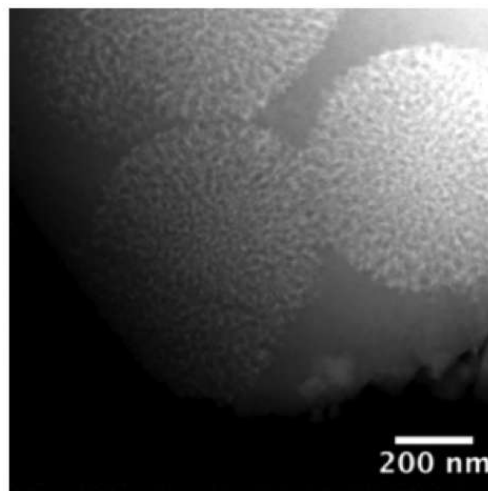


# Vitrocéramiques : avancées récentes et tendances futures

Laurent Cormier

*Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés  
Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France*



Ecole thématique  
GDR verre – USTV – CNRS

13 au 17 mai 2013

“Du verre au cristal: nucléation et  
cristallisation des matériaux vitreux”



- Organismes : Daniel Caurant, Laurent Cormier,  
François Méar, Lionel Montagne, Daniel Neuville

Ecole thématique  
GDR verre – USTV – CNRS

13 au 17 mai 2013

“Du verre au cristal: nucléation  
et cristallisation des matériaux  
vitreux”

- 21 intervenants (cours et TD)
- 52 participants





**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

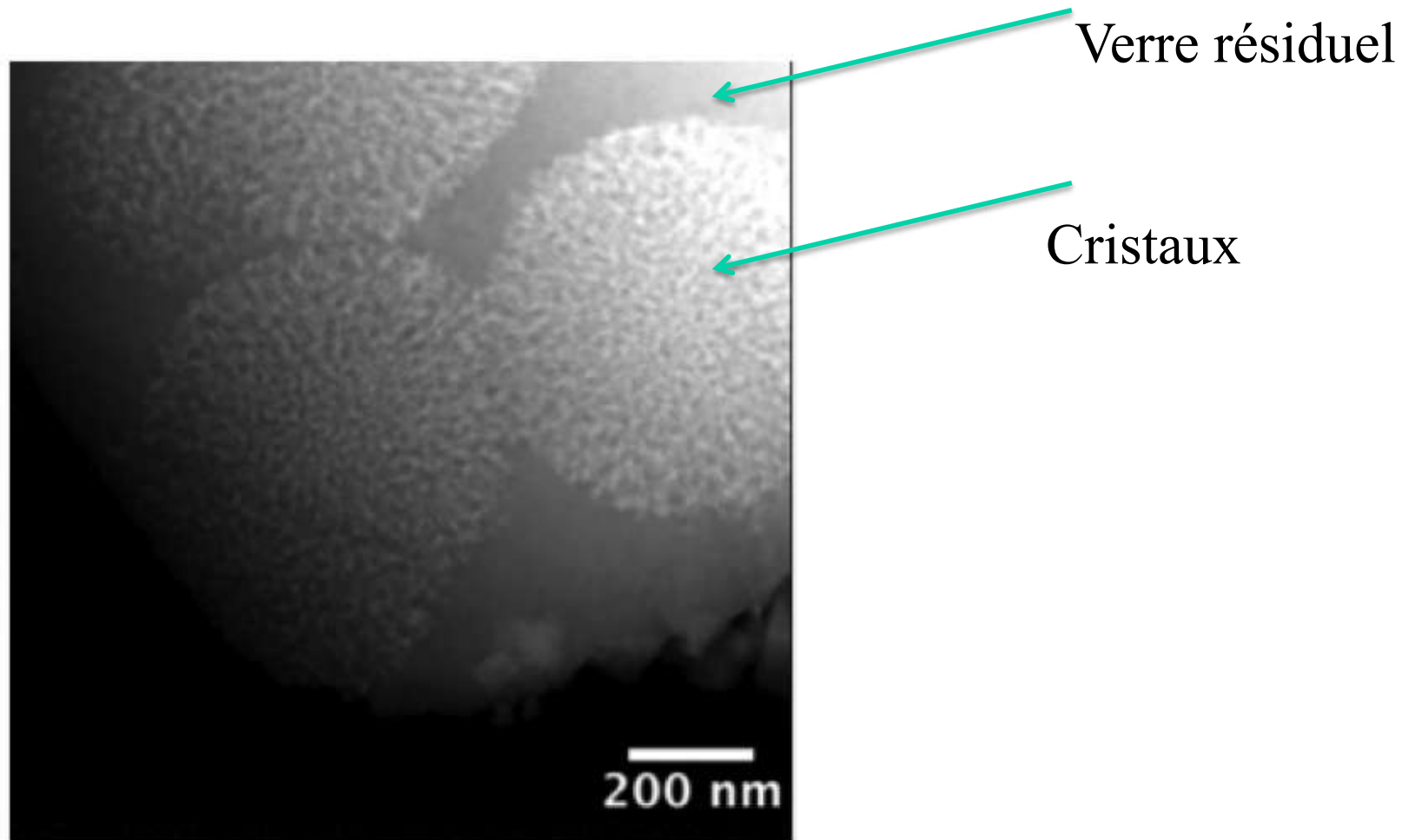
**4 - Développements expérimentaux**

**5- Progrès de mise en forme**

**6 - De nouvelles applications**

# 1 - Introduction : les vitrocéramiques

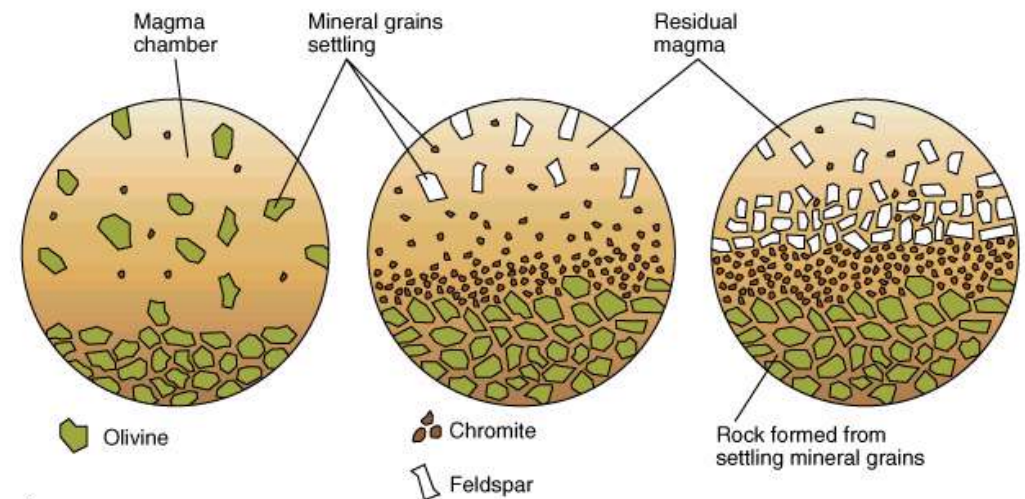
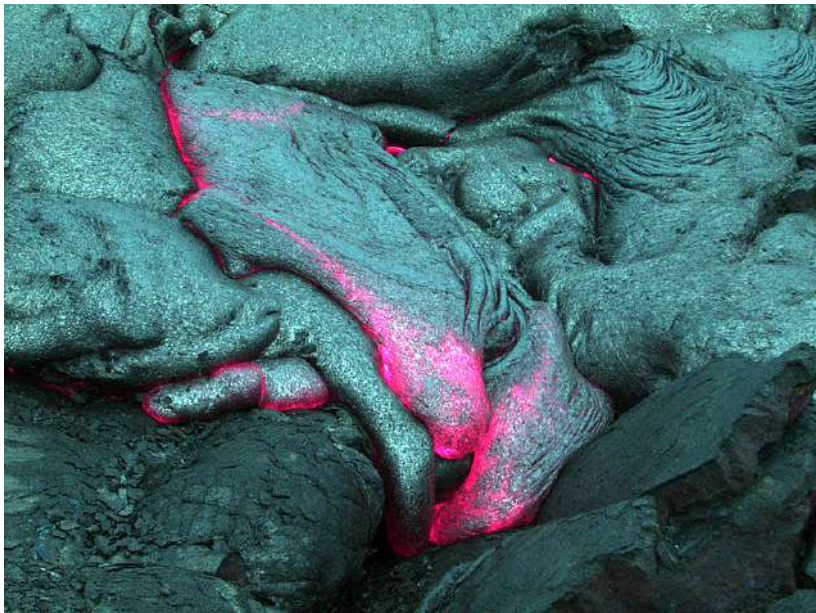
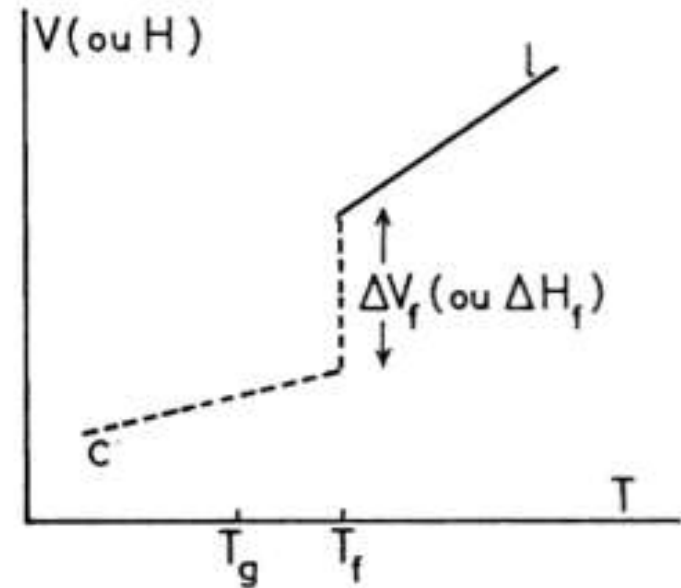
solides polycrystallins préparés par cristallisation contrôlée  
des verres



# 1 - Introduction - cristallisation

- cristallisation peut survenir lors du refroidissement d'un liquide

⇒ très important pour les processus géologiques



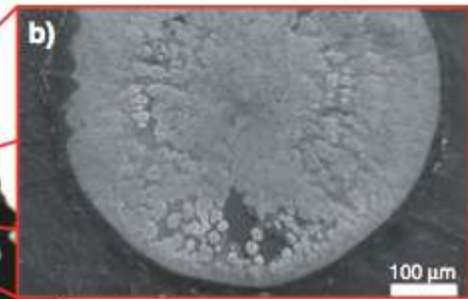
A.

Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

# Obsidiennes



Major oxide ( <i>n</i> = 136)	wt%
SiO <sub>2</sub>	75.0
TiO <sub>2</sub>	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0
FeO	3.23
MnO	0.11
MgO	0.1
CaO	1.68
Na <sub>2</sub> O	4.19
K <sub>2</sub> O	2.75
Total	99.3

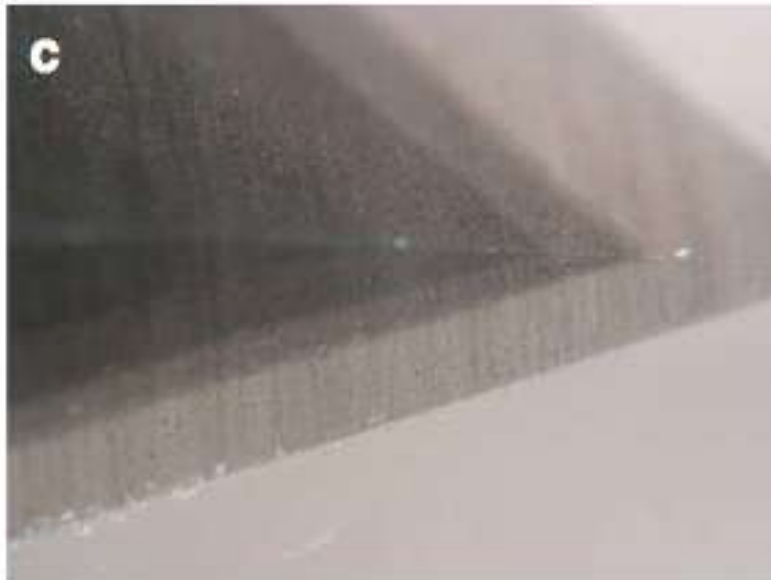
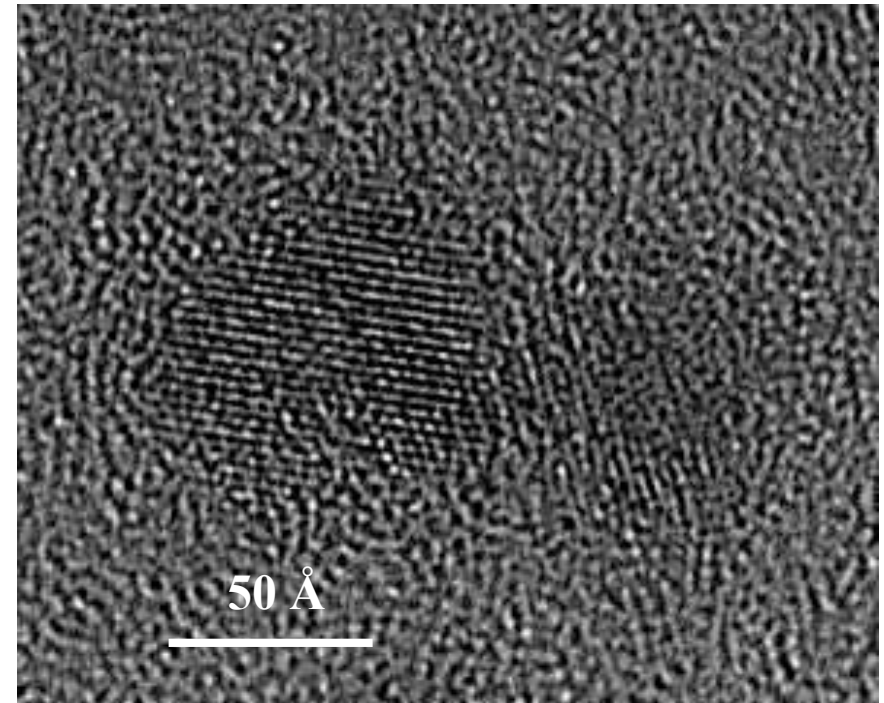


•Plagioclase, SiO<sub>2</sub> polymorphe (cristobalite), magnétite (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Snowflake obsidian rough. Image © iStockphoto / Fernando Sanchez.



# Obsidiennes



- Particules d'oxyde de fer de tailles nanométriques (Mono Crater E5)  
MET (CP2M, Marseille, N. Menguy)

⇒ Porteur d'informations paléomagnétique

# 1 - Introduction - cristallisation

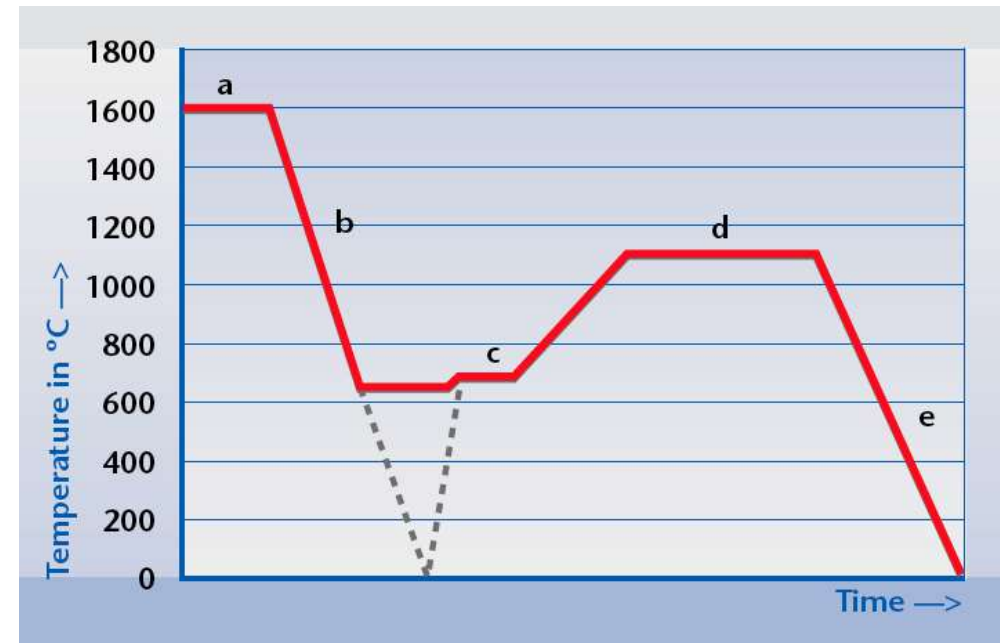
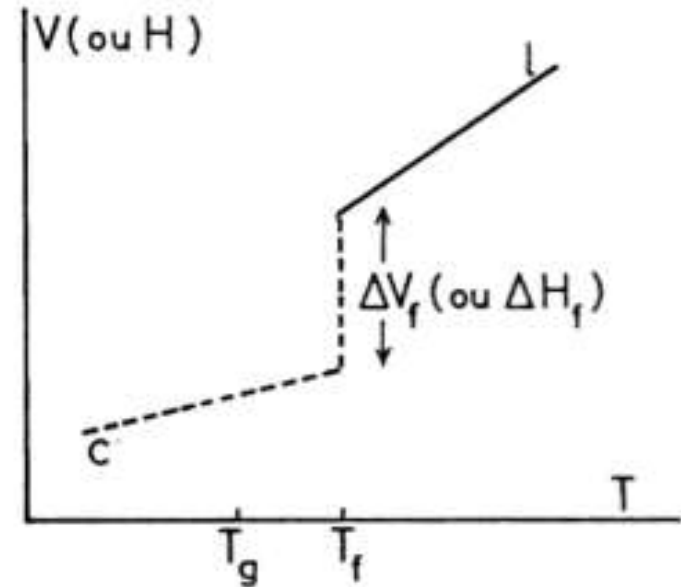
- cristallisation peut survenir lors du refroidissement d'un liquide

⇒ très important pour les processus géologiques

⇒ mais difficile à contrôler

- Si on obtient un verre, on peut le dévitrifier avec un traitement thermique au dessus de  $T_g$

⇒ cas des vitrocéramiques



# 1 - Introduction - vitrocéramiques

## ✓ Vitrocéramiques combinent

- les avantages des verres (formabilité, choix de compositions illimitées, faible coûts)
- les avantages cristaux (propriétés spécifiques comme faible expansion thermique, activité optique)
- de nouvelles propriétés (mécaniques)

✓ Contrôle de la densité et de la taille des cristaux, typiquement 20 nm à 1  $\mu\text{m}$   
( $\Rightarrow$  transparence)

✓ Verre résiduel, cristallinité 50 à 99%

✓ Catalyseurs possibles de germination :

- Métaux : Cu, Ag, Au, Pt
- Halogénures : fluorures, cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), fluosilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{F}_6$ )
- Oxydes :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , etc.

