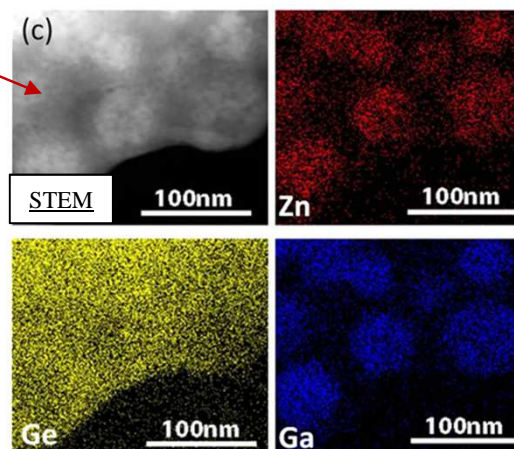
Synthèse du verre

- ✓ Four (1300-1400°C)
- ✓ Creuset en platine
- ✓ Fusion / Trempe classique



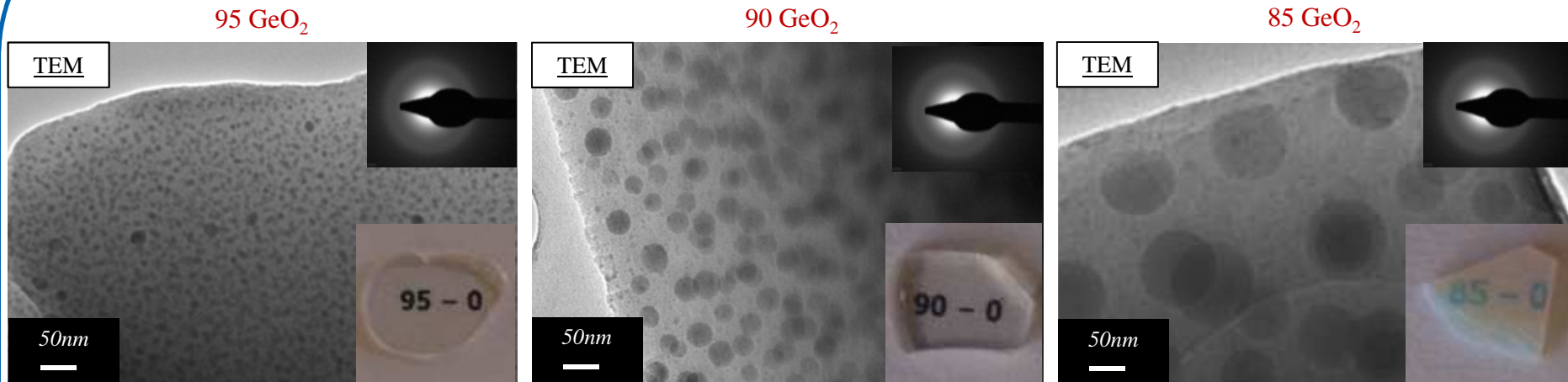
Séparation de phases de type "Nucléation-croissance"

High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF) – Rouen
Z-contrast ($d_{ZnGa_2O_4} = 6.2g.cm^{-3}$ and $d_{GeO_2} = 4.2g.cm^{-3}$)

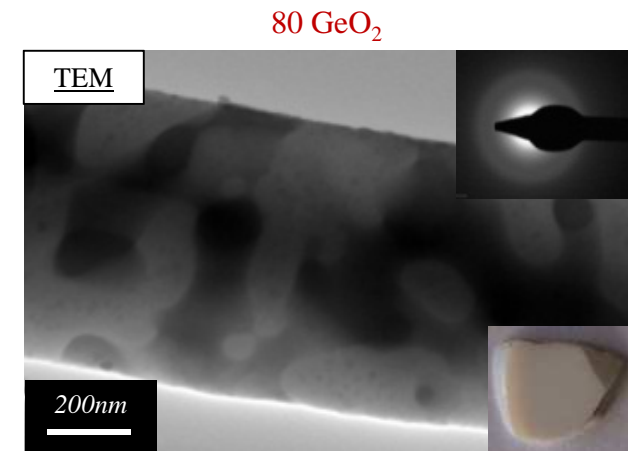
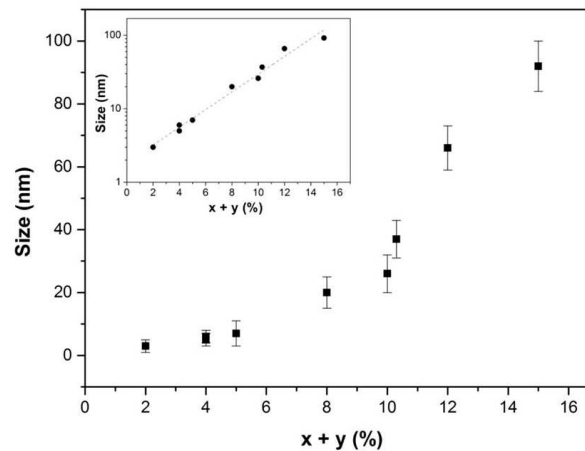


➔ Séparation de phases nanométrique dans le verre parent

Système vitreux ZnO - Ga₂O₃ - GeO₂



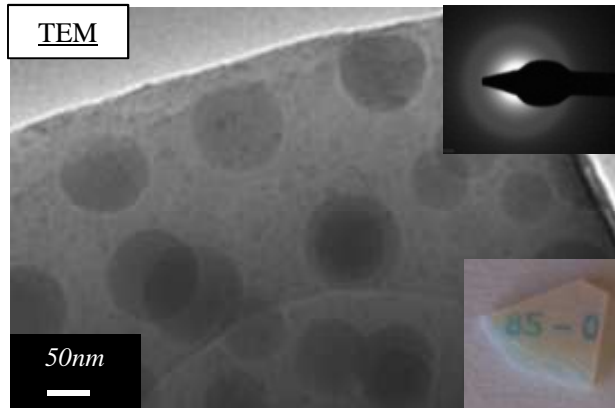
- ✓ **Nodules sphériques** et sombres (98-85% GeO₂)
- ✓ Distribution **homogène**
- ✓ Evolution de la transparence
- ✓ Taille des nodules augmente avec ZnO et Ga₂O₃



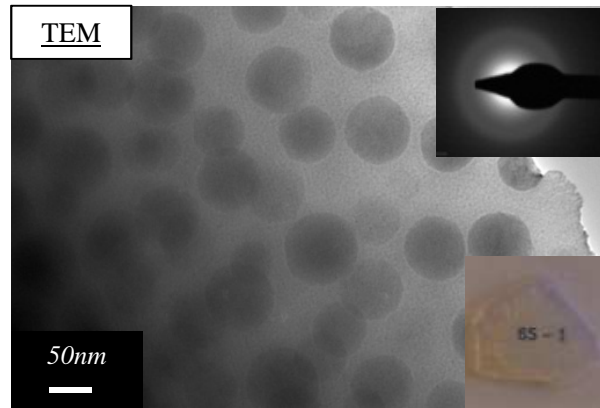
→ Forte dépendance en taille liée à la composition : contrôle de la démixtion

Système vitreux $GeO_2 - Na_2O - ZnO - Ga_2O_3$

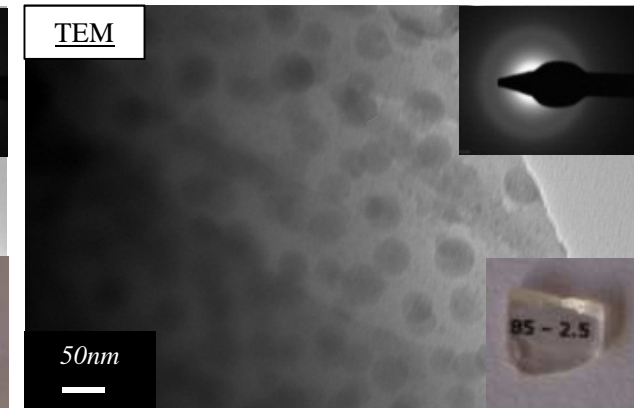
85 GeO_2 - 0 Na_2O



85 GeO_2 - 1 Na_2O

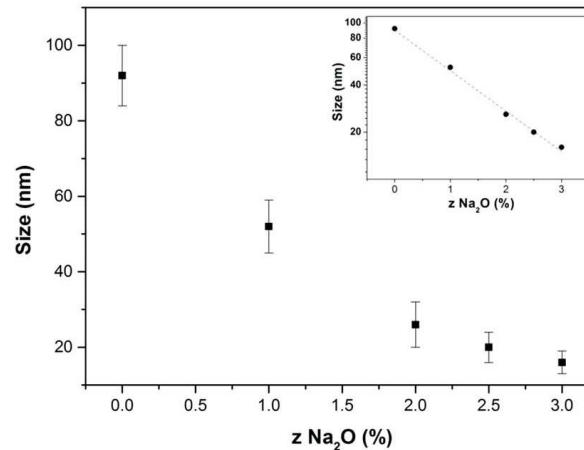


85 GeO_2 - 2.5 Na_2O

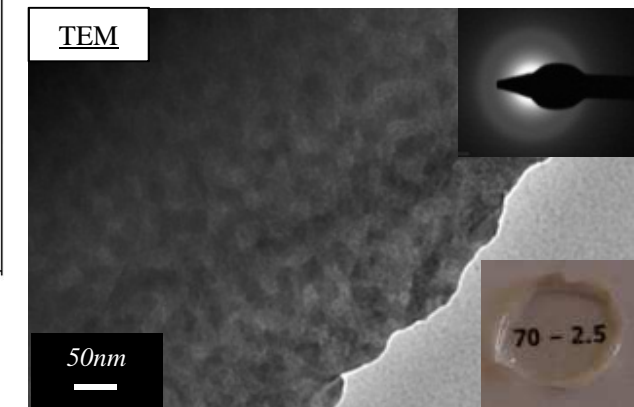


Addition de Na_2O :