**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

**4 - Développements expérimentaux**

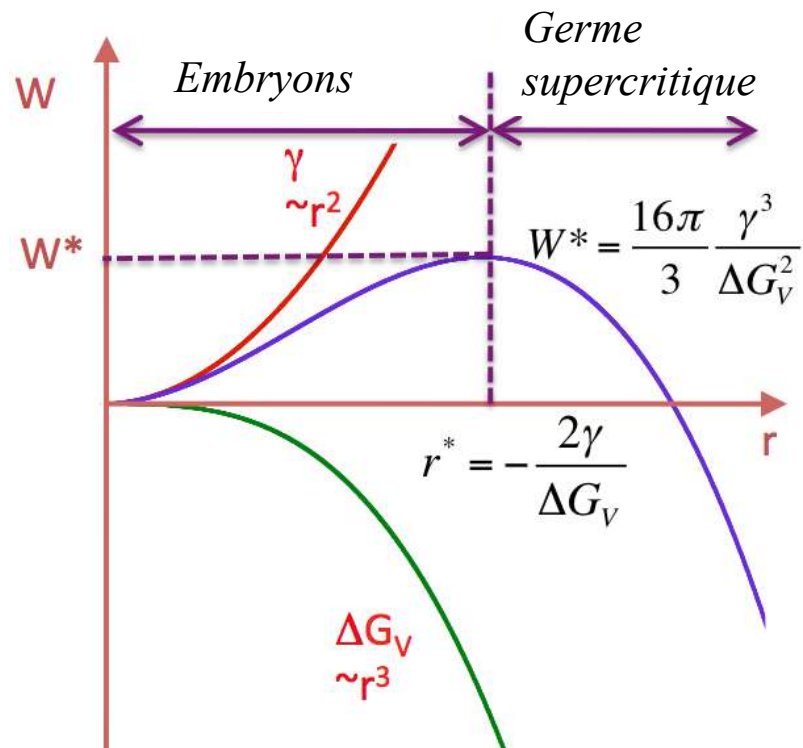
**5- Progrès de mise en forme**

**6 - De nouvelles applications**

# La base : la théorie classique de la nucléation

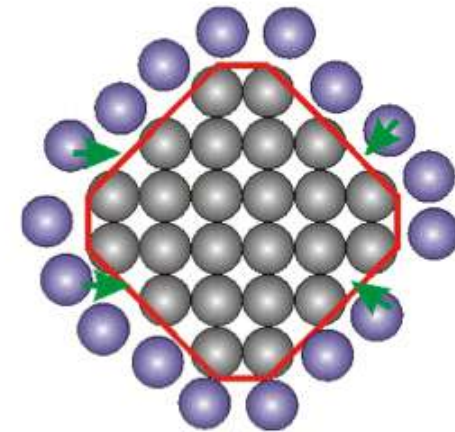
Repose sur la croissance d'un germe de taille critique

Aspects thermodynamiques



$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V$$

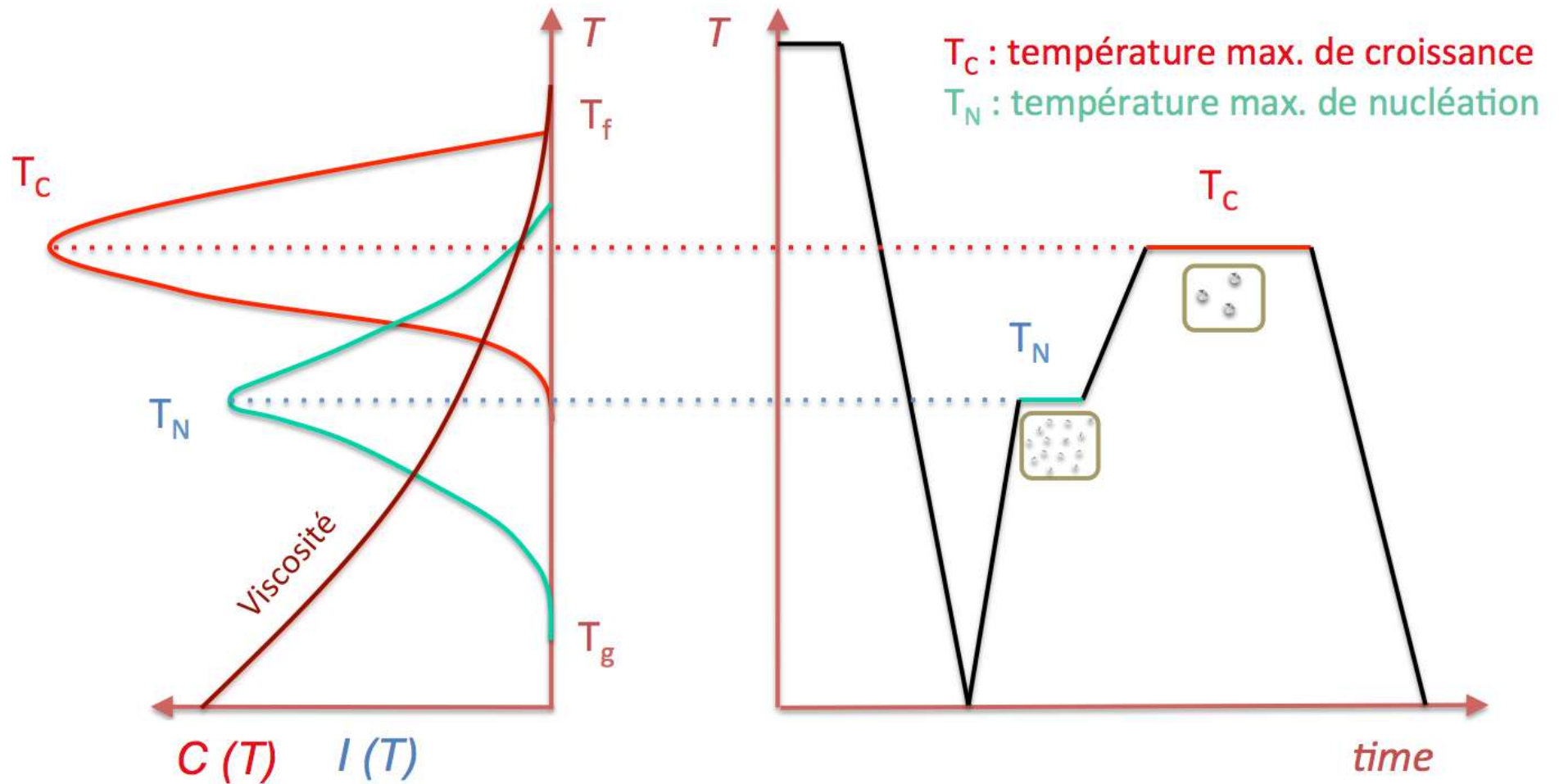
Aspects cinétiques



$$v' = s^* v e^{\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)}$$

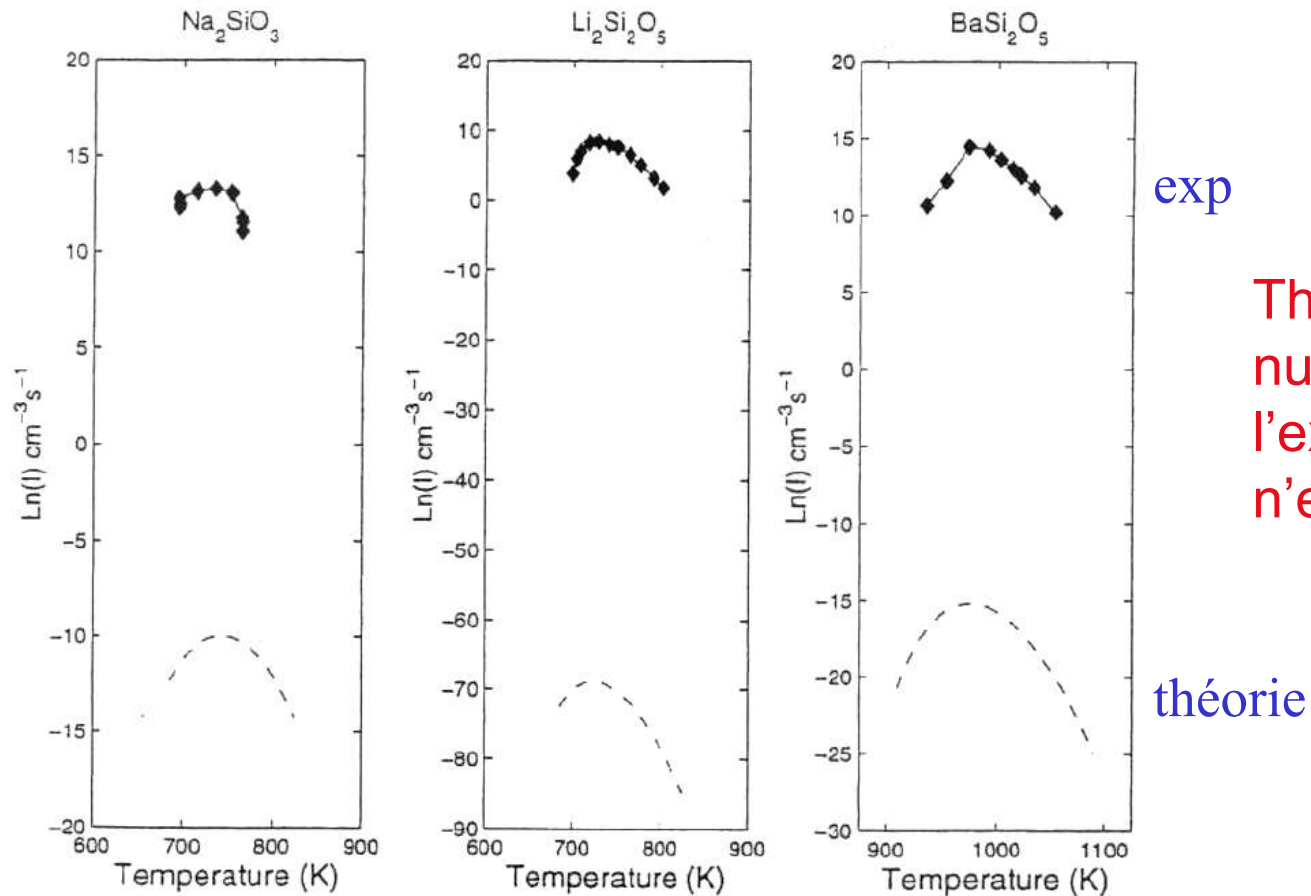
# crystallisation = nucléation et croissance

Procédé traditionnel pour élaborer des vitrocéramiques en 2 étapes après formage et trempe du verre



# Théorie et expérience

Ecarts entre les vitesses de nucléation observées et prédites



Théorie de la nucléation décrit bien l'expérience mais n'est pas prédictive !

*Sen & Mukerji, JNCS 246(1999)229*

Qu'est ce qui ne va pas ?

# Differentes théories ?

## Dynamique d'amas

apparition spontanée de fluctuations initiées par le traitement thermique, pas de notion de germes

⇒ Evolution dans le temps de la distribution de taille des précipités

⇒ En pratique surtout appliqué pour des systèmes simples (alliages métalliques)

*Farkas, Volmer et Döring, Ann. Phys. 24(1935)719 ; Chem. Phys. Lett. 160(1989)71*

*Kelton, J. Chem. Phys., 79(1983)6261*

## Fonctionnelle de la densité (DFT)

⇒ tout système nucléant à une structure inhomogène; l'énergie libre du système est une fonctionnel unique de la densité moyenne; minima détermine les états thermodynamiques à une température donnée

Cahn & Hillard: première utilisation de la DFT pour la nucléation

*Cahn & Hillard, J. Chem. Phys. 31(1959)688*



# Fonctionnelle de la densité (DFT)

⇒ CNT : interface finie entre germe et liquide

⇒ DFT : **interface diffuse**

⇒ CNT : approximation capillaire

⇒ DFT : pas d'hypothèse sur l'homogénéité du germe = **composition du germe peut changer**

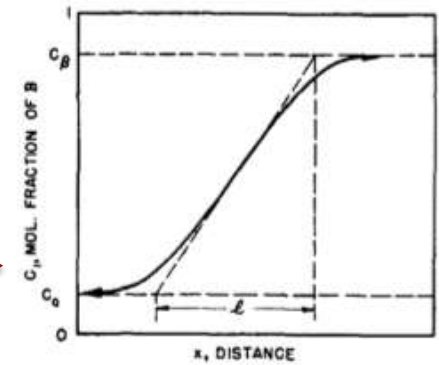
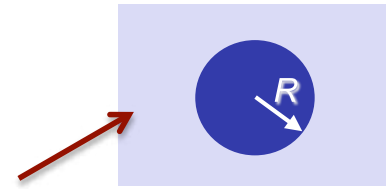
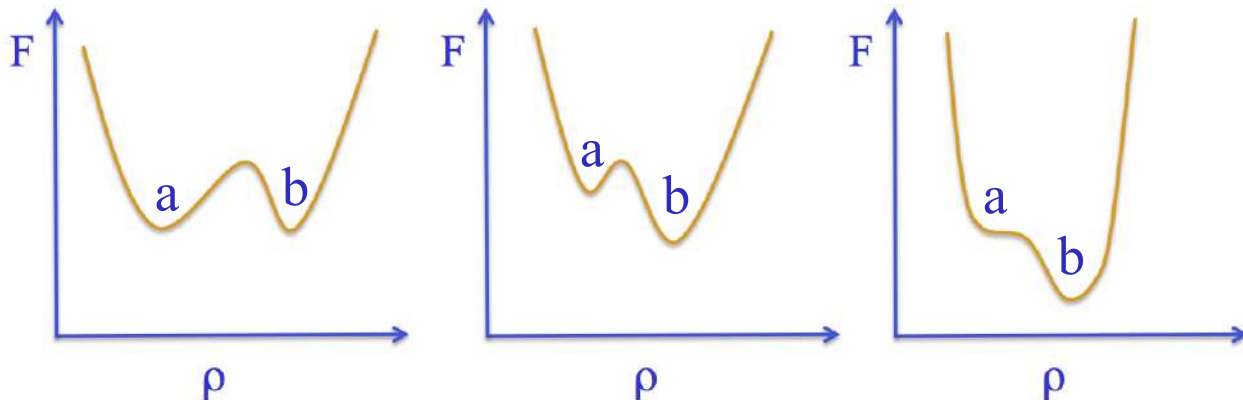


FIG. 2. Interface profile.

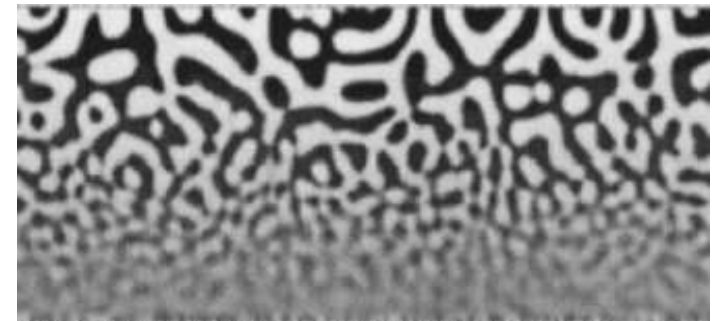
DFT : utile pour étudier la **séparation de phase**



Coexistence  
d'équilibre

Région métastable

Région instable  
correspondant au point  
spinodal



*Jasnow & Vinals  
Phys. Fluids 8(1996)660*

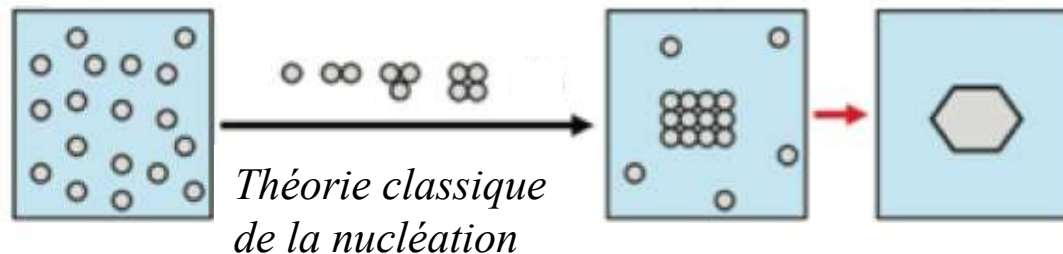
## Limites de la théorie classique (CNT)

- CNT permet d'estimer une taille de germe critique et de taux de nucléation

- CNT : le germe critique est essentiel

... mais aucune information sur chemins conduisant à leur formation

- CNT un seul paramètre d'ordre : les atomes vont se regrouper ensemble dans un arrangement régulier



- **Le chemin conduisant à la formation des germes est au cœur des théories récentes**

# Chemins menant au germe

- ... mais dans une transition liquide-solide, il faut considérer à la fois des **fluctuations de densité et de structure**

⇒ 2 paramètres d'ordre !

Si plusieurs paramètres d'ordre pris en compte, CNT ne peut identifier les différents chemins conduisant à la cristallisation quand les différents paramètres d'ordre ne varient pas ensemble

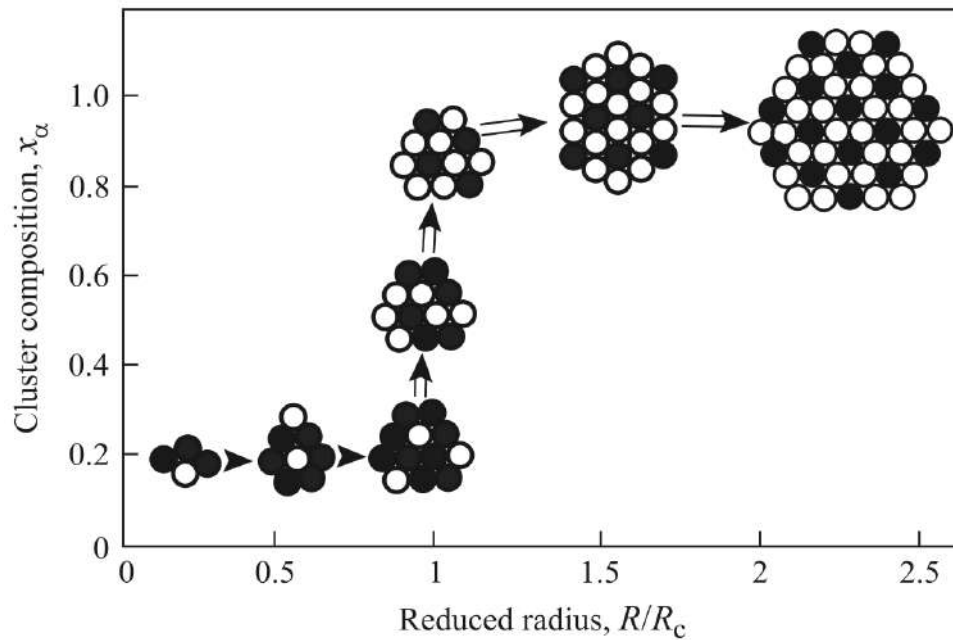
⇒ Inclus dans deux théories récentes

Approche généralisées de Gibbs (GGA)

Méthode deux-étapes

# Modèles récents

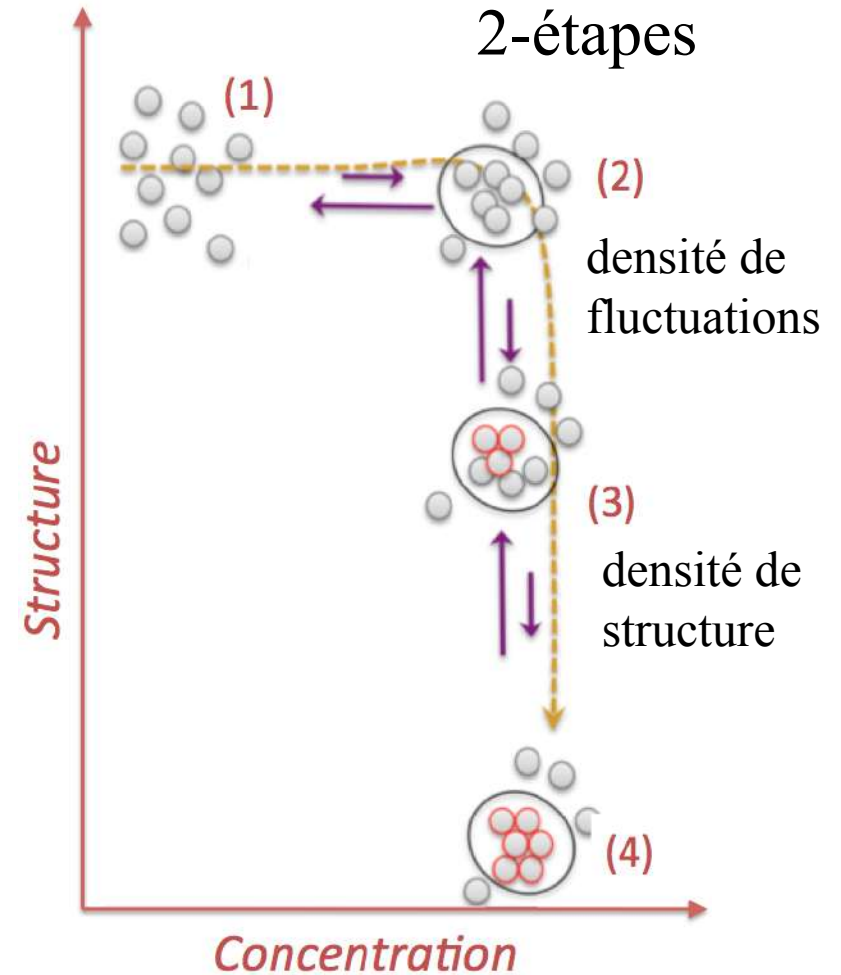
GGA



composition  
change, r cst

germe atteint la taille  
critique, pas de changement  
de composition

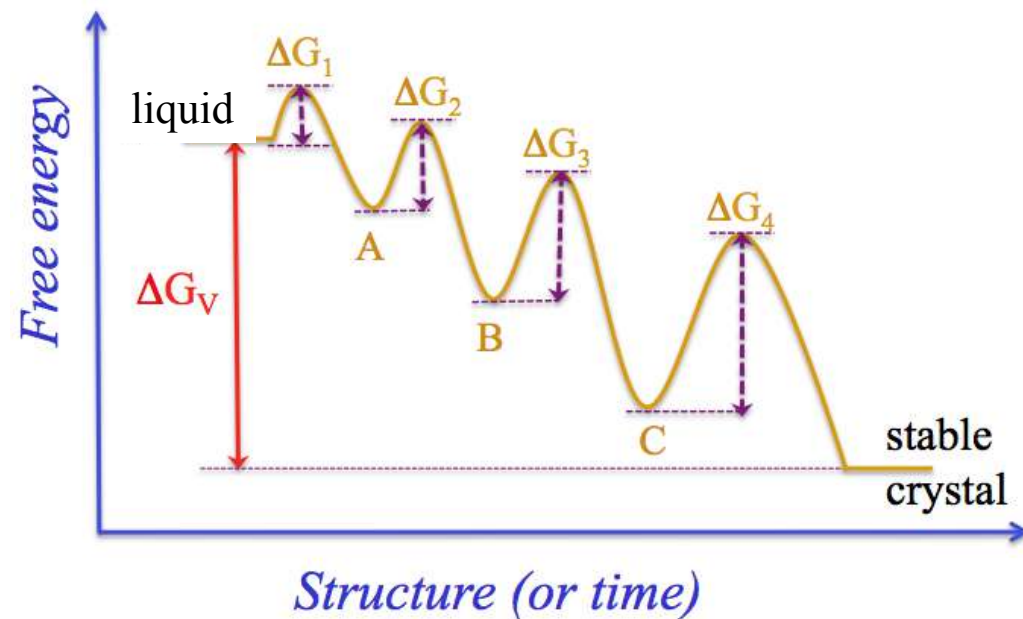
germe croît,  
composition  
quasi constante



# Règle d'Ostwald

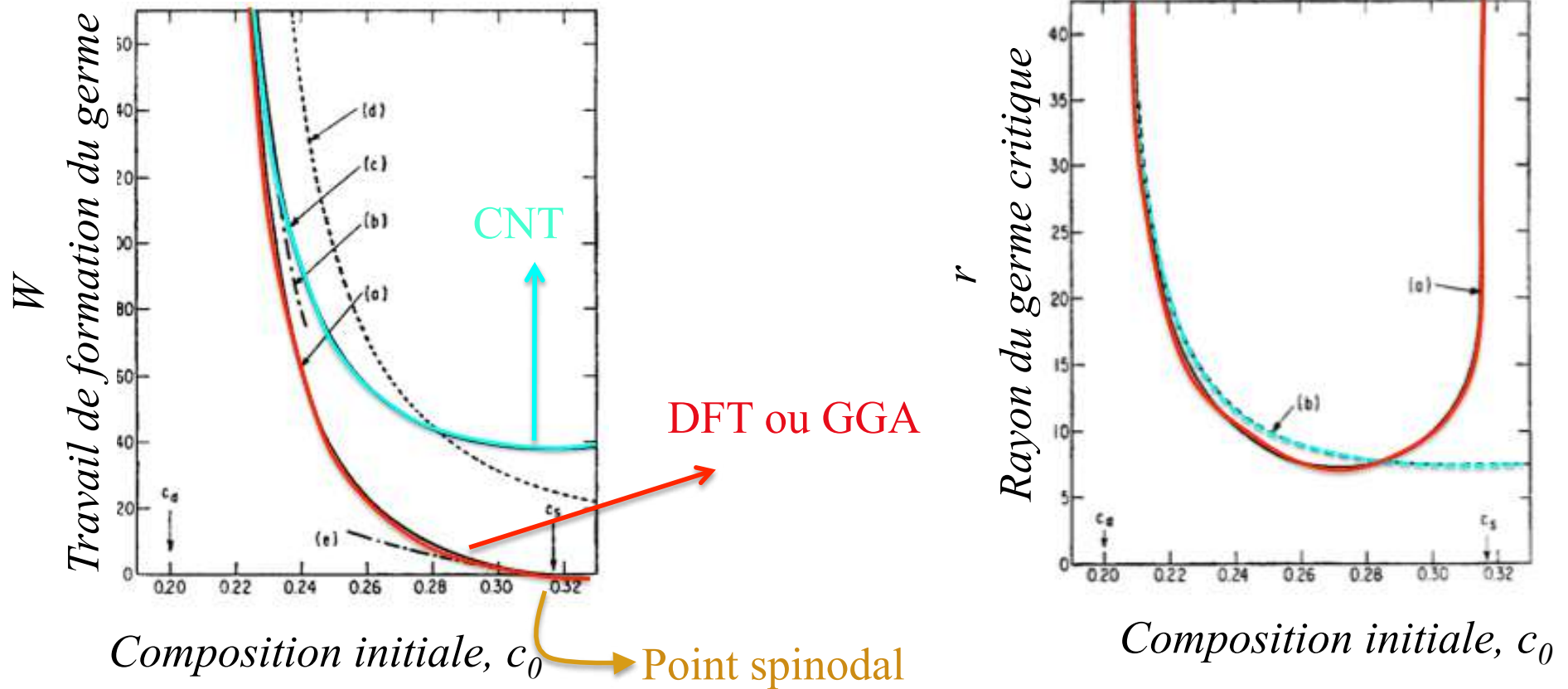
- ✓ nucléation d'une phase dont les propriétés diffèrent de celles de la phase stable finale (=Ostwald)
- ✓ changements de composition et/ou de structure des germes
- ✓ Détermination des chemins transformant le germe vers la phase stable

Ostwald en 1897



“...in the course of transformation of an unstable (or metastable) state into a stable one the system **does not go directly to the most stable conformation** (corresponding to the modification with the lowest free energy) but **prefers to reach intermediate stages** (corresponding to other metastable modifications) having the closest free energy to the initial state”

# Théories très liées à la séparation de phase



⇒ CNT : barrière de nucléation est finie au point spinodal

⇒ DFT : proche de la spinodale, travail de formation  $W$  tend vers zero:  
état métastable ⇒ état instable

De faibles fluctuations de densité peuvent avoir une grande extension spatiale

**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

**4 - Développements expérimentaux**

**5- Progrès de mise en forme**

**6 - De nouvelles applications**

# Compositions « traditionnelles »

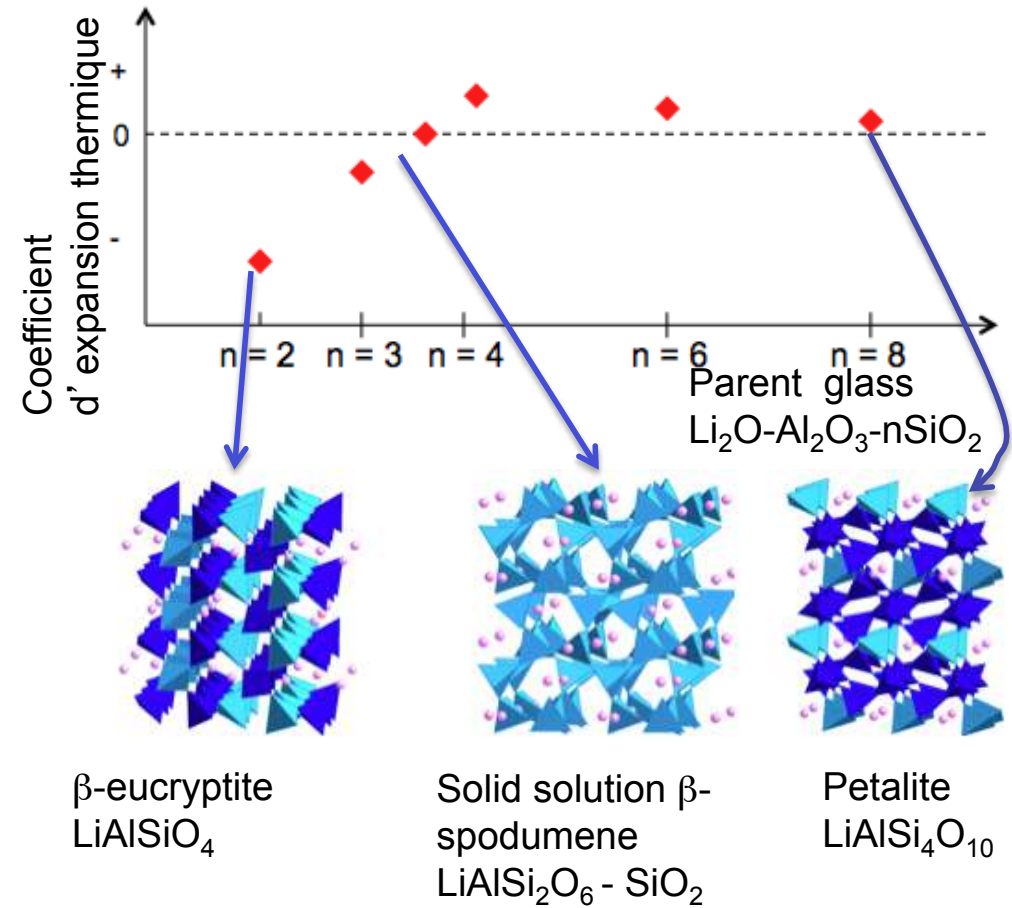
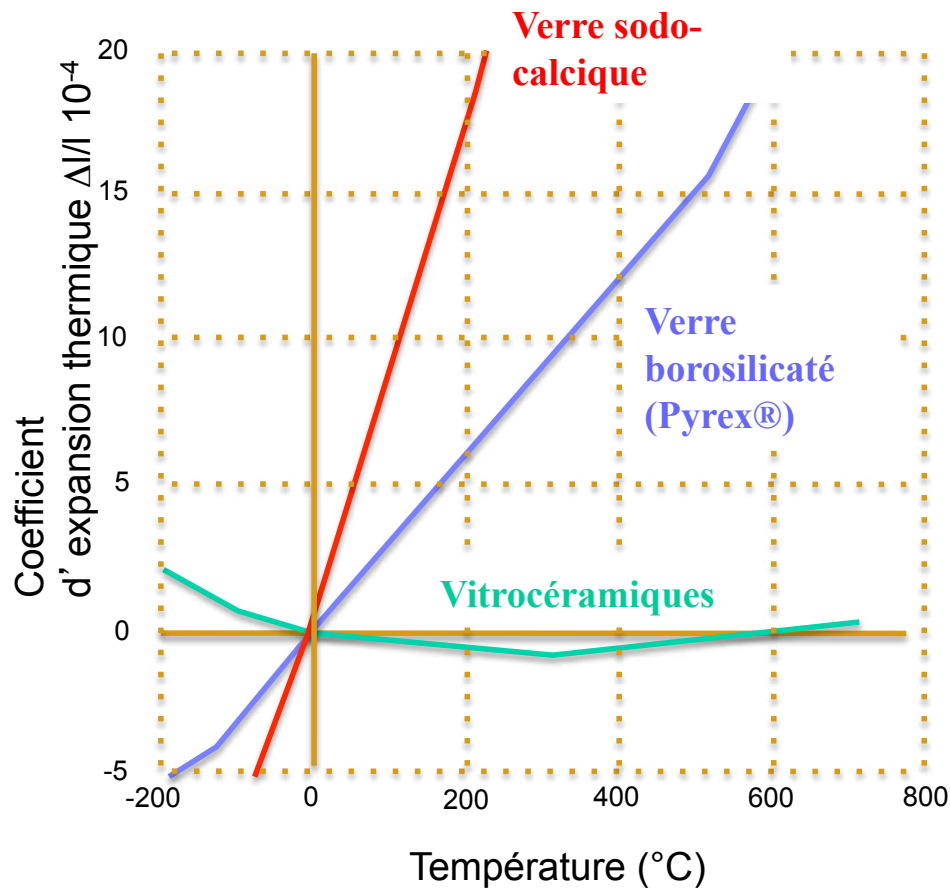
Initialement surtout des aluminosilicates

⇒ contrôle de la microstructure, de la transparence, des propriétés mécaniques et thermiques



# Vitrocéramiques $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Exemple d'applications : coefficient d'expansion thermique nulle



# Applications des vitrocéramiques



**Keralite®**



**Kerablack®**

→ Table de cuisson  
(Eurokera / Corning-Saint-Gobain)



→ CorningWare “Vision”™

Un produit historique



→ Matériaux biocompatible

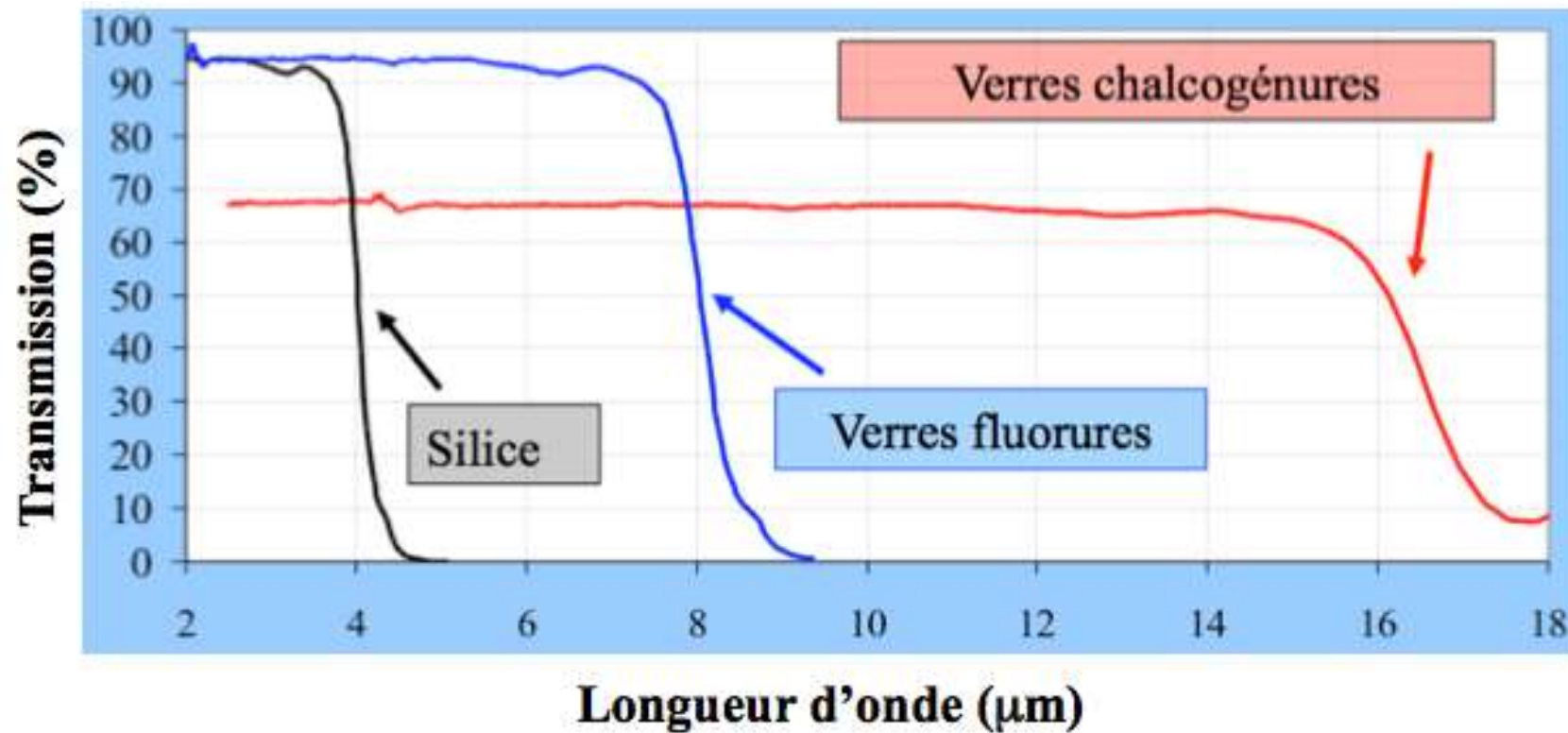


→ Miroir pour télescope

Very Large Telescope (VLT – Eso) Zerodur®  
(Schott)