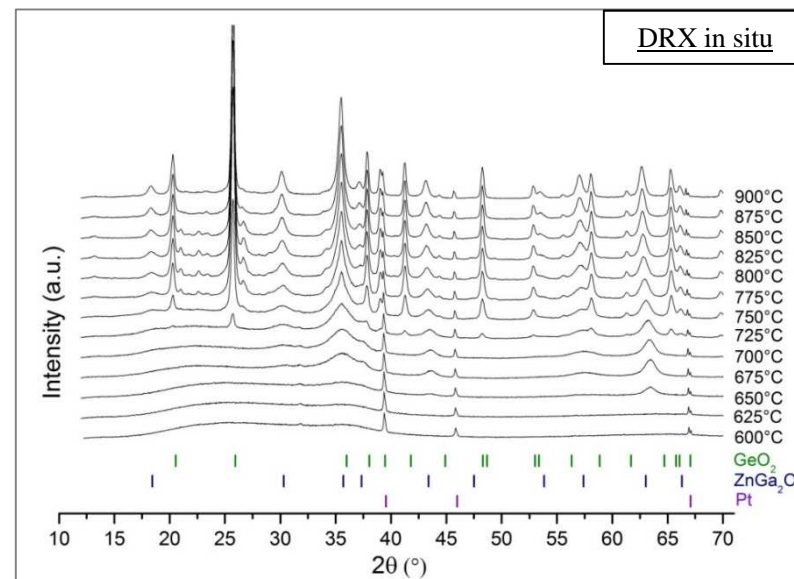
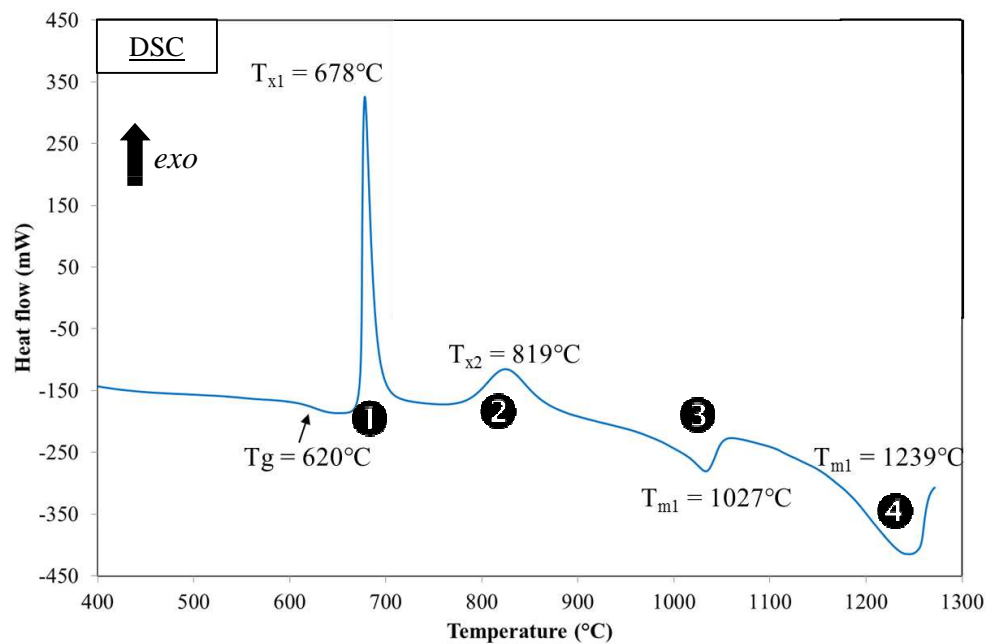
- ✓ Diminution de la taille des nodules
- ✓ Amélioration de la transparence
- ✓ Elargissement du domaine de compositions (98-70% GeO_2)



70 GeO_2 - 2.5 Na_2O

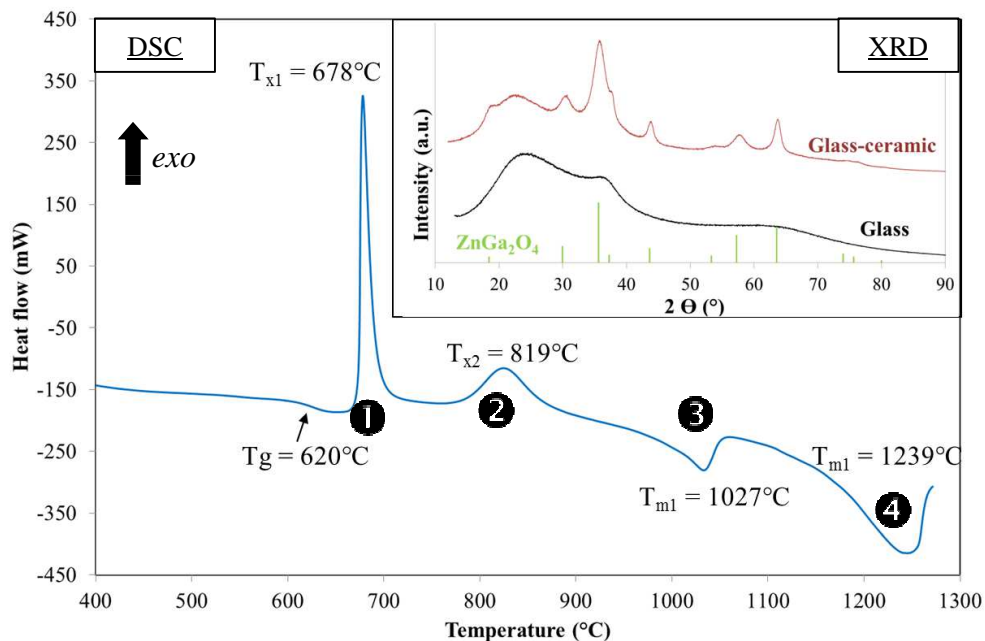


➔ Contrôle de la démixtion via l'ajout de Na_2O



- ① Crystallization de ZnGa_2O_4
- ② Crystallization de la matrice vitreuse
- ③ Fusion de la matrice (GeO_2)
- ④ Fusion de tout le matériau

80GeO₂ - 2.5Na₂O - 10ZnO - 10Ga₂O₃



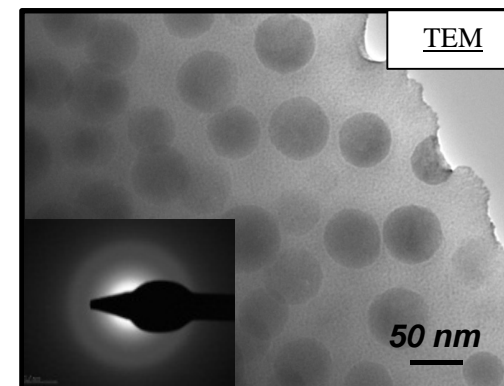
- ① Crystallization de ZnGa₂O₄
- ② Crystallization de la matrice vitreuse
- ③ Fusion de la matrice (GeO₂)
- ④ Fusion de tout le matériau

✓ Nanocristaux de ZnGa₂O₄

✓ Un **unique** traitement thermique pour cristalliser exclusivement le **spinelle**

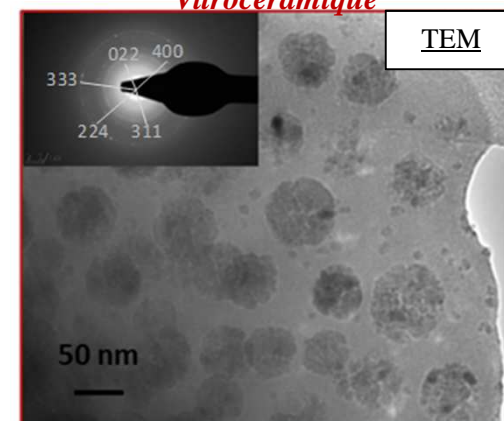
➔ Taille des cristaux **limitée** et **contrôlée** par la taille de la **séparation de phases**