# Evolutions vers de nouvelles compositions

Vitrocéramiques à basse énergie de phonons :  
fluorure, oxyfluorure, oxysulfure  
Chalcogénure



Basse énergie de phonon ⇨ transparence dans l'IR

# Evolution vers de nouvelles compositions

Vitrocéramiques à basse énergie de phonons :

fluorure, oxyfluorure, oxysulfure

Chalcogénure

**Fluorure** : accommodent de fortes teneurs en terres rares

Applications optiques (amplification – gamme télécommunication)

Mais préparation contraignante et, instabilité et coût élevé

**Oxyfluorure** :

✓ Intégration des terres rares ou éléments de transition (nanocristaux fluorés) et avantages thermiques et chimiques (oxydes)

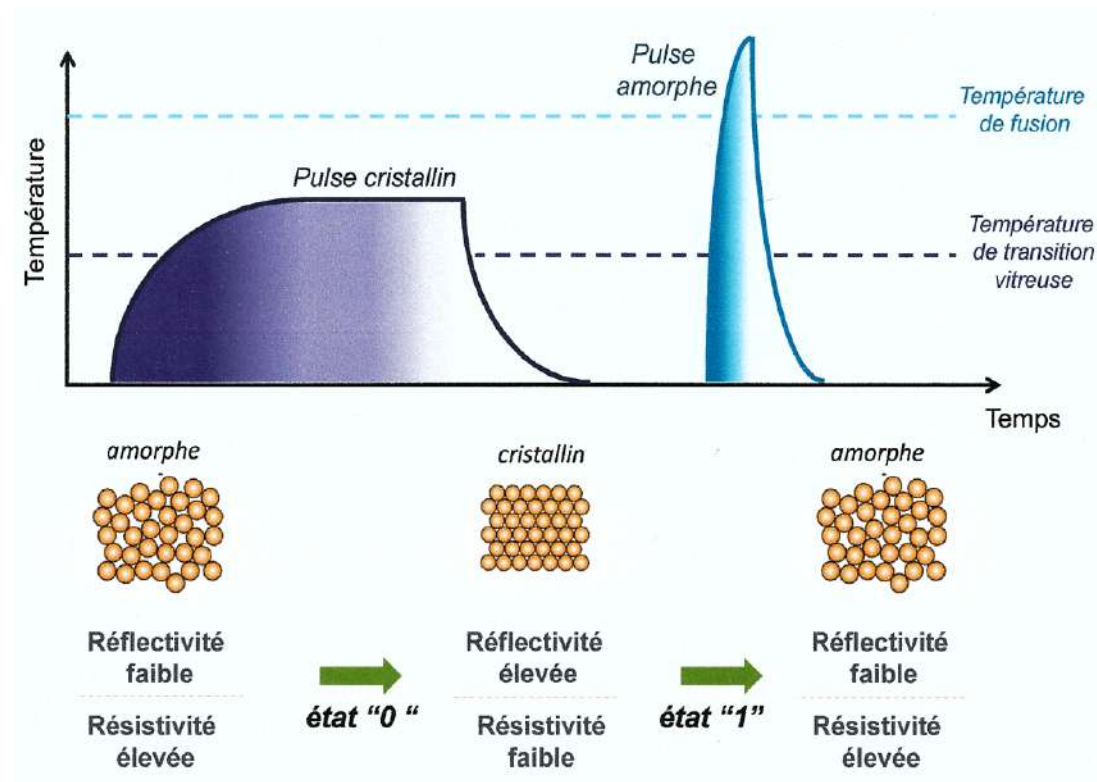
✓ Dispositifs optoélectroniques (up-conversion) (basse énergie de phonon - rendement quantique élevé), collecteurs solaire, amplificateurs optique

# Evolutions vers de nouvelles compositions

Tellurures

GeSbTe, AgInSbTe matériaux à changement de phase

Les tellurures à changement de phase :  
des matériaux remarquables pour le stockage de l'information



# Evolutions vers de nouvelles compositions

Verres de chalcogénures (S, Se, Te)

⇒ transparence IR (jusqu'à 20 microns)

\* **Propriétés d'optique non-linéaire intéressantes**

⇒ Polarizabilité élevée des ions chalcogènes

\* **Propriétés de luminescence**

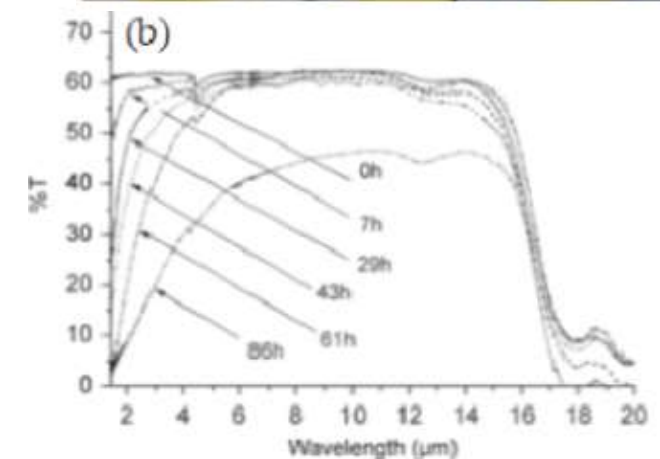
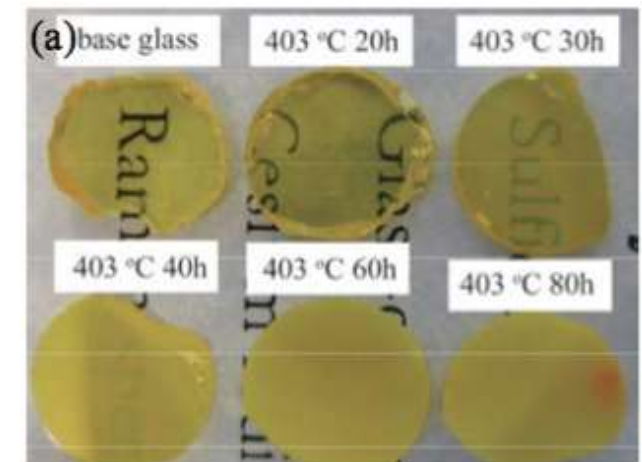
⇒ Dissolution de terres rares

⇒ faible énergie de phonons

Matériaux dopés terres-rares intéressants pour

convertir la lumière IR

en lumière visible via le phénomène d'up-conversion



80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - recuits à 380 °C  
Roze, J. Am. Ceram. Soc. (2008) 91, 3566

# Evolutions vers de nouvelles compositions

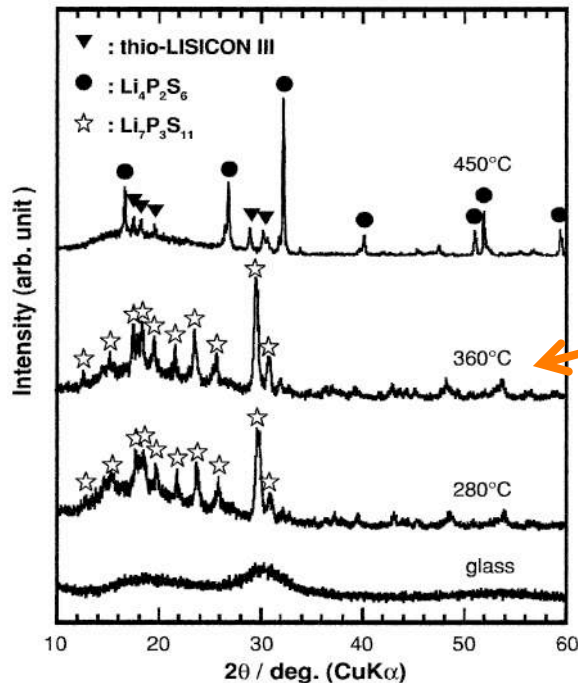
Verres de chalcogénures (S, Se, Te)

⇒ transparence IR (jusqu'à 20 microns)

## \* Propriétés de conduction ionique

⇒ Verres de chalcogénures meilleurs conducteurs ioniques que les verres d'oxydes car plus polarisables

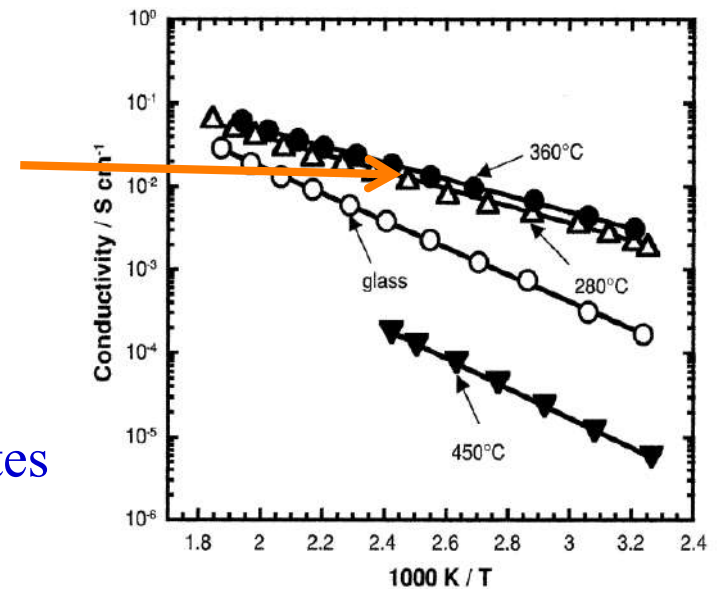
Electrolytes solides



Verre de base  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$

Optimisation de la conductivité par précipitation de la phase métastable  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

Précipitation de cristallites par recuit thermique



*A. Hayashi et al., J. Mater. Sci. 43(2008)1885*  
*K. Minami et al., Solid St. Ionics 192(2011) 122*

**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

**4 - Développements expérimentaux**

**5- Progrès de mise en forme**

**6 - De nouvelles applications**



## 4 - Développements expérimentaux

- Diffraction des Rayons X
- Calorimétrie et analyse thermique
- Microscopie électronique
- Diffusion aux petits angles (RX – neutrons)
- RMN
- Raman
- Grands instruments

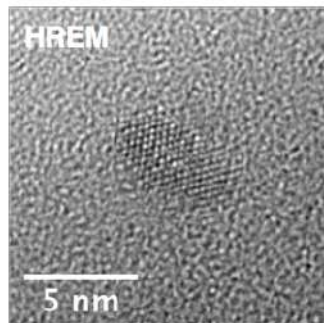
Microscopie électronique  
Études in situ

# Développements expérimentaux

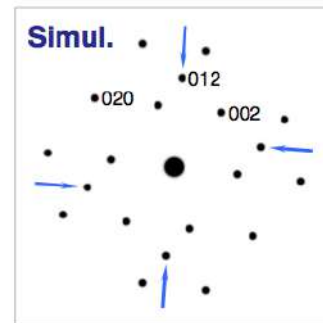
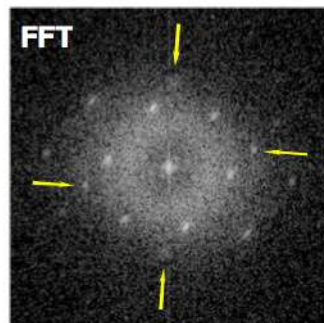
## Observation des premiers cristaux dans les verres

Microscopie électronique à haute résolution  
MET-HR

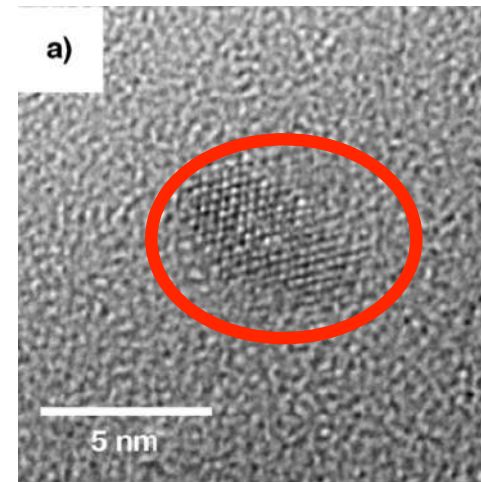
MAS-Zr 932°C



Jeol 2010F IMPMC



nanophases t-ZrO<sub>2</sub>



JEOL 2010F IMPMC

•MAS-Zr4% à 930°C

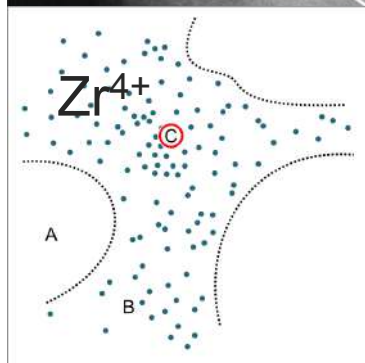
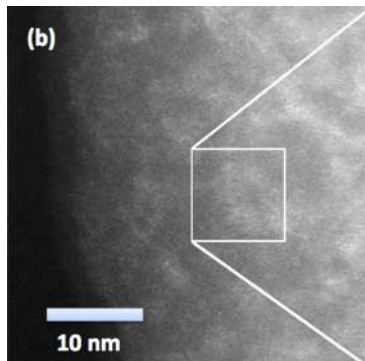
*Dargaud et al., JNCS 356(2010)2928*

# Développements expérimentaux

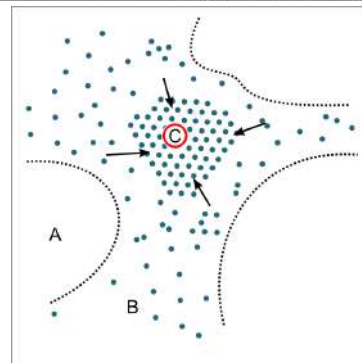
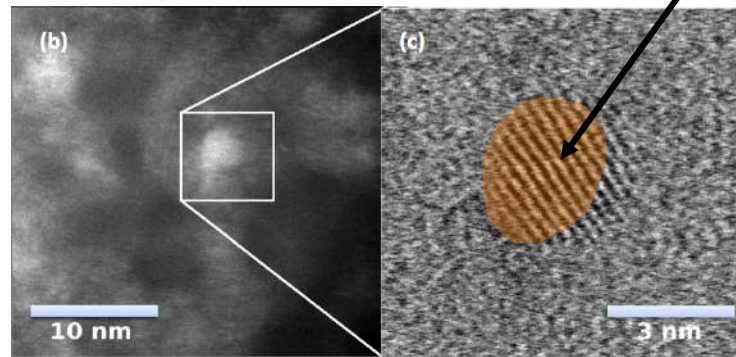
## Suivi de la nucléation

### STEM-HAADF

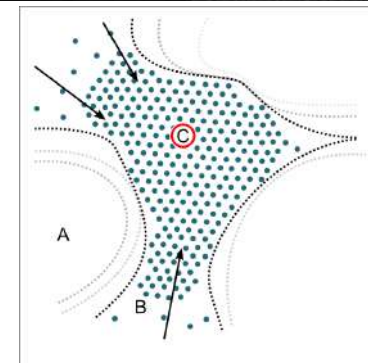
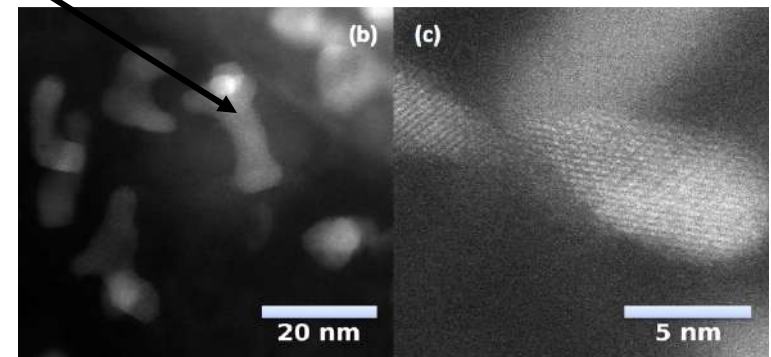
Verre initial



Traitement thermique à 920°C



Traitement thermique à 975°C



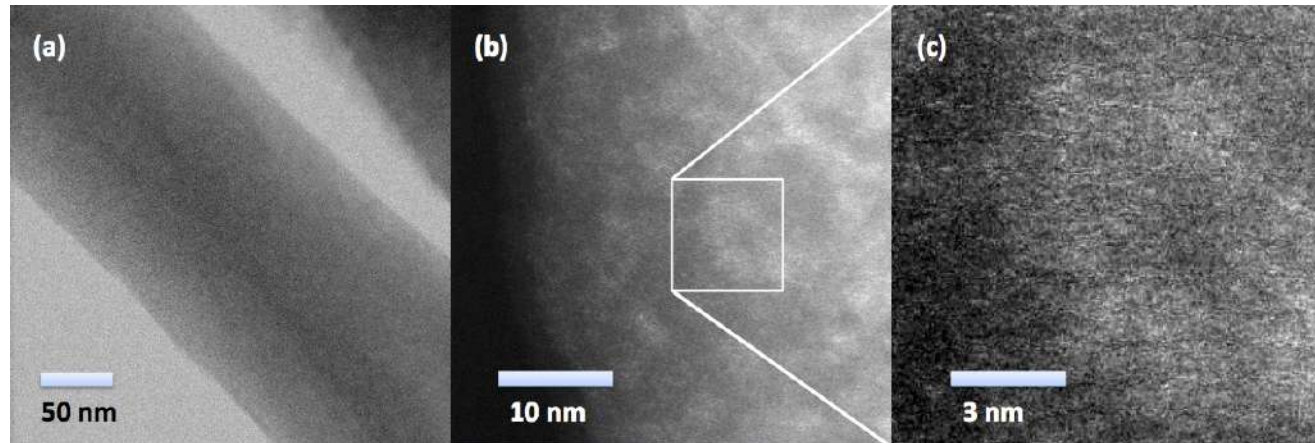
Ordre  
mésoscopique ?