Verre

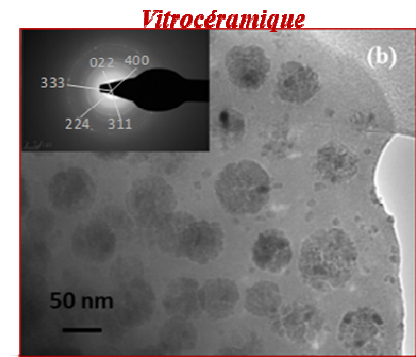
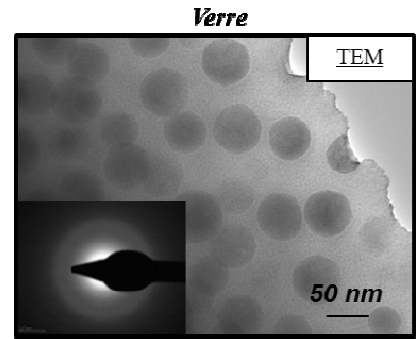
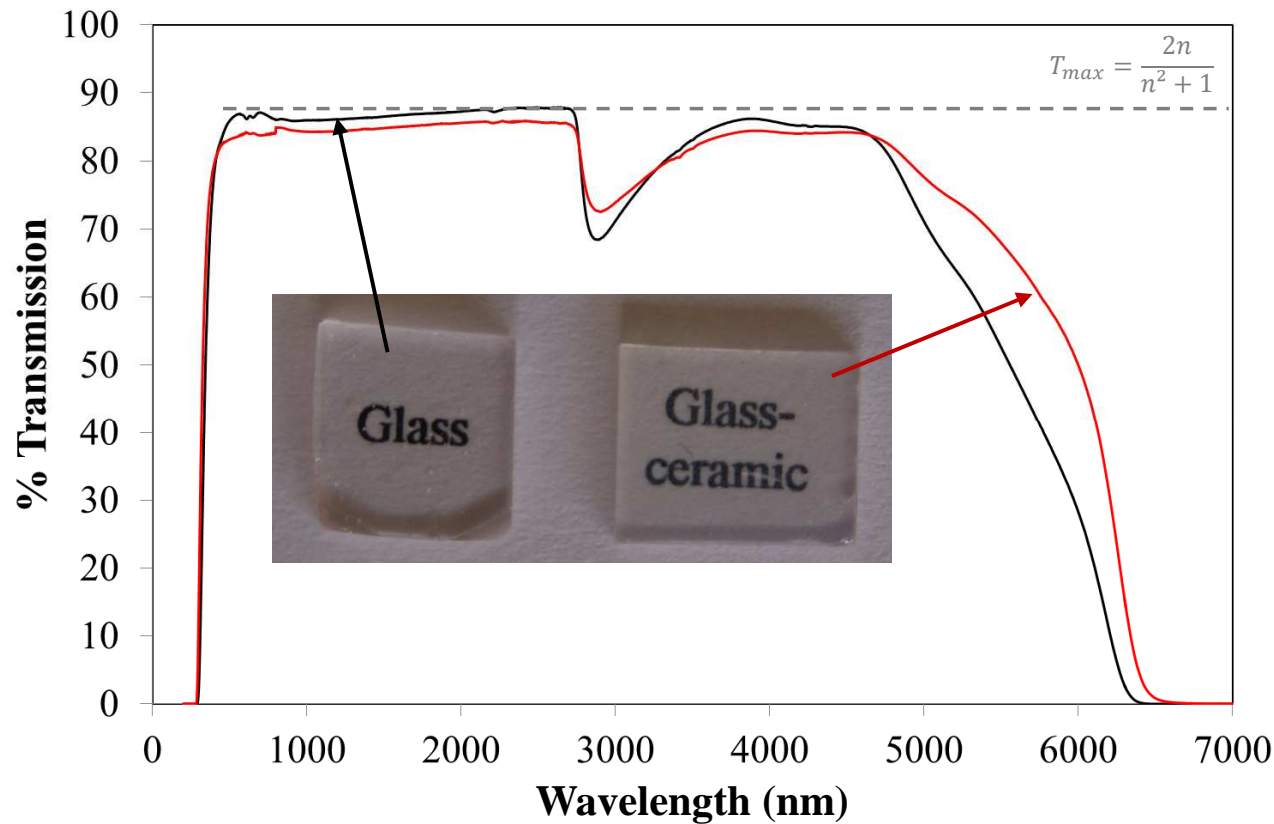


675°C - 6h

Vitrocéramique



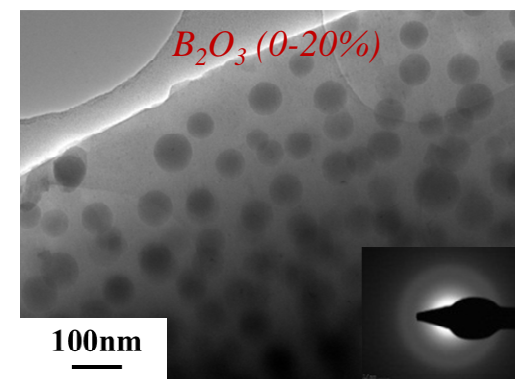
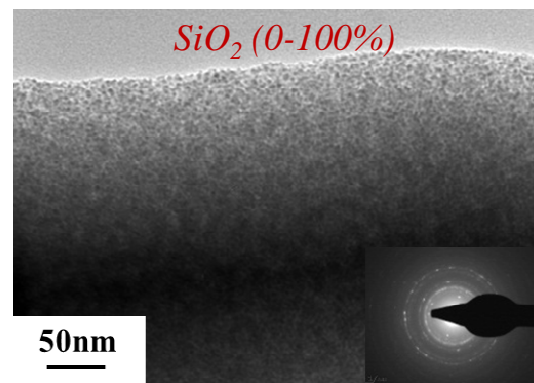
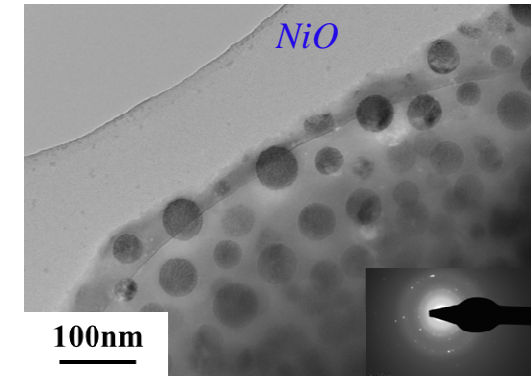
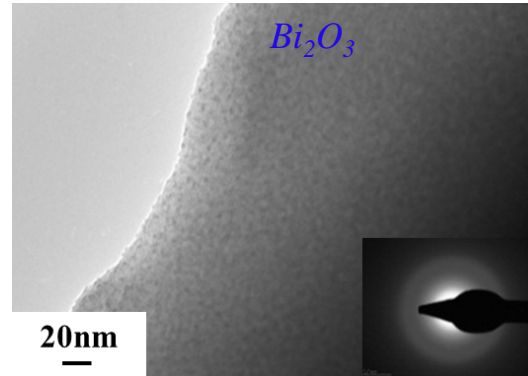
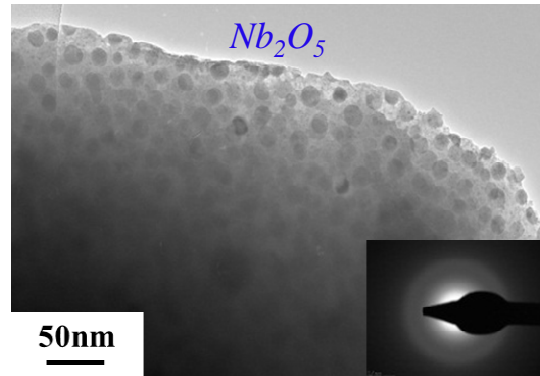
Transmission optique



- ✓ Haute transparence
- ✓ Du visible jusque dans l'infrarouge (0.4-5µm)
- ✓ Possibilité de concurrencer certains matériaux fluorés

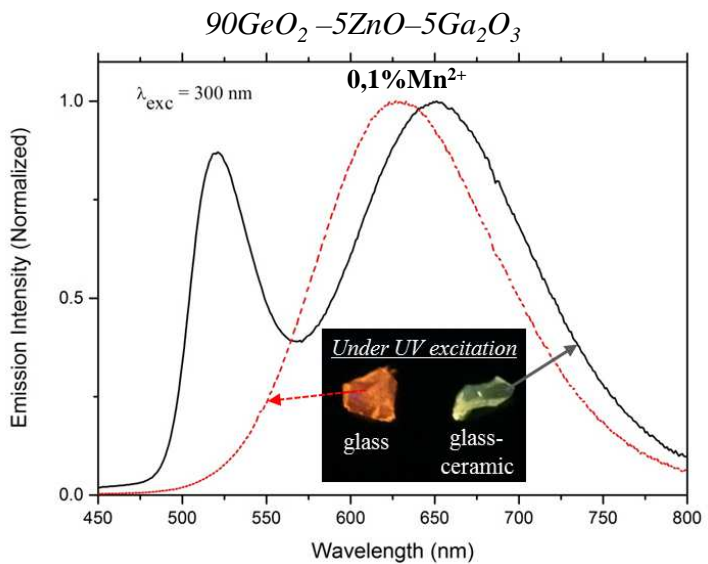
→ Conservation de la transparence durant la cristallisation

Substitutions dans le système vitreux GeO_2 - Na_2O - ZnO - Ga_2O_3



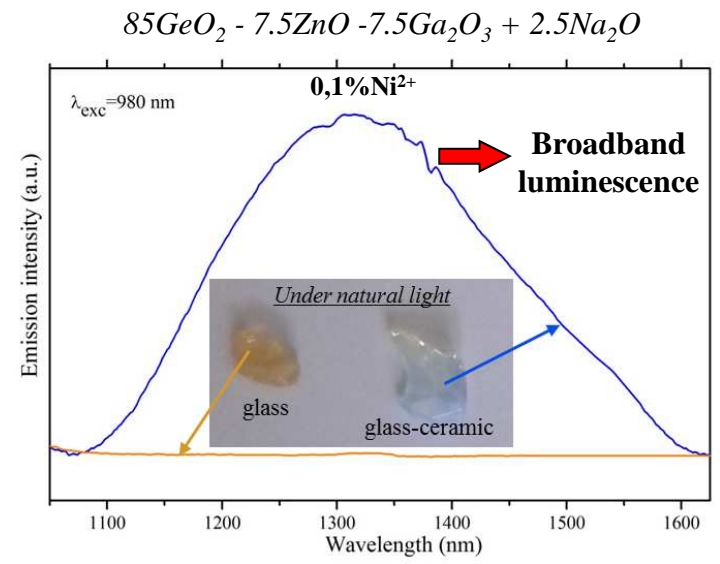
➔ De nombreuses compositions de verres nanostructurés et transparents peuvent être élaborées