*Dargaud et al., Appl. Phys. Lett.  
99(2011)021904*

# Développements expérimentaux

## Ordre mésoscopique dans les verres ?

Microscopie électronique HAADF  $\Leftrightarrow$  résolution chimique

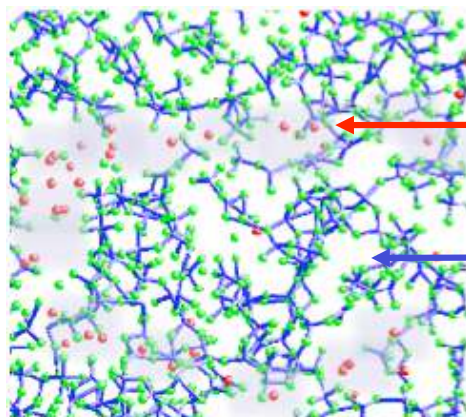


Verre  
 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Zones blanches = régions enrichies en Zr

$\Leftrightarrow$  distribution non-homogène

$\Leftrightarrow$  à rapprocher du modèle de Greaves



Zones riches en  
non-formateurs

Zones riches en  
formateurs

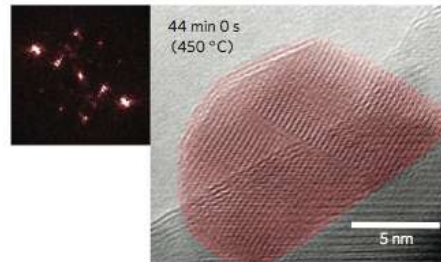
*Dargaud et al., J. Appl. Phys.*  
*99(2011)021904*

# Développements expérimentaux

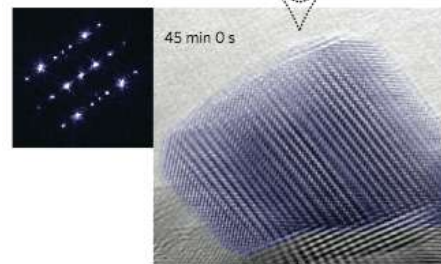
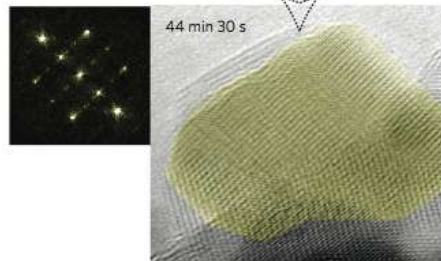
## Croissance *in situ*

MET-HR à haute température

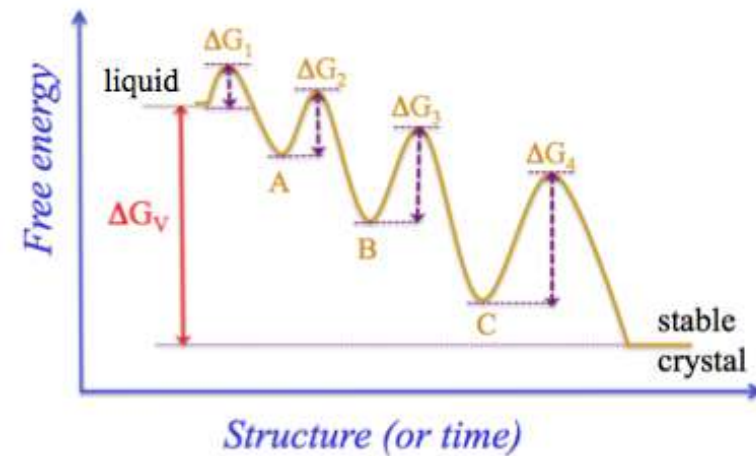
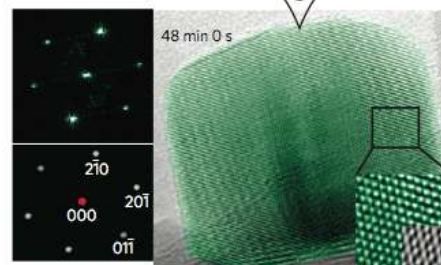
Amorphe  $\text{LiFePO}_4$  à  $450^\circ\text{C}$



Etats cristallins  
métastable  
transitoires



Structure olivine :  
forme cristalline  
stable



⇒ Confirme que les premières phases cristallines ne sont pas la phase la plus stable

⇒ Détermination des structures des phases intermédiaires



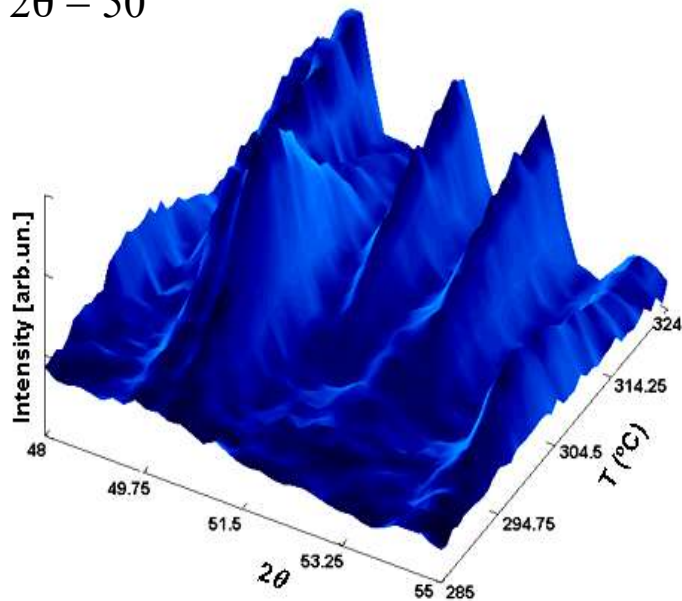
⇒ Cristal avec la plus faible barrière d'énergie cristallise en premier, puis se transforme avec la structure ayant la plus faible différence d'énergie

# Développements expérimentaux

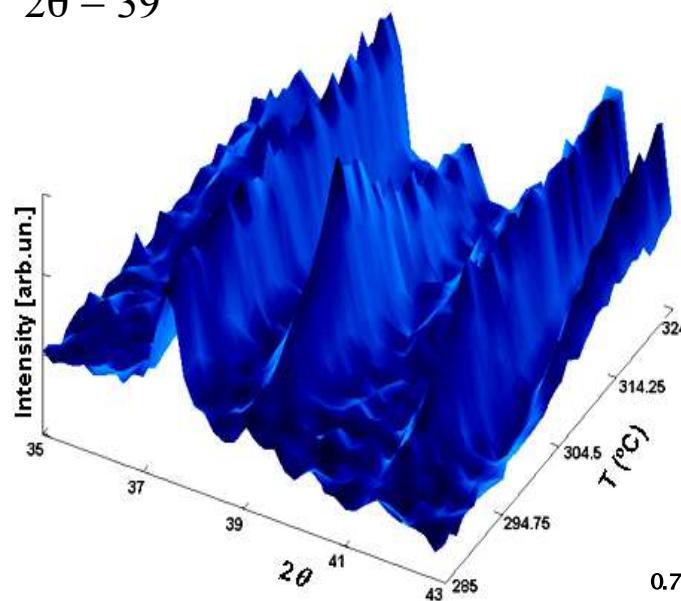
## Grands instruments et études *in situ* thermodiffraction des neutrons

Suivi de la recristallisation du verre  $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{75}$

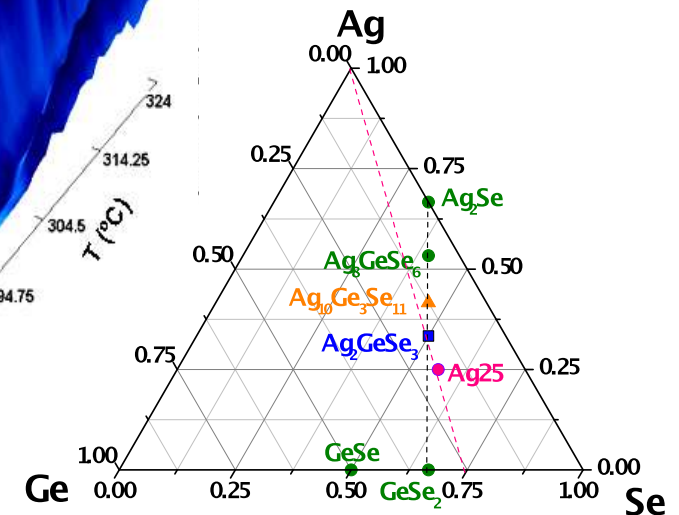
$2\theta = 50^\circ$



$2\theta = 39^\circ$



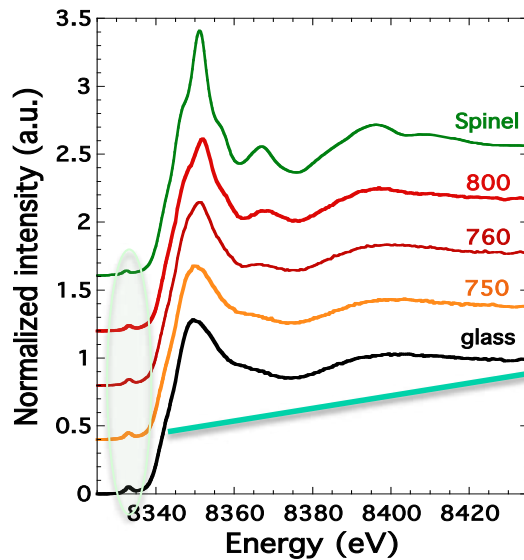
Apparition de deux phases métastables :



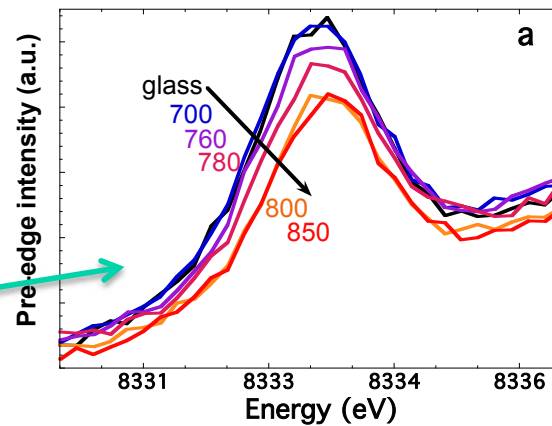
# Développements expérimentaux

Grands instruments et études *in situ*

Absorption des rayons X  
Résolution chimique



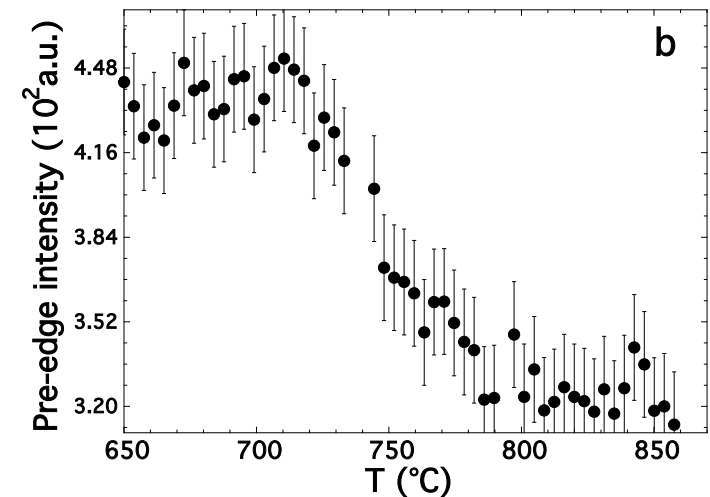
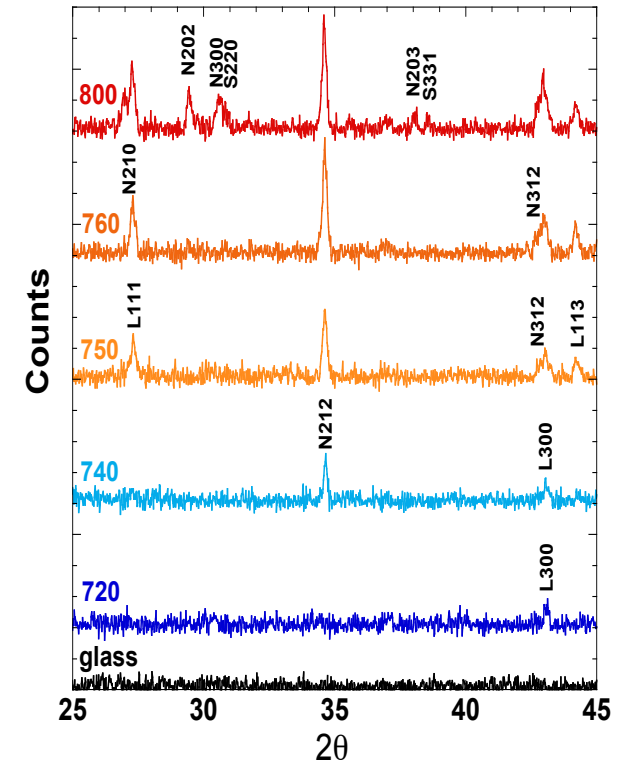
Seuil K de Ni



Changement autour de Ni avant la cristallisation du spinel

*Dugué, thèse (2013)*

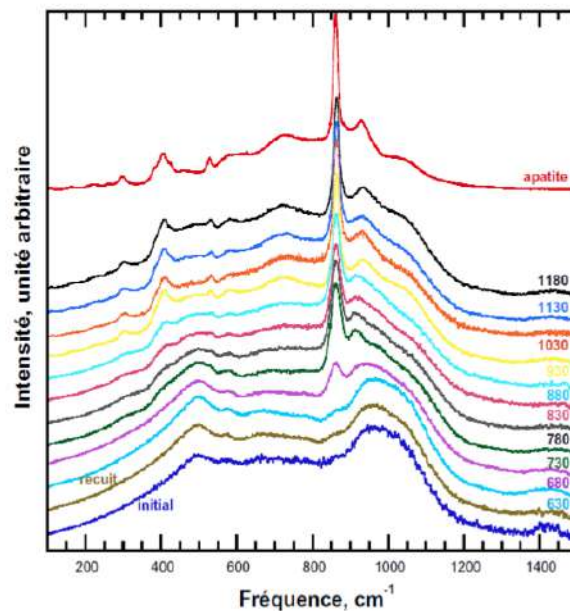
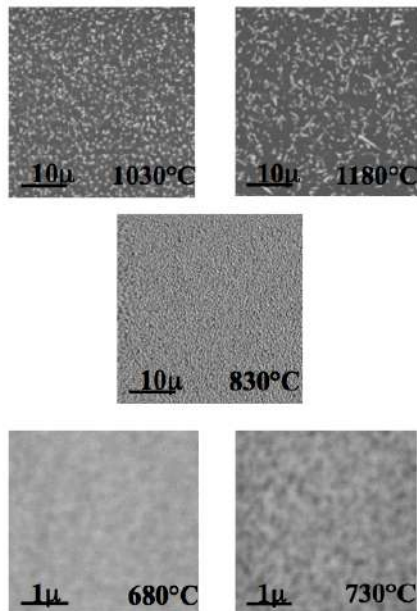
DRX



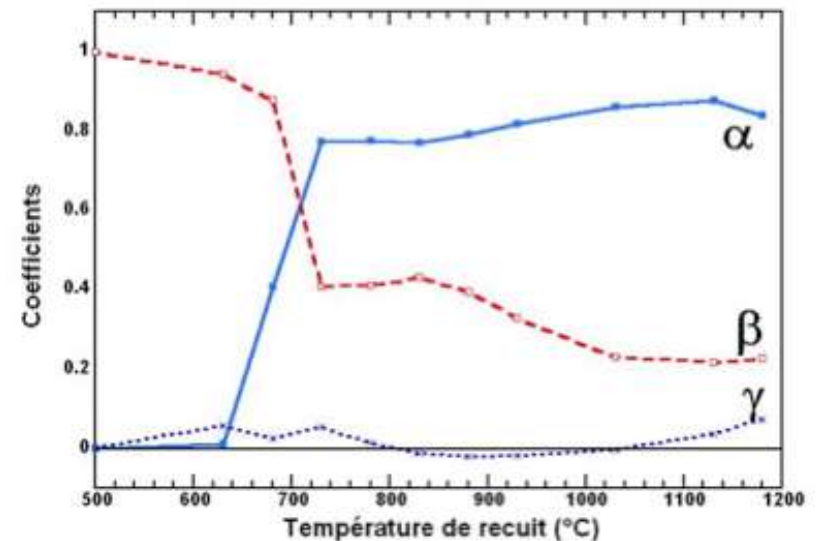
# Développements expérimentaux

## Raman et études *in situ*

matrices de confinement des déchets nucléaires étude d'une solution vitro-céramique



$$I = \alpha I_{\text{apatite}} + \beta I_{\text{verre initial}} + \gamma I_{\text{verre sans Nd}}$$



Identification des phases en présence à l'échelle du micron grâce au confocal

- Sensible au verre et cristal à la fois
- Permet la détermination des paramètres cinétiques
- Sensible à des concentrations très faibles si la phase contient des éléments à Z élevé



**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

**4 - Développements expérimentaux**

**5- Progrès de mise en forme**

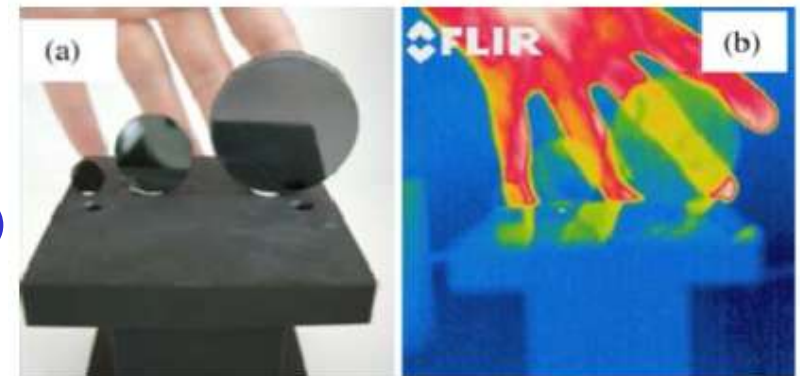
**6 - De nouvelles applications**

## 5 - Progrès de mise en forme

Pas seulement processus 2-étapes : verre subit (1) nucléation et (2) cristallisation) mais aussi sol-gel, projection plasma, frittage, photothermie, photogravure

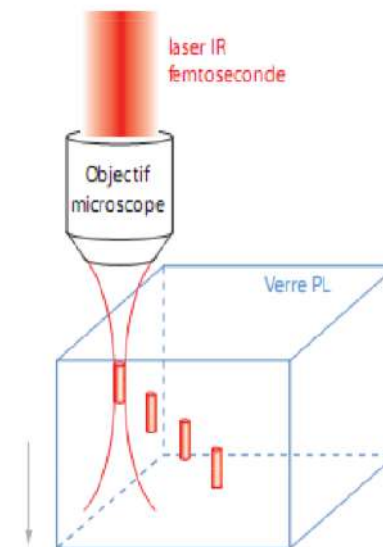
⇒ Fibrage (W. Blanc)

⇒ Mécanosynthèse (amorphisation par broyage) puis frittage SPS (Spark Plasma Sintering)



⇒ Photogravure laser 3D

Photo-précipitation par laser femtoseconde



**1 - Introduction**

**2 - Progrès théoriques**

**3 - Vers de nouvelles compositions**

**4 - Développements expérimentaux**

**5- Progrès de mise en forme**

**6 - De nouvelles applications**

# 6 - De nouvelles applications

## Dans le domaine de l'optique

optimisation de la luminescence et des propriétés optique non-linéaire

⇒ applications photoniques

## Dans le domaine du stockage de l'information

Commutation rapide et réversible d'amorphe à cristallisé dans des tellurures  
a conduit à la commercialisation des RW-CD et RW-DVD

⇒ stockage pérenne (T. Cardinal)

## Dans le domaine de la conduction ionique

Optimisation de la conductivité ionique et de la stabilité électrochimique / Li

⇒ électrolytes solides

# De nouvelles applications

## Dans le domaine de l'optique

### Cristallisation induite par irradiation laser

**Applications potentielles** : modulateur acousto-optique intégré, guides d'onde à modulation de phase, guides ou réseaux convertisseurs de fréquence, interrupteurs optiques, stockage de données en 3D etc.