Visible emission : Mn^{2+}



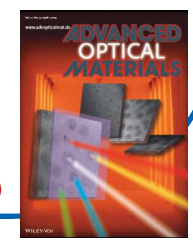
Transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$: - Rouge : Mn^{2+} (octa) - Vert : Mn^{2+} (tetra)

Infrared emission : Ni^{2+}

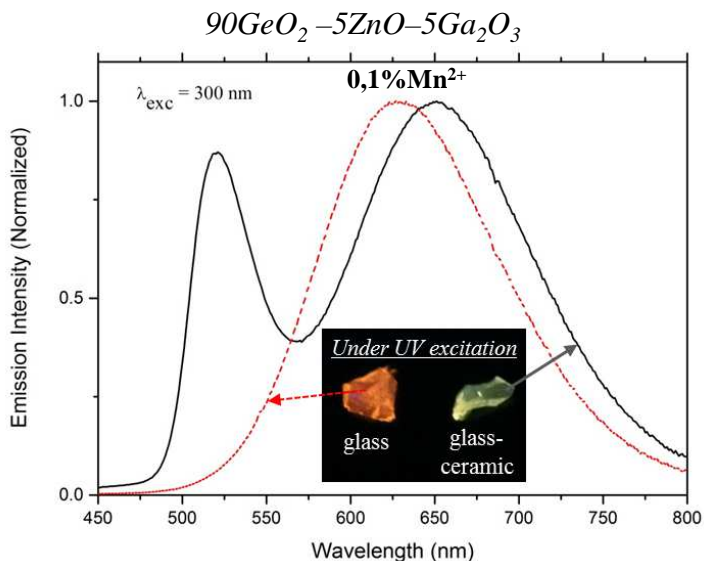


Transition ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$: Ni^{2+} (octa)

➔ Propriétés et applications optiques modulables (imagerie médicale, amplificateur optiques)

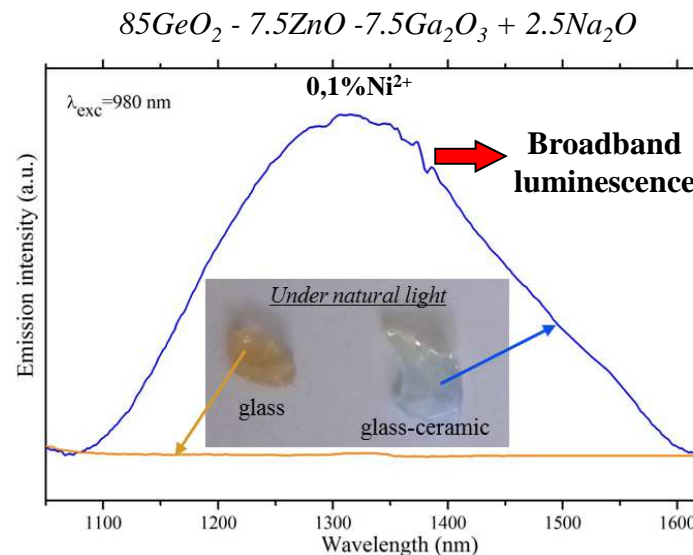


Visible emission : Mn²⁺



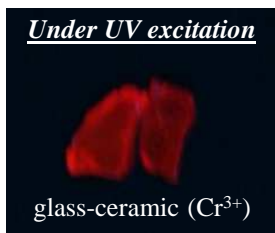
Transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$: - Rouge : Mn²⁺ (octa) - Vert : Mn²⁺ (tetra)

Infrared emission : Ni²⁺



Transition ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$: Ni²⁺ (octa)

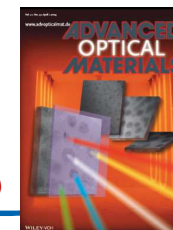
➔ Propriétés et applications optiques modulables (imagerie médicale, amplificateur optiques)

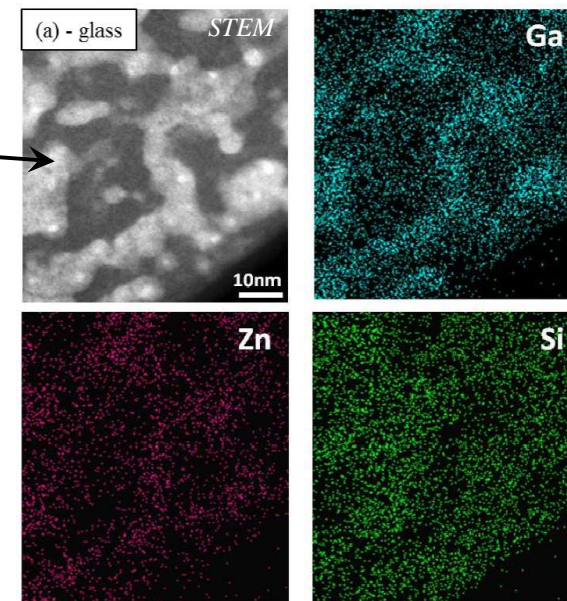
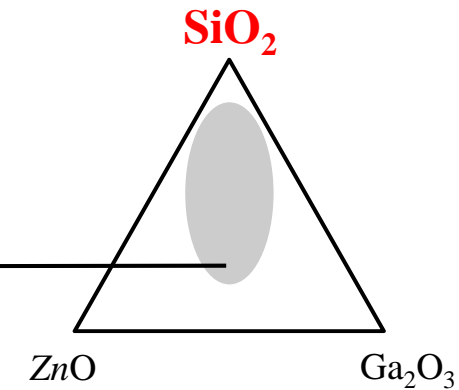
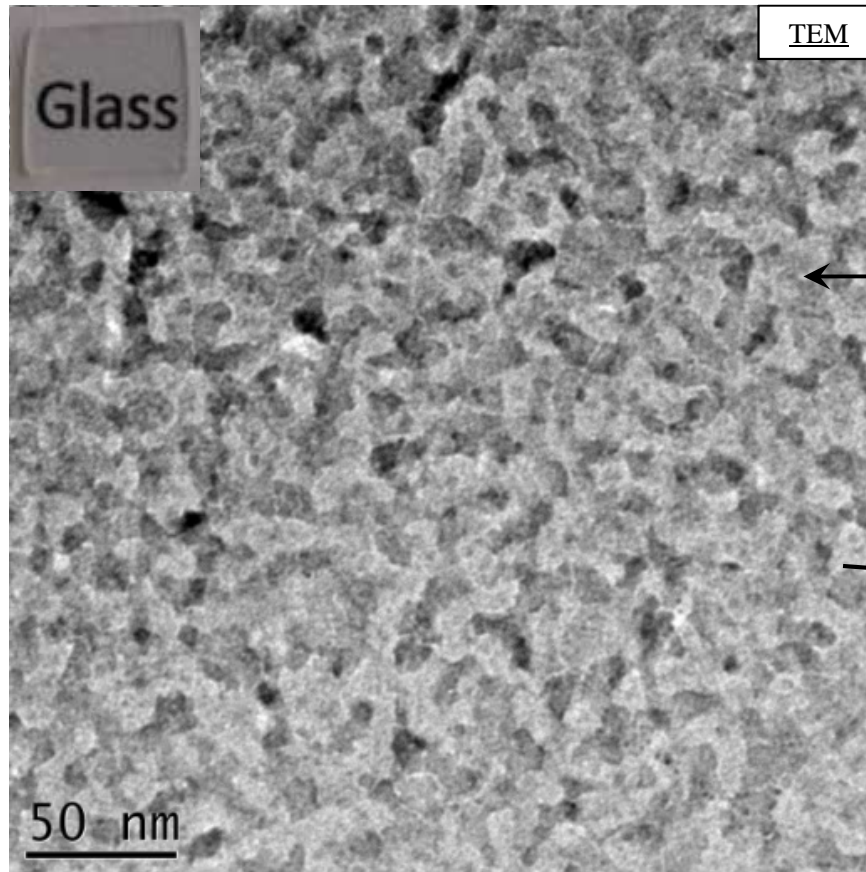


Luminescence persistante uniquement observée dans les vitrocéramiques opaques!

➔ Nécessité de faire une cristallisation à plus haute T° (haute cristallinité requise)

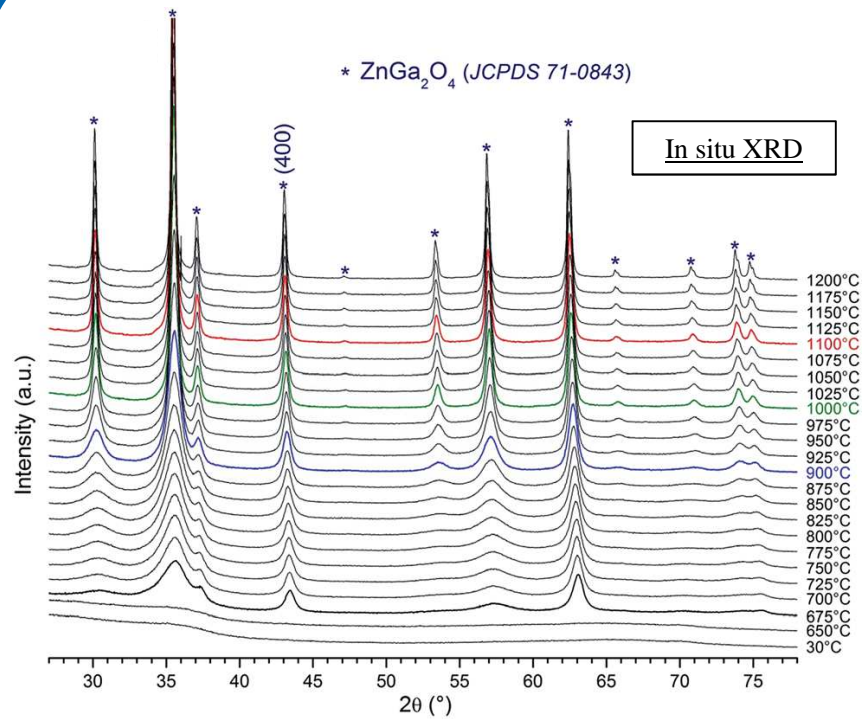
S. Chenu et al. Adv. Opt. Mater. (2014)





✓ Verre transparent et nanostructuré

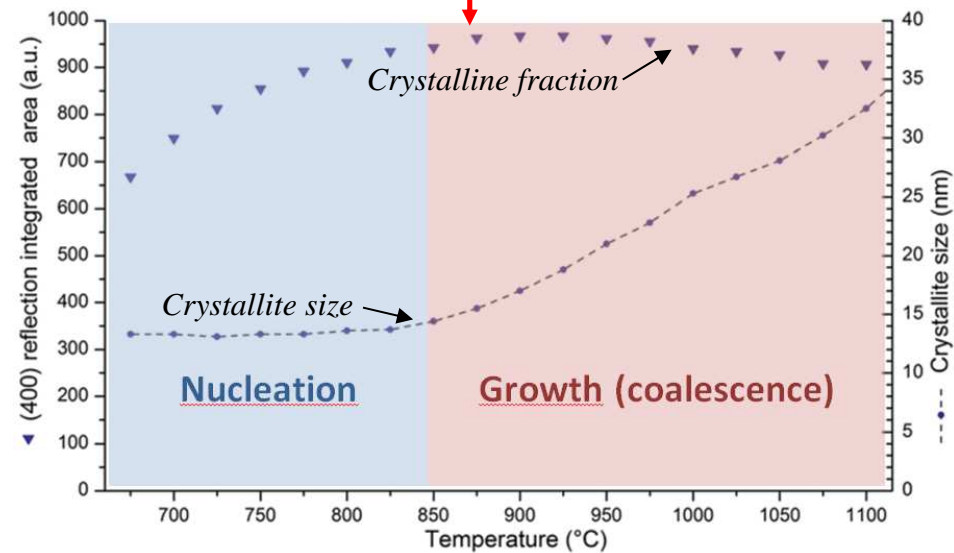
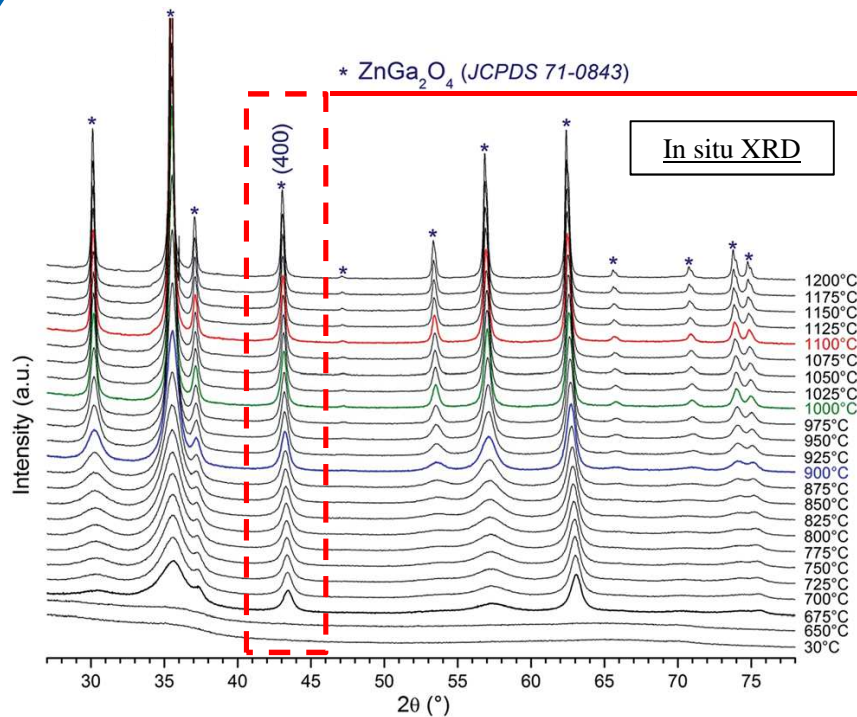
➔ Séparation de phases de **taille nanométrique** et de type **spinodale**.



✓ Cristallisation exclusive de ZnGa_2O_4

✓ Pas de cristallisation de la matrice

55SiO₂ - 5Na₂O - 17ZnO - 23Ga₂O₃



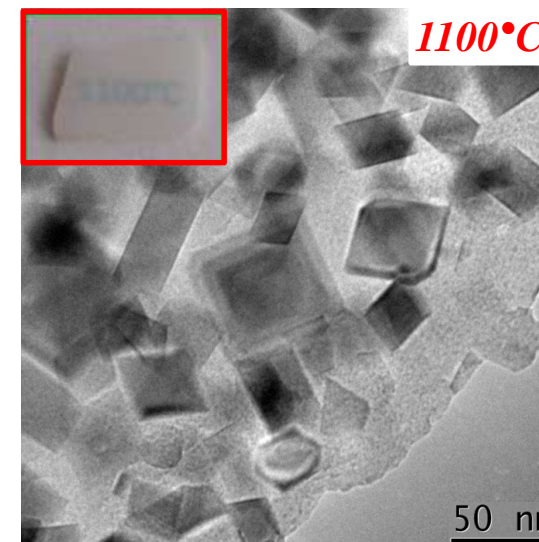
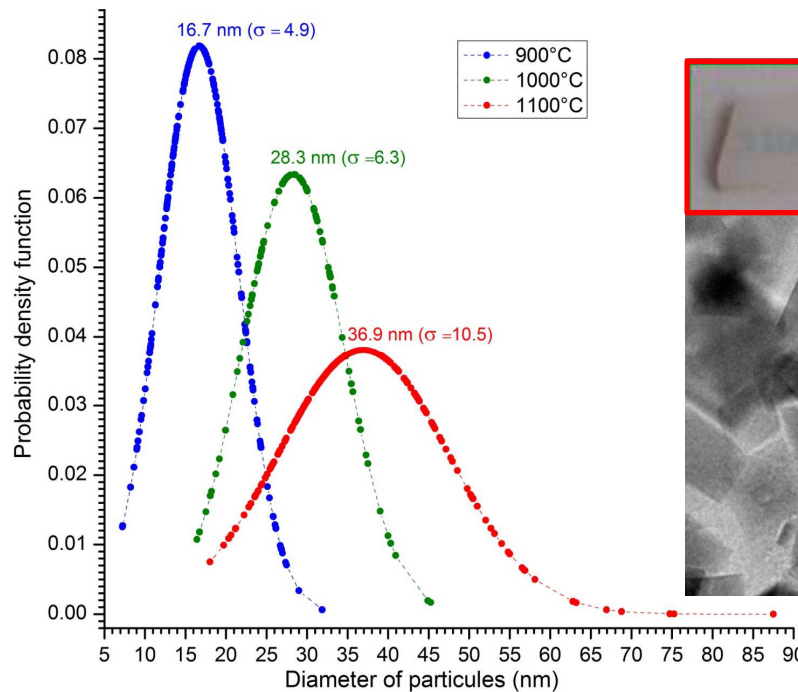
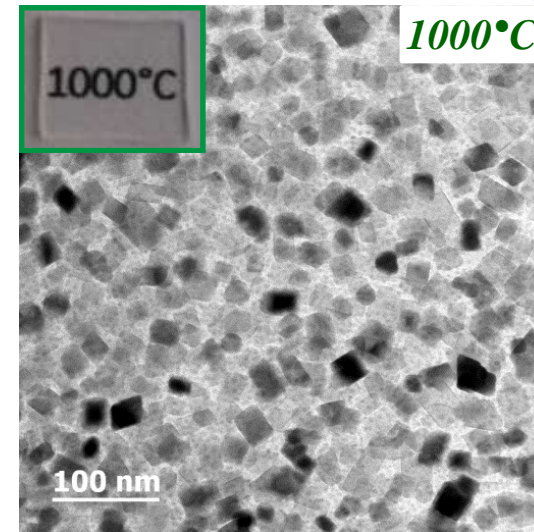
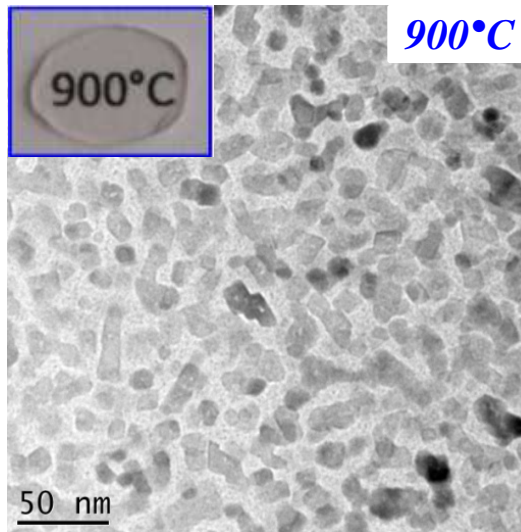
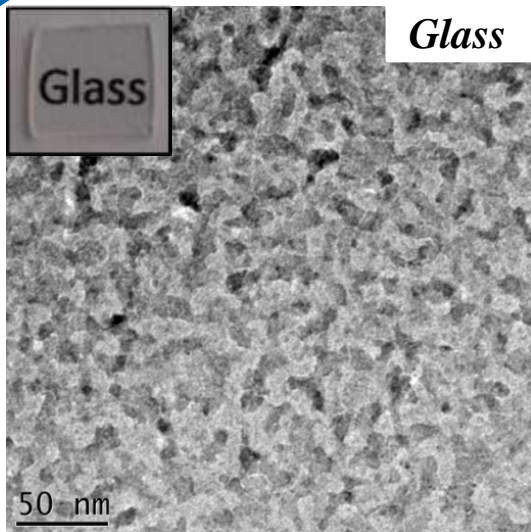
✓ Cristallisation exclusive de ZnGa₂O₄

✓ Pas de cristallisation de la matrice

✓ Jusqu'à 850°C: forte nucléation

✓ Au delà de 850°C :
croissance des cristaux par effet de coalescence

➔ 50%wt de cristaux ZnGa₂O₄ à 850°C.