#### Laser femtoseconde

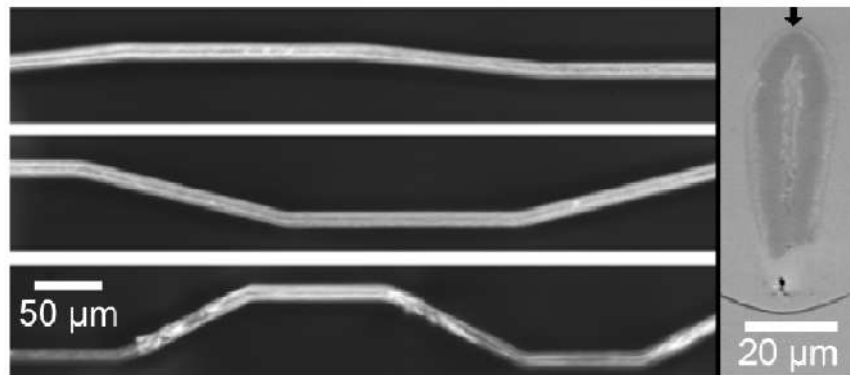


Fig. 2. Left: Polarized light micrographs of fs laser-crystallized  $\text{LaBGeO}_5$  lines written in XY plane with bends of  $6^\circ$ ,  $14^\circ$ , and  $27^\circ$ . Right: SEM backscattered electron image of a line cross-section. Arrow indicates incident beam direction.

#### Laser continu

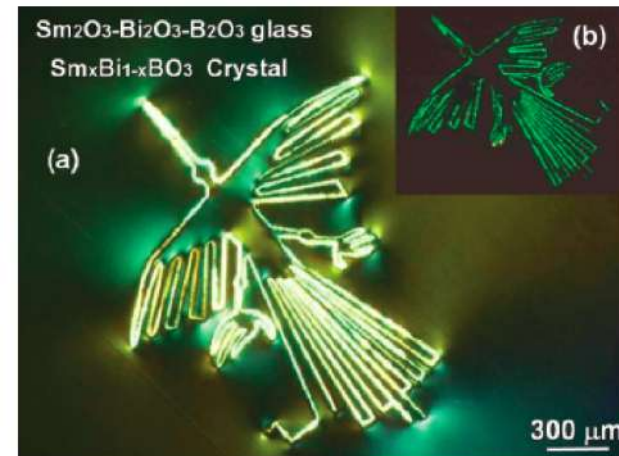
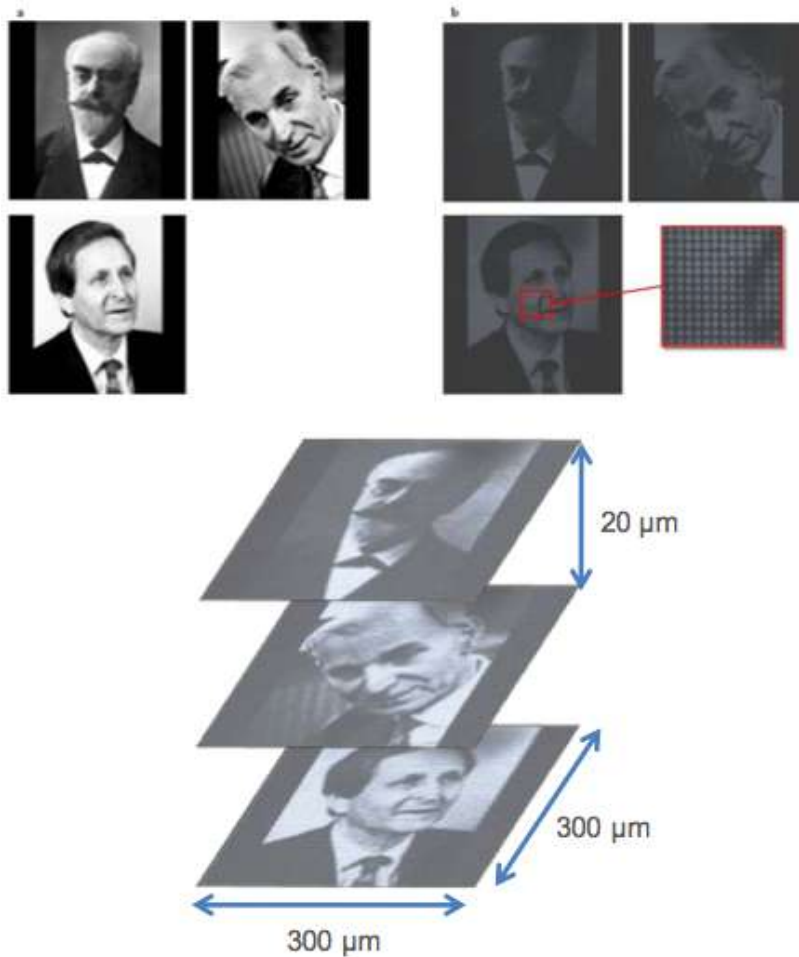


Fig. 5. Polarization optical micrograph (a) and second harmonic generation microscope observation (b) for the curved line (designed as a ground picture (bird) in Nazca) on the surface of glass written by Nd:YAG laser irradiation.

# De nouvelles applications

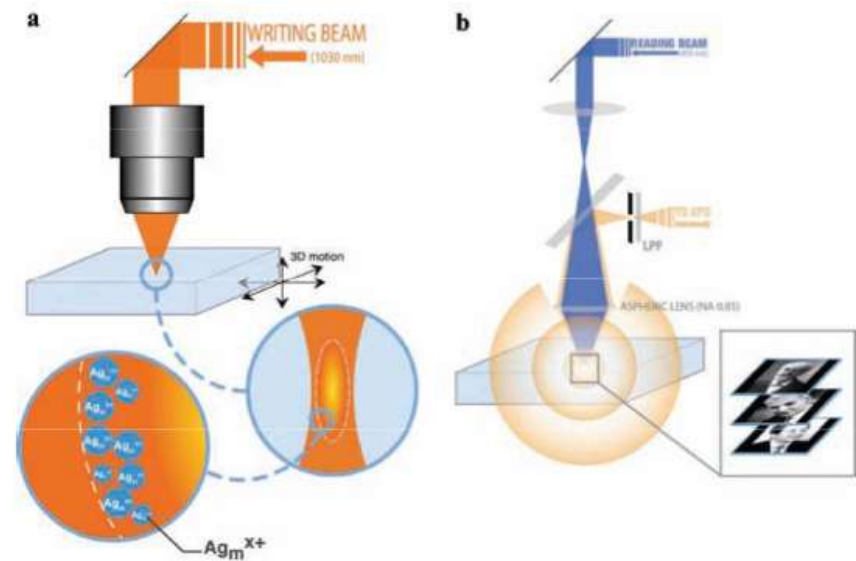
Dans le domaine de l'optique

Cristallisation induite par irradiation laser



Ecriture en volume  
Localisation en 3D

Propriétés modifiables de façon permanente



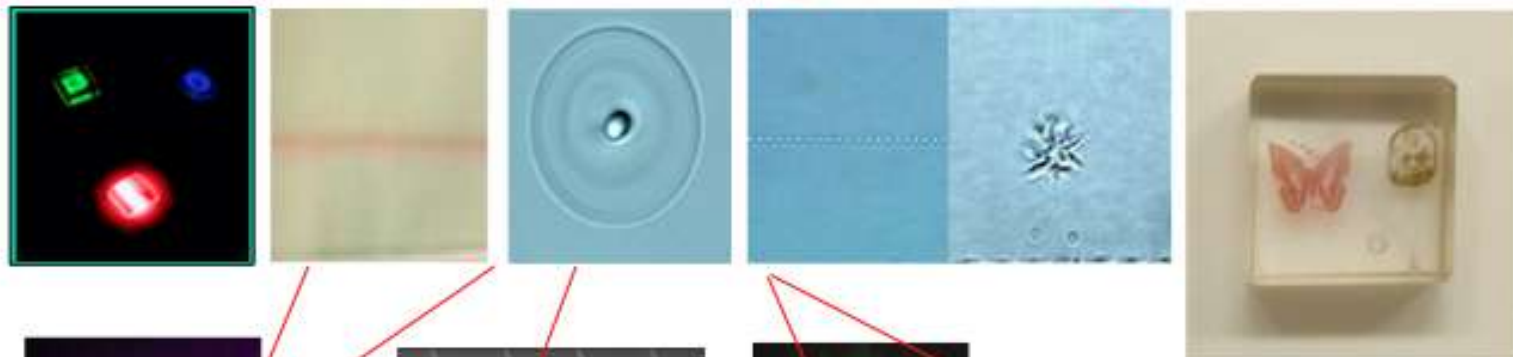
# De nouvelles applications

Dans le domaine de l'optique

Cristallisation induite par irradiation laser

**Perspectives d'applications**

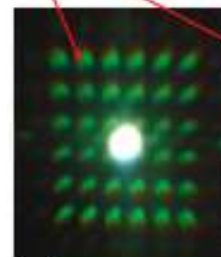
Réseaux de Bragg  
Modulateurs, interrupteurs optiques, absorbant saturable



Memoire optique 3D



Guide d'onde  
Canaux  
microfluidiques



Réseaux



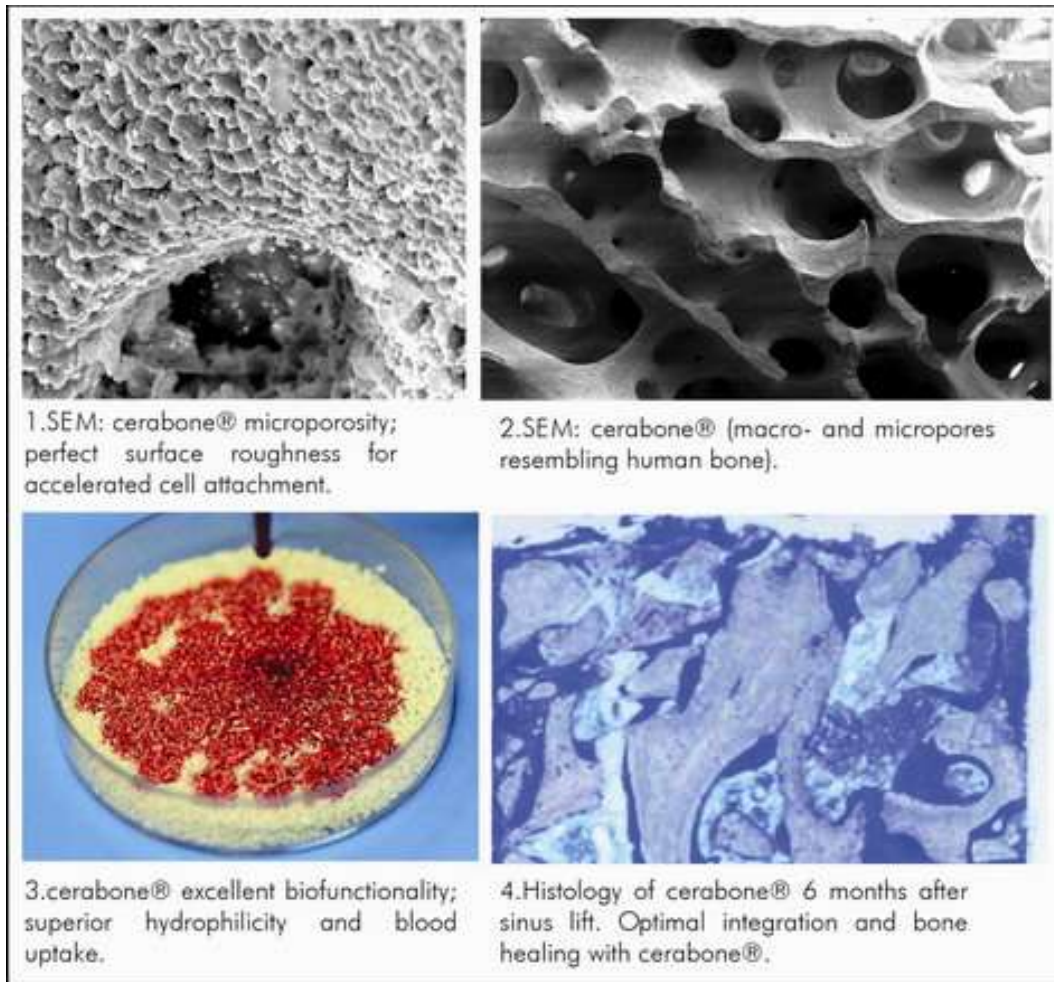
Micro-lentille, Lames d'onde  
Rotateur de polarisation achromatique

Microstructures en 3D  
Polariseurs, Capteurs SPR

# De nouvelles applications

## Biomatériaux

cerabone®



Si, CA, Mg, P  
Apatite +  $\beta$ -wollastonite  
+ verre

Remplacement osseux

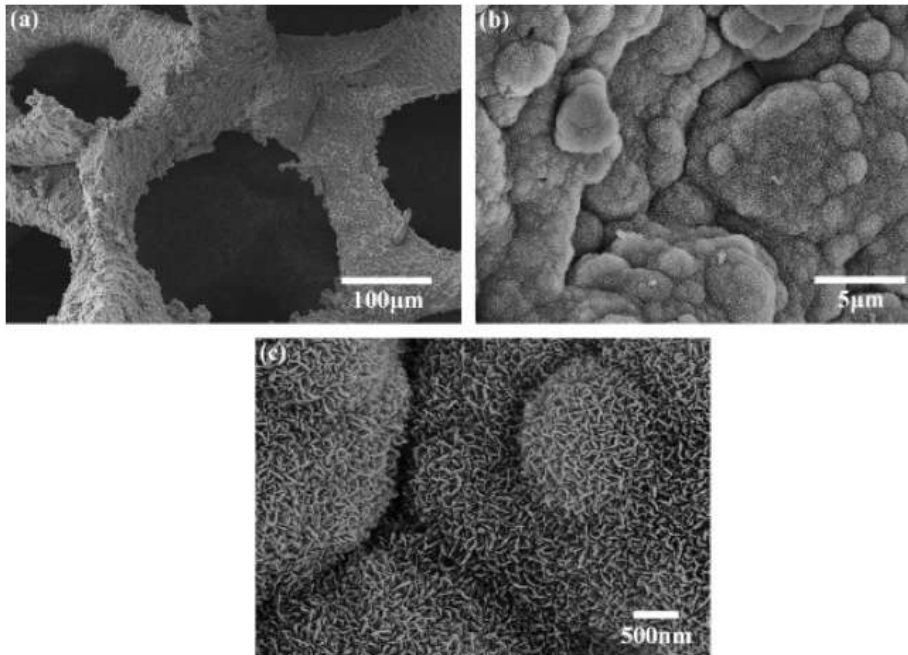
Aussi Bioverit®



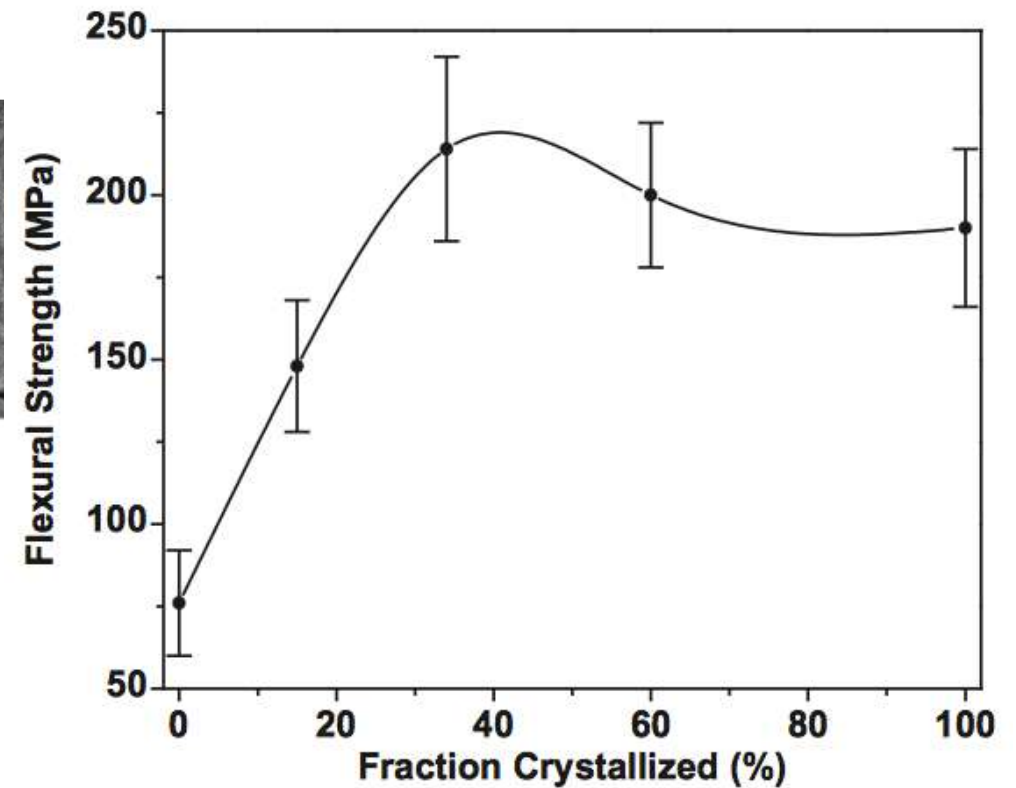
# De nouvelles applications

## Biomatériaux

Souvent par méthode sol-gel,  
importance du frittage



Cristallinité et propriétés mécaniques



*Gerhardt & Boccaccini, Materials 3(2010) 3867*

*Peitl et al., Acta Biomaterialia 8(2012)321*

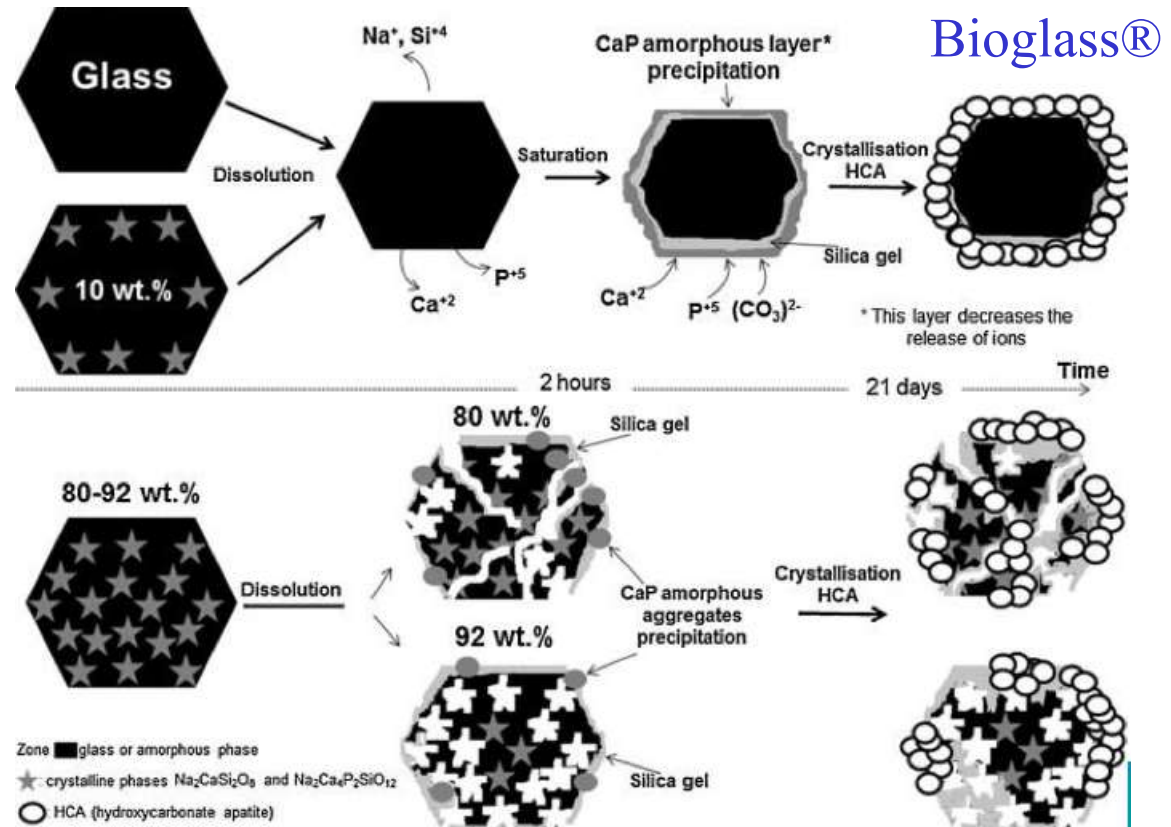
# De nouvelles applications

## Biomatériaux

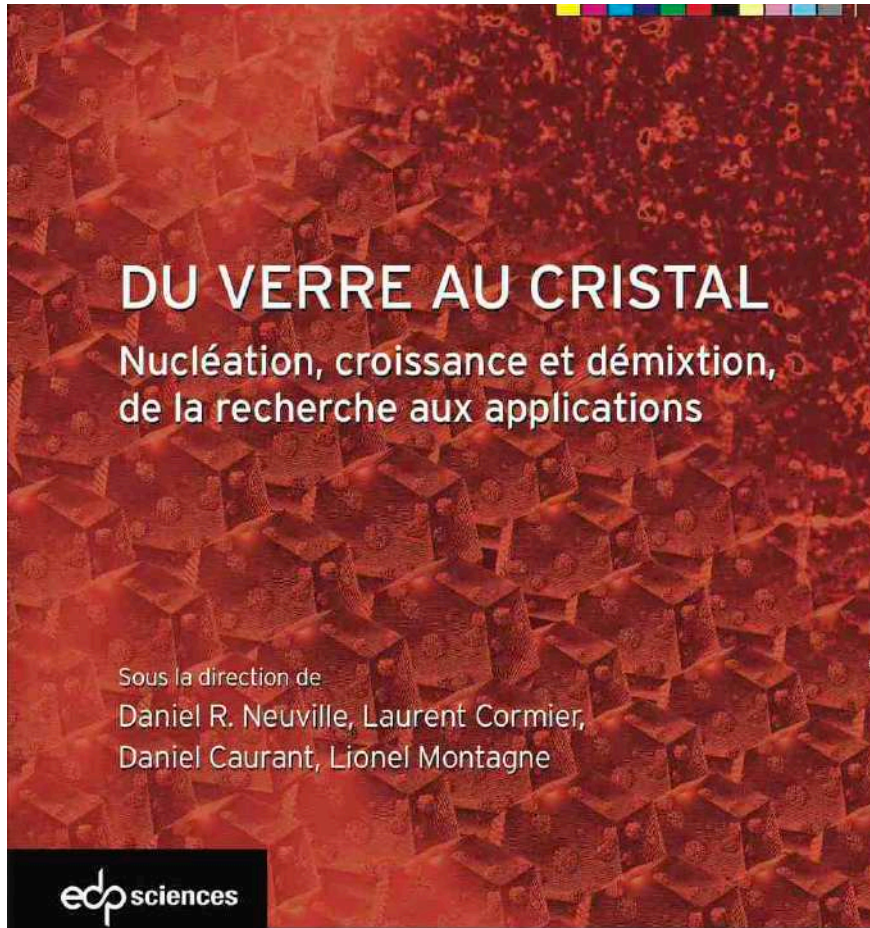
Souvent par méthode sol-gel, importance du frittage

modulation de la bioactivité en jouant sur la cristallinité

- Applications dentaires – structures
- cosmétiques
- reconstruction osseuse – revêtements bioactifs
- Applications orthopédiques – comblement osseux
- Verres biocides



# Du verre au cristal



Pour tout savoir en détails ....

Livre collectif en français

GDR Verre  
& USTV

24 chapitres  
600p



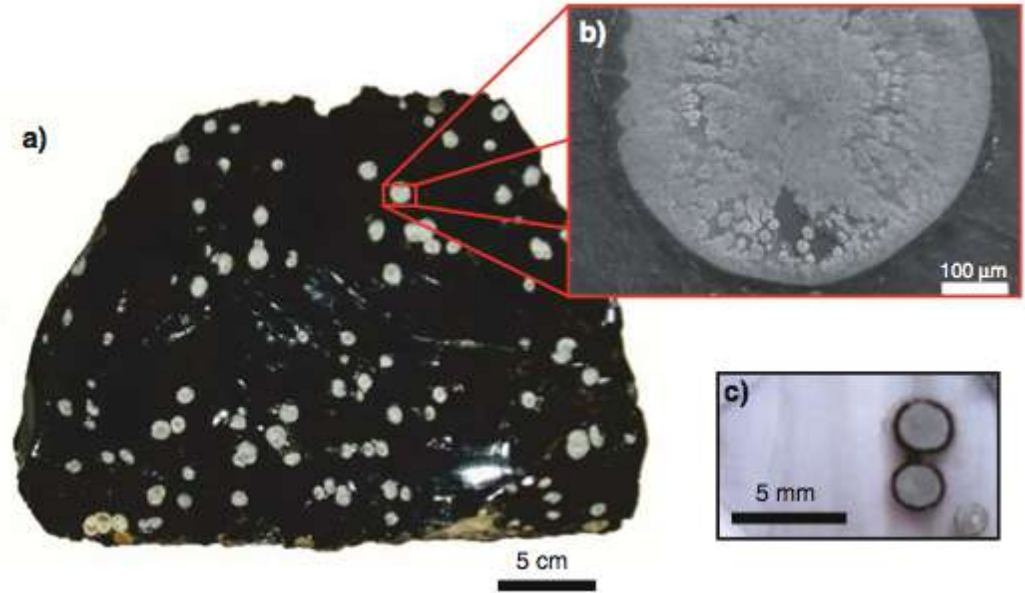
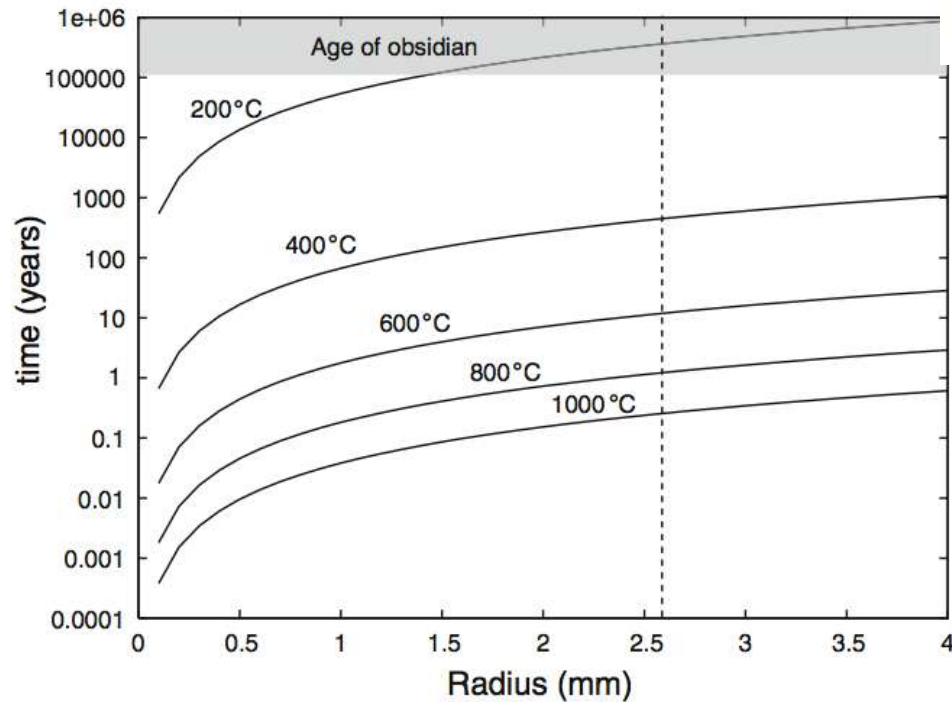
« cristallisés » de la manufacture de Sèvres, Cité de la Céramique

*<http://www.photo.rmn.fr/>  
Dargaud, Chapitre 24*

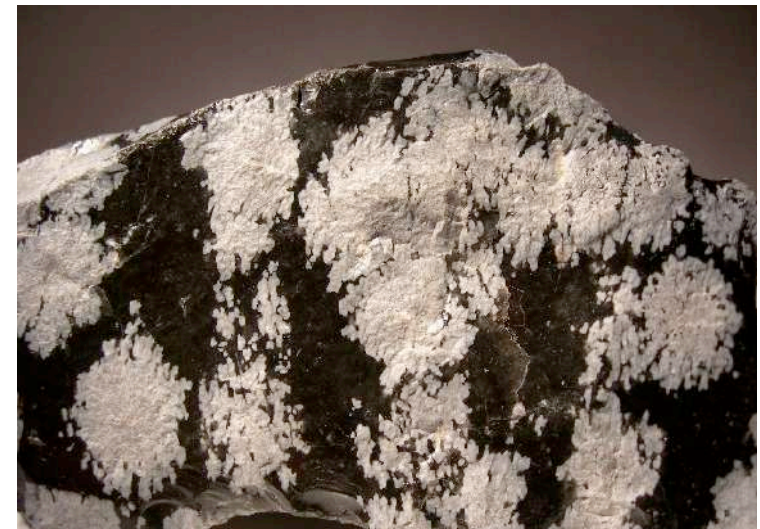
**Merci pour votre attention**

# Obsidiennes

- Cinétiques de formation



- Plagioclase, SiO<sub>2</sub> polymorphe (cristobalite), magnétite (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



# Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Paramètres critiques dépendent désormais de la composition du germe  $\alpha$

$$r^* = \frac{2\gamma}{c_\alpha \Delta\mu} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(c_\alpha \Delta\mu)^2}$$

avec  $c_\alpha = \Sigma(n_{j\alpha} / V_\alpha)$

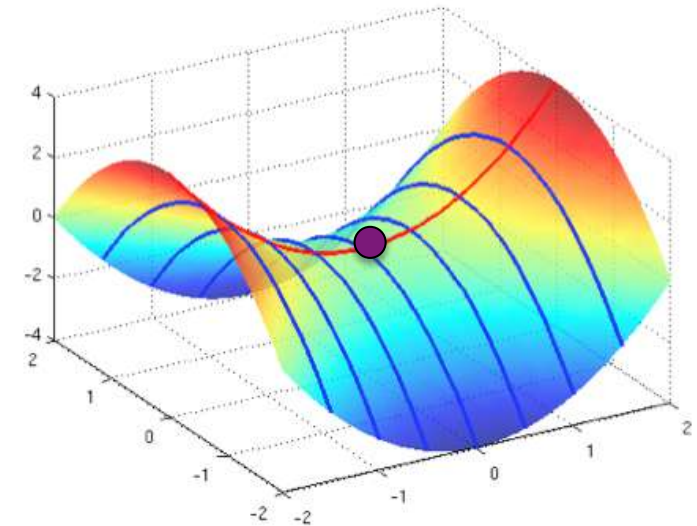
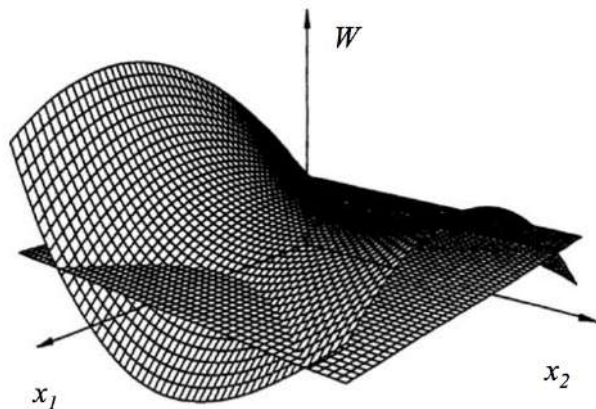
$$\Delta\mu = \sum x_{j\alpha} [\mu_{j\alpha} - \mu_{j\beta}]$$

✓ Germe critique correspond au minimum de  $W^*$  en fonction de toute variation permise de la composition du germe:

Le germe peut changer sa taille ET sa composition

✓ Maxima pour  $W$  en fonction de la taille du germe et minima de  $W$  en fonction de variations de composition

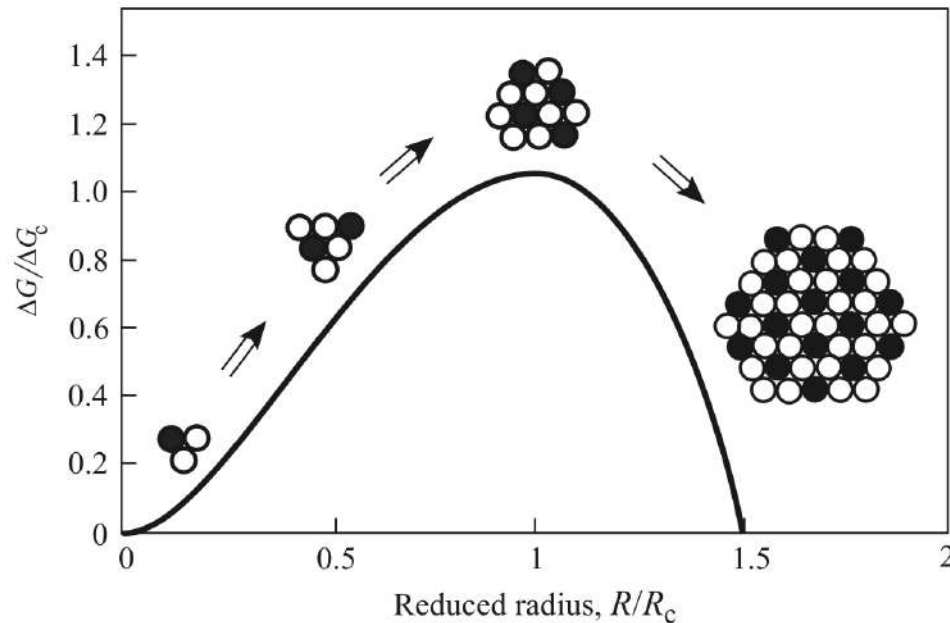
$$\left. \frac{\partial W^*}{\partial x_{j\alpha}} \right|_{x_{i\alpha} = \text{const}, i \neq j; \{x_\beta\} = \text{const}} = 0$$



# Approche généralisée de Gibbs (GGA)

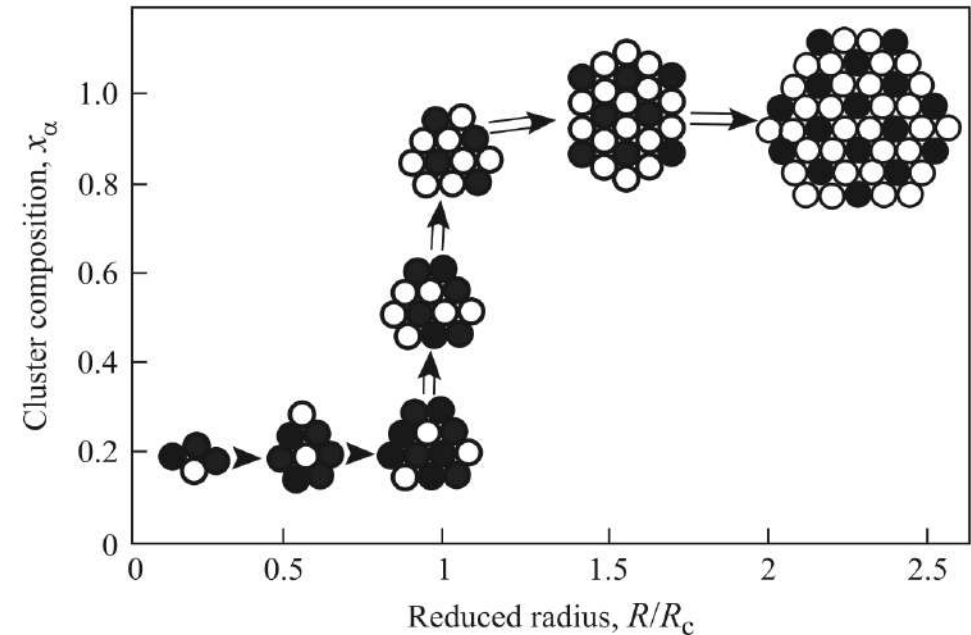
Que montre cette théorie ?