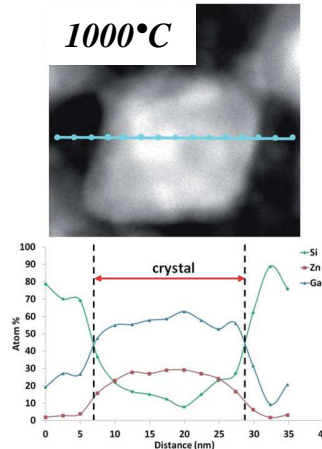
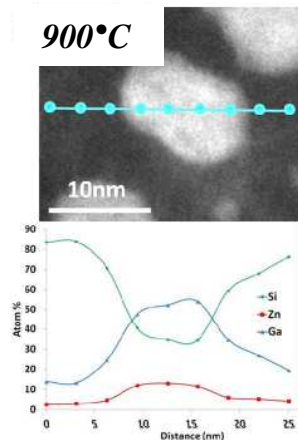
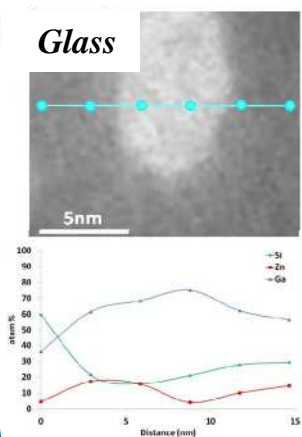
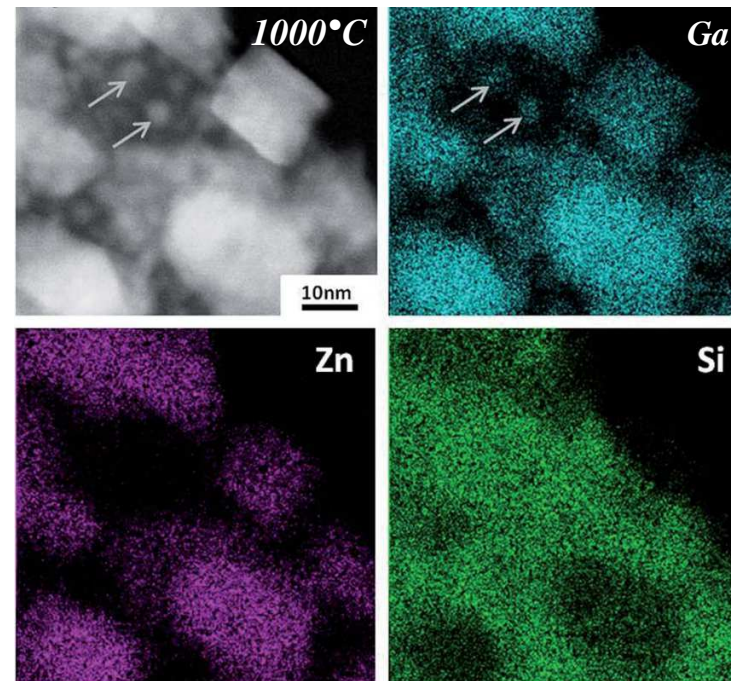
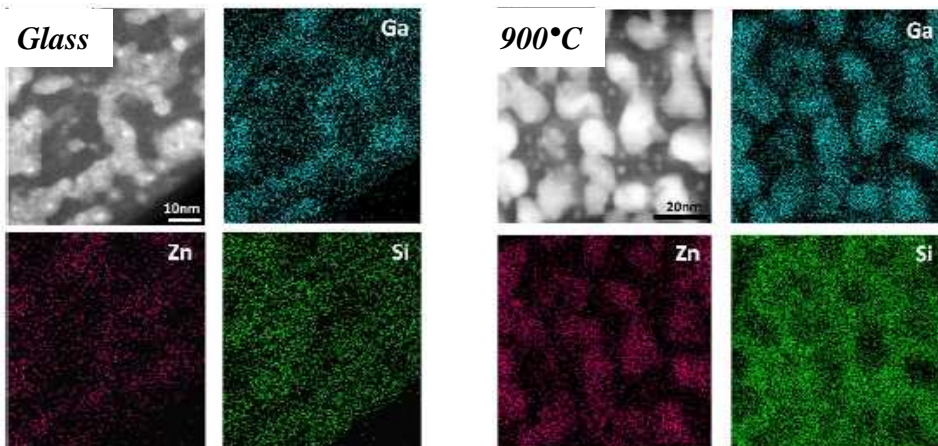


✓ Taille et formes des cristaux homogènes

✓ Croissance et coalescence

➔ **Contrôle de la taille des cristaux**

Analyses STEM-HAADF

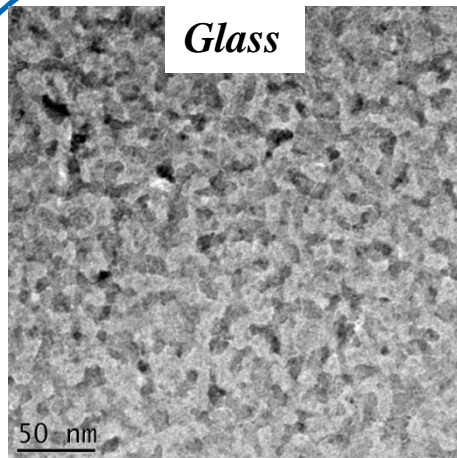


✓ Ratio Ga/Zn décroît de 4 à 2
→ Formation spinelle $ZnGa_2O_4$

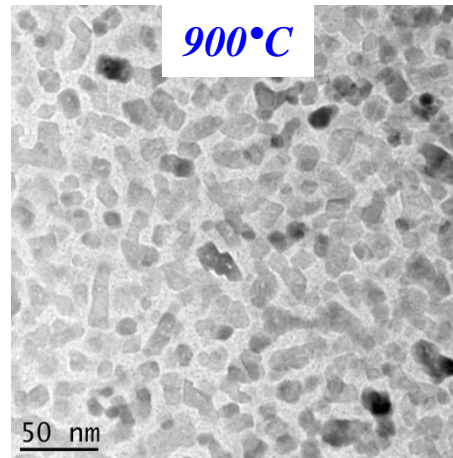
✓ Formation de nodules riches en Ga ($GaO-SiO_2$)

✓ Ratio Si/Zn décroît

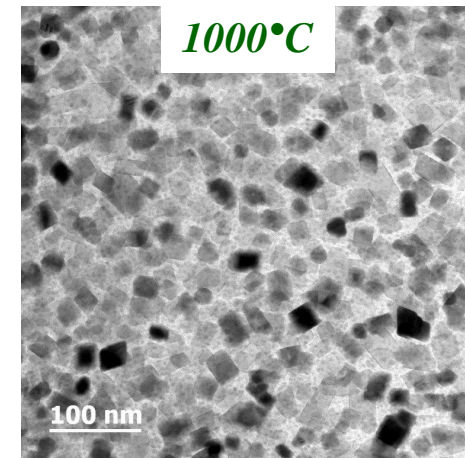
➔ Diffusion des oxydes de Ga et Si dans la matrice



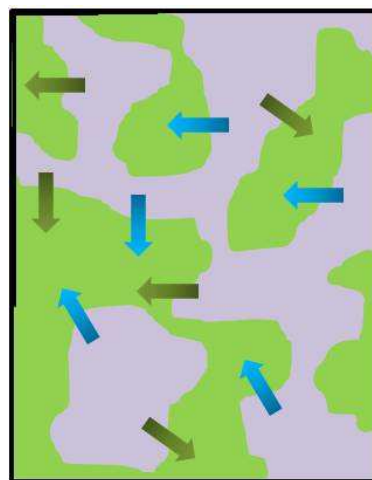
✓ $Zn/Ga \approx 4$



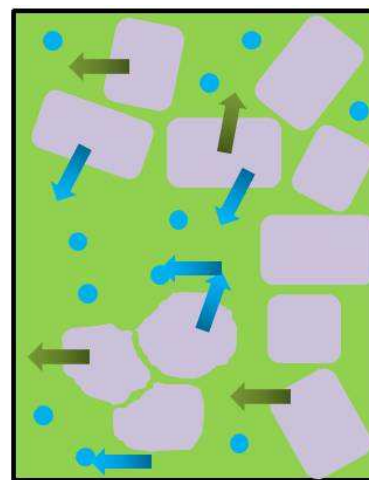
✓ $Zn/Ga \approx 3$ (pseudo-spinel)



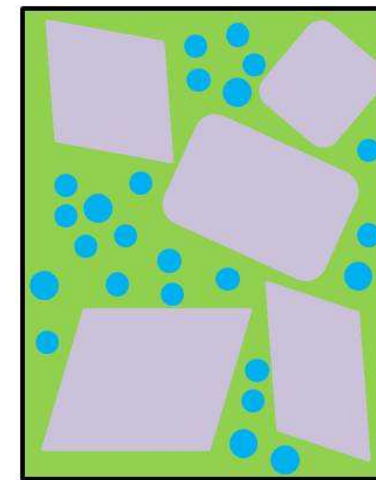
✓ $Zn/Ga \approx 2$ ($ZnGa_2O_4$)



Pseudo spinel
crystallisation
Ga₂O₃ - SiO₂
precipitation



Coalescence
Precipitation
and growth of
the precipitated
phase



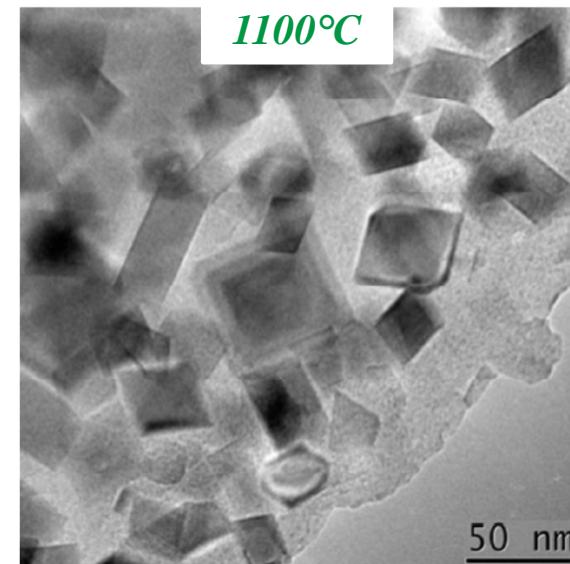
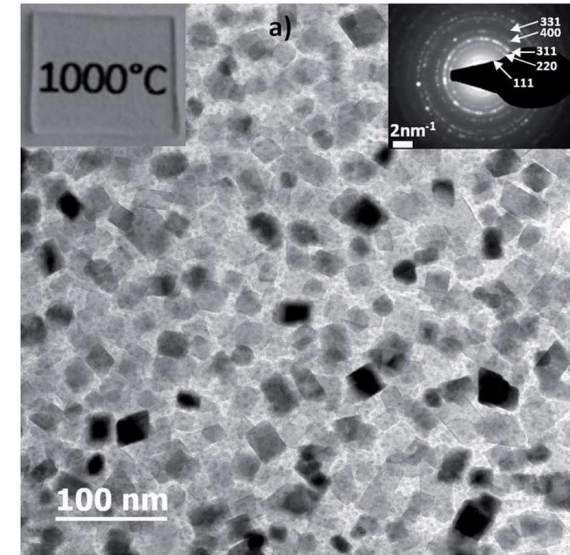
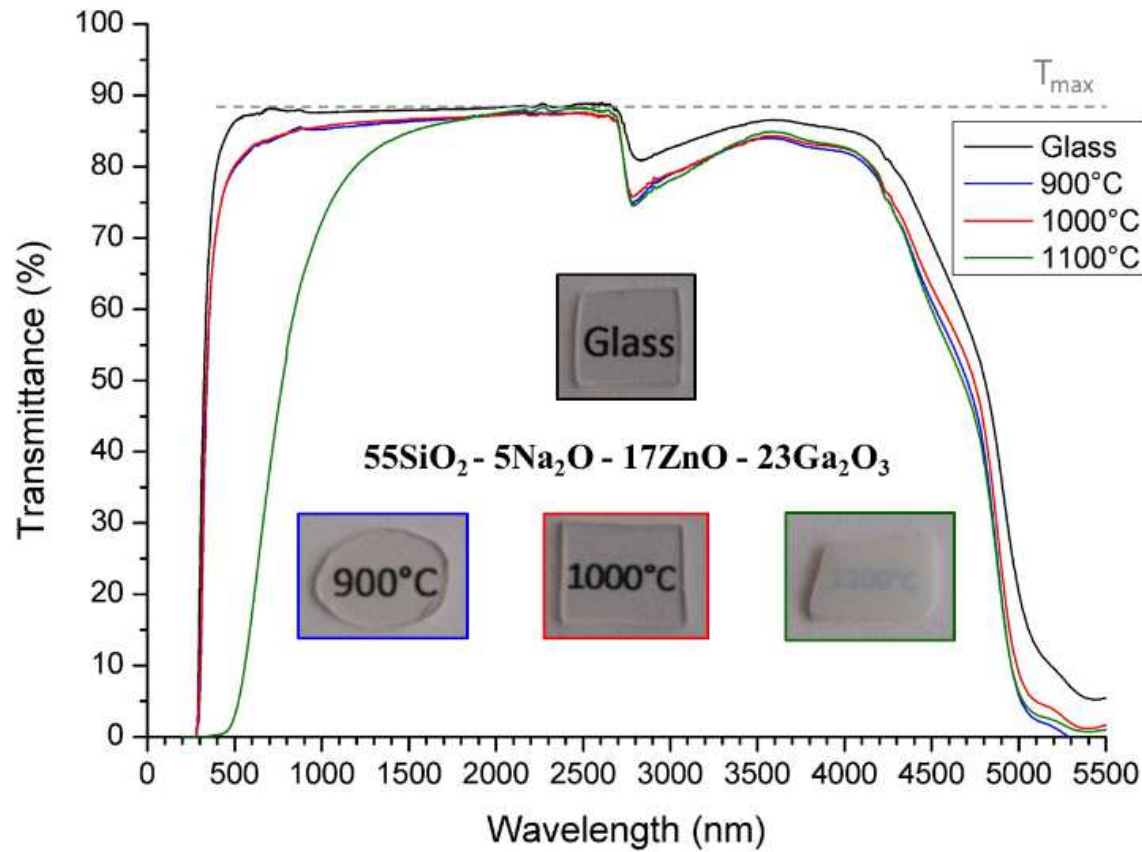
----- Diffusion continue des oxydes de Ga et Si dans la matrice ----->

✓ *Nucléation*

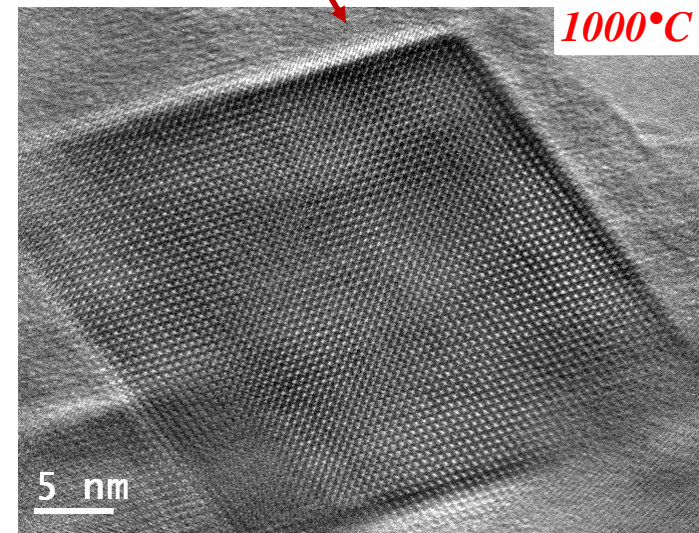
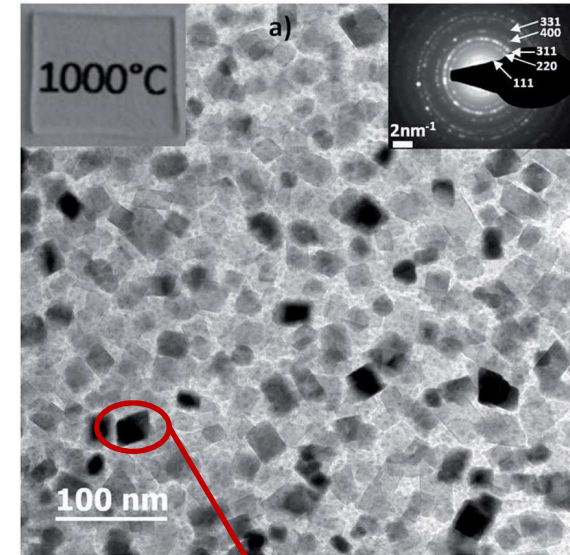
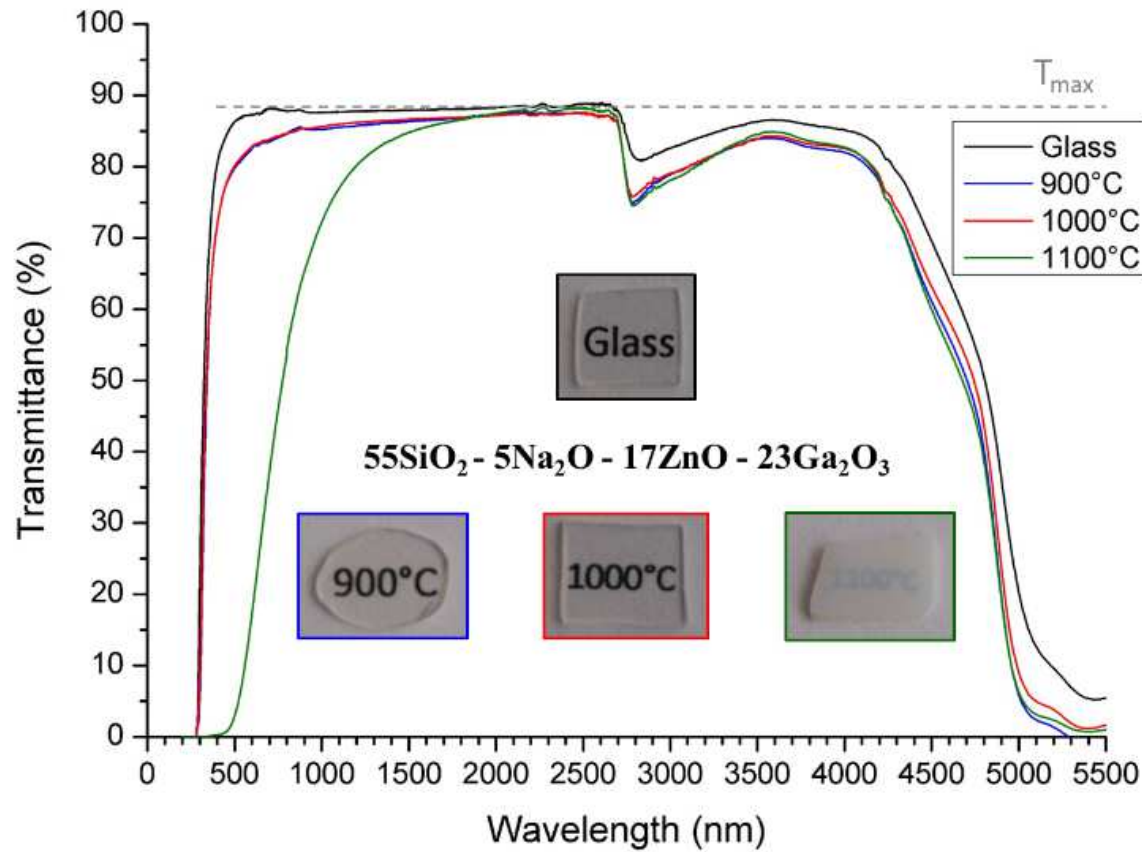
✓ *Croissance
cristalline*

✓ *Coalescence*

55SiO₂ - 5Na₂O - 17ZnO - 23Ga₂O₃



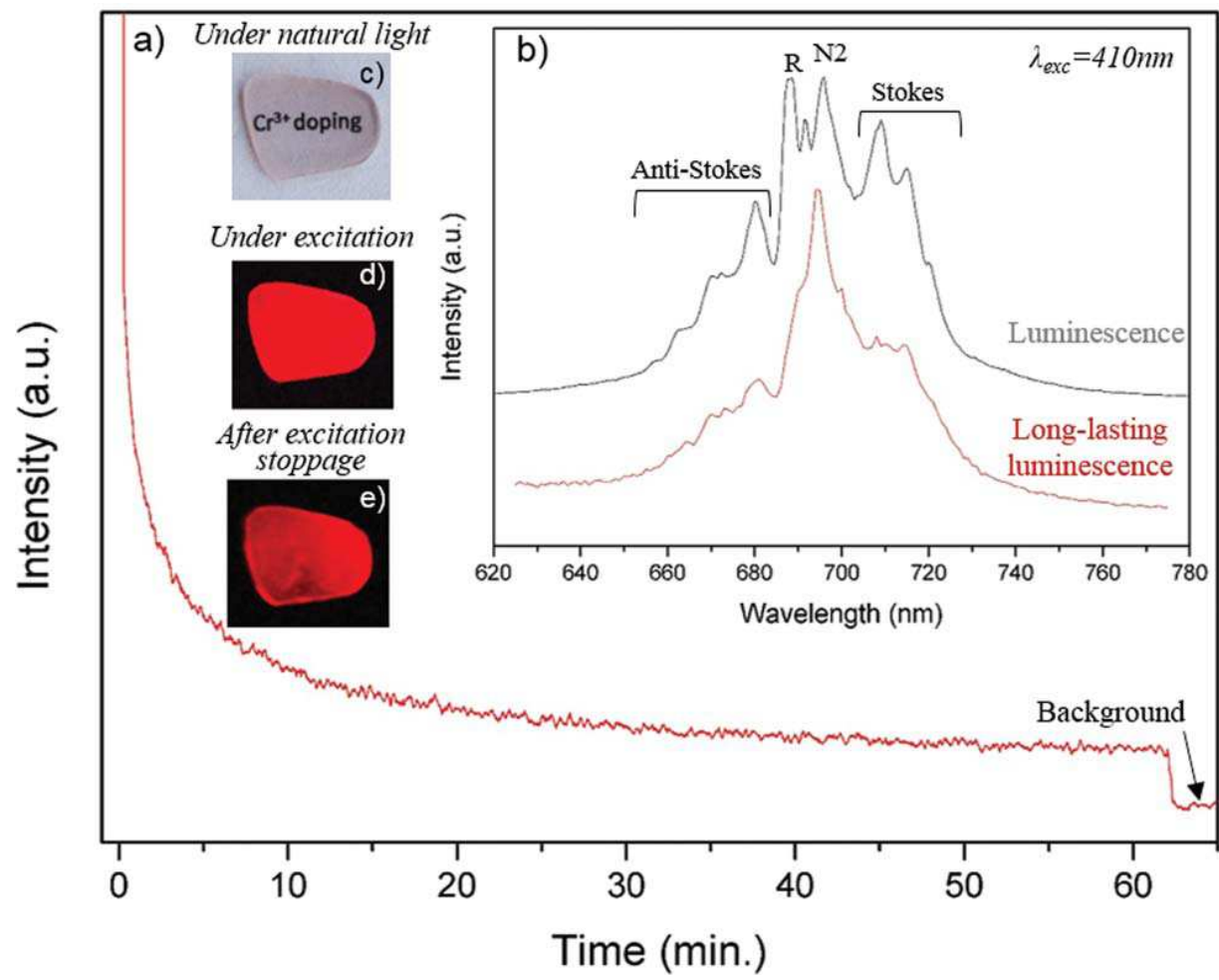
➔ **Vitrocéramiques** hautement **transparentes** contenant des cristaux de **ZnGa₂O₄**



➔ Haute cristallinité

Vitrocéramiques hautement **transparentes** contenant des cristaux de **ZnGa_2O_4**

Vitrocéramique $55\text{SiO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O} - 17\text{ZnO} - 23\text{Ga}_2\text{O}_3$ (15 min. à 1000°C)

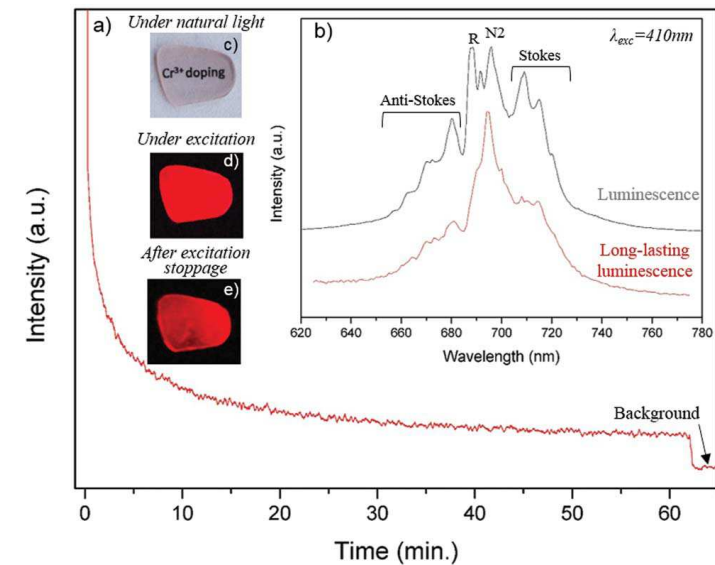
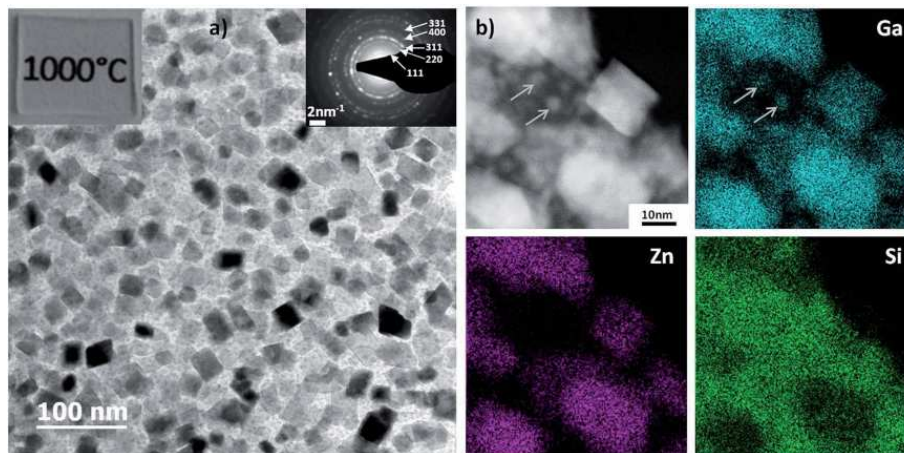


✓ Volume effect

➔ Luminescence persistante observée dans les vitrocéramiques $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

S. Chenu et al. Journal of Materials Chemistry C (2014)

- *Contrôle de la microstructure* \Rightarrow *Design de vitrocéramiques avec des propriétés remarquables*
- *Nouvelles vitrocéramiques nanostructurées et transparentes* obtenues par la *maîtrise des séparations de phases* présentes dans le verre parent.
- *La nature et la taille de la nanostructuration du matériau final peuvent être contrôlées.*
- *Traitement thermique de cristallisation en une seule étape.*



Perspectives

- Développement de *nouvelles vitrocéramiques transparentes*.
- Mise en forme de ces matériaux sous formes de *fibres* (ANR Focal - Xlim)



*Merci de votre
Attention*