CNT



taille du germe évolue continument en conservant essentiellement la composition et la structure de la phase macroscopique finale

GGA



composition change, r cst

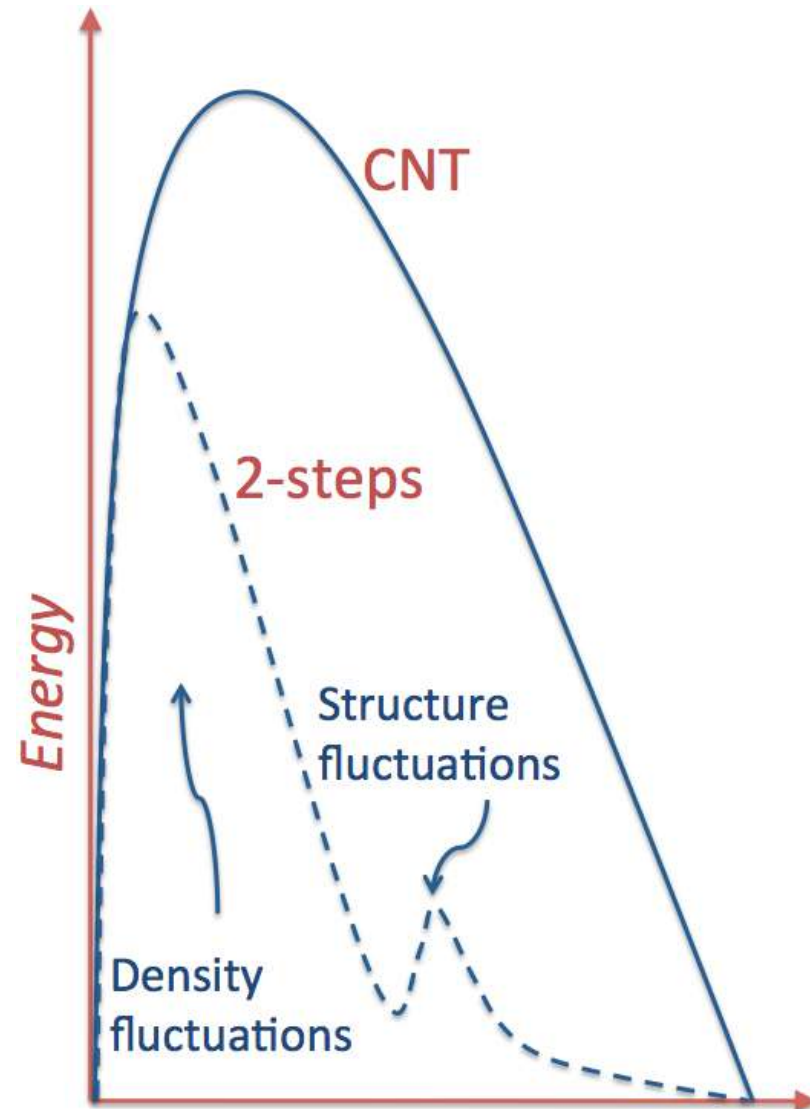
germe croît, composition quasi constante

germe atteint la taille critique, pas de changement de composition

# Two steps method

Consequence: nucleation is a process with at least two thermodynamic barriers

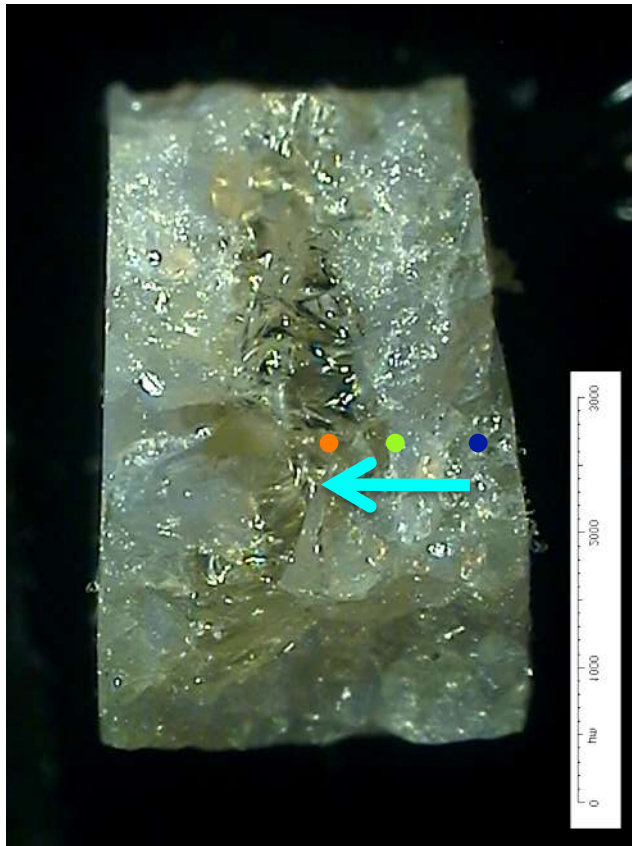
- ⇒ First barrier for the formation of a nucleus and second barrier for the transformation of this cluster into a crystalline germ
- ⇒ Low activation energy for each step





# Résolution spatiale, suivit du front de cristallisation

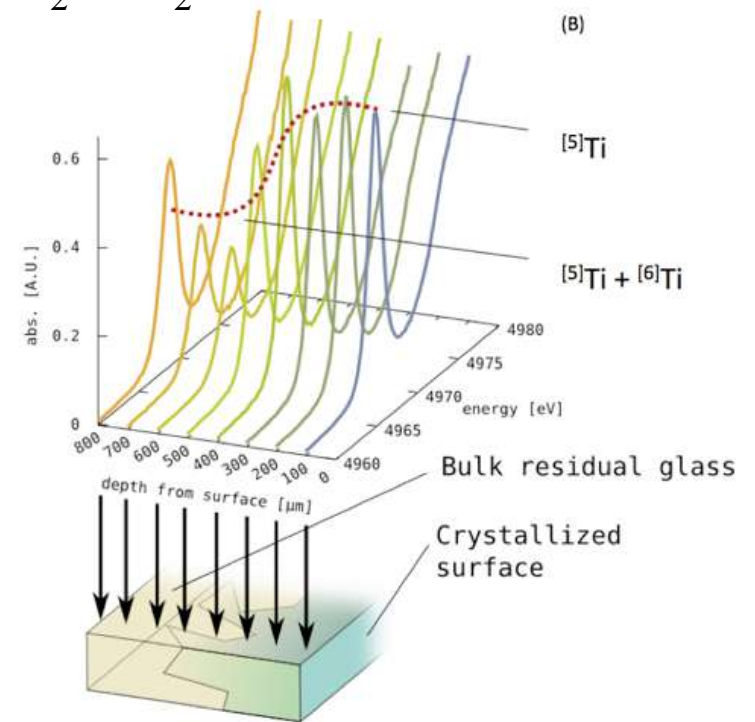
Traitement thermique : 15 min à 920°C (rampe 5°C mn<sup>-1</sup>)



Verre MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

XANES Seuil-K Ti  
(LUCIA, SOLEIL)

Changement de  
coordinence

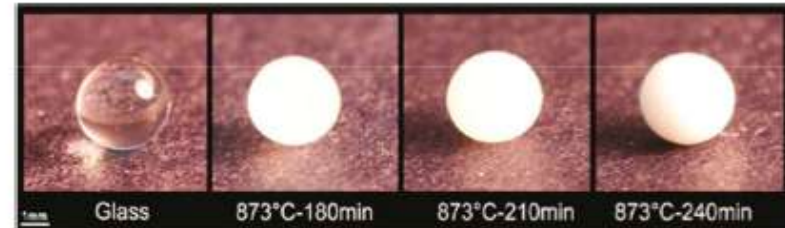


Echantillonnage depuis la surface avec des pas de 100 μm

*Cormier et al., Crystal Growth & Design 11(2011)311*

### ❖ Vitrocéramiques YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ )

- But : émission lumière blanche
- Dopage  $Ce^{3+}$  → Emission jaune (ex. LED 465 nm)
- Améliorer la transparence et le taux de cristallisation (opacité apparaissant rapidement...)



Fujita, *J. Sel. Topics in Quant. Elect.* 2008, 14 (5), 1387

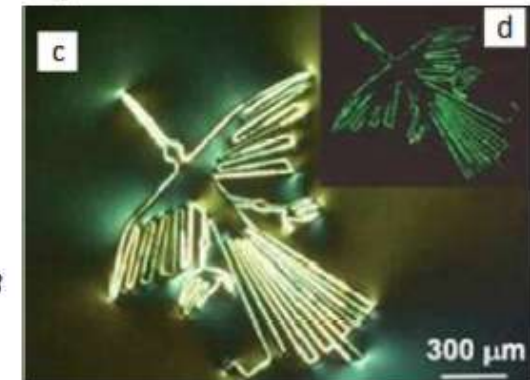
Alahrache, *JPC* 2011, 115 (42), 20499

### ❖ Niobates ( $LiNbO_3$ , $NaNbO_3$ , $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ ) et titanates ou borates de baryum

- Propriétés ferroélectriques
- Optique non linéaire (génération de seconde harmonique)
- Cristallisation par irradiation laser

Jain, *Ferroelectrics* 2004, 306, 111

Ihara, *Solid State Comm.* 2005, 136 (5), 273



### ❖ Gallogermanates (de baryum : BGG ; de sodium : NGG)

- BGG : transparence IR -  $20BaO-10Ga_2O_3-70GeO_2$  - Cristallisation de  $BaGe_4O_9$
- NGG : Luminescence IR (dopage  $Ni^{2+}$ ) ;  $70GeO_2 - 12Ga_2O_3 - 8Na_2O$

Bayya, Optical transmission of BGG glass material, US patent, 2005 ; Zhou, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19 (13), 2081

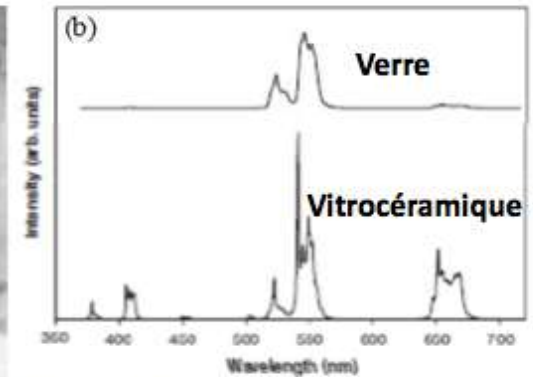
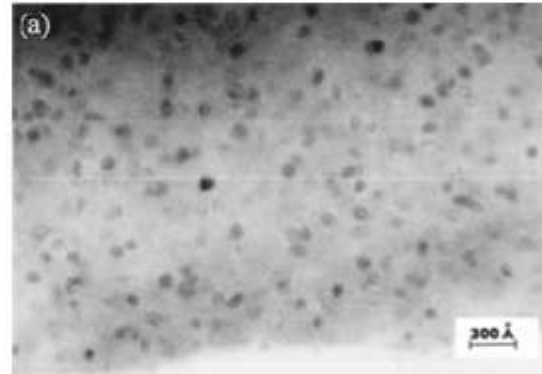
## ❖ Oxyfluorures à base de germanates

✓  $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2$

Auzel, *J Electrochem Soc* **1975**, *122* (1), 101

cristaux  $\beta\text{-PbF}_2$  10 nm

→ Amplification optique



$60\text{GeO}_2\text{-}20\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$  dopé  $\text{Er}^{3+}$  (Pan, *J. Lumin.*, (2007) 126, 251)

## ❖ Oxyfluorures à base d'aluminosilicates

$\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  → UC (ex. 980 nm)

Qiu, *Sci Tech Adv Mater* (2004), 5, 313

✓  $33\text{SiO}_2\text{-}17\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{PbF}_2\text{-}22\text{CdF}_2$  (Wang, *APL* 1993, 63 (24), 3268)

- Cristallisation de  $(\text{Cd,Pb})\text{F}_2$  (20 nm). Dopages ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) → Effet laser

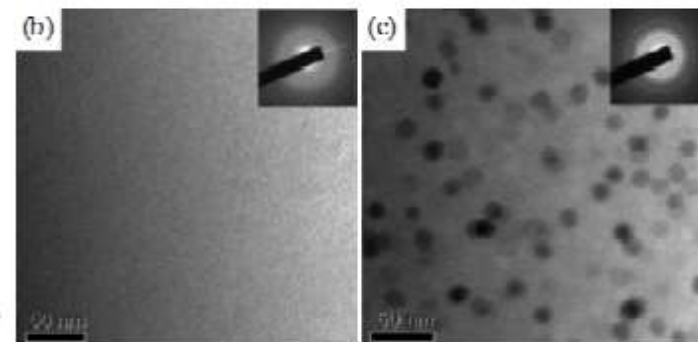
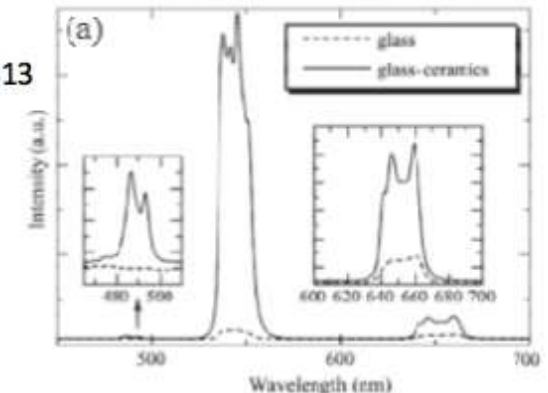
- ≠ dopages.  $\text{Nd}^{3+}$  : 85% de ségrégation! - Fibrage

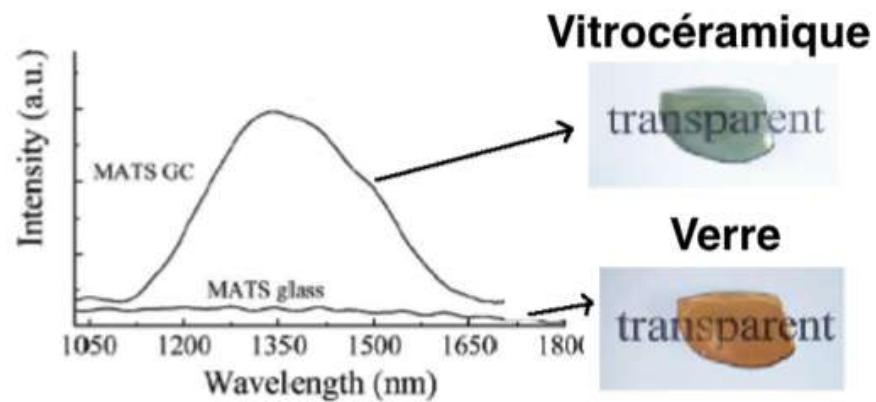
✓ Systèmes  $\text{CaF}_2$  ( $45\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{CaO}\text{-}25\text{CaF}_2$ )

✓ Systèmes  $\text{LaF}_3$  (Dejneka, *MRS Bulletin*, (1998) 23, 57) 57

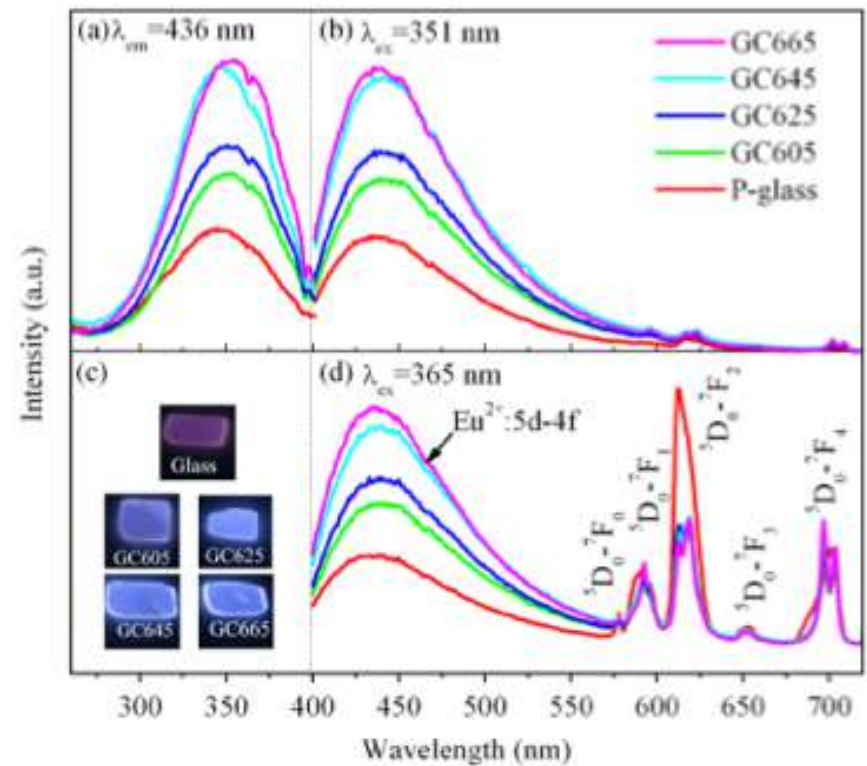
✓ Systèmes silicatés –  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$

x100/verre ; x10/fluorure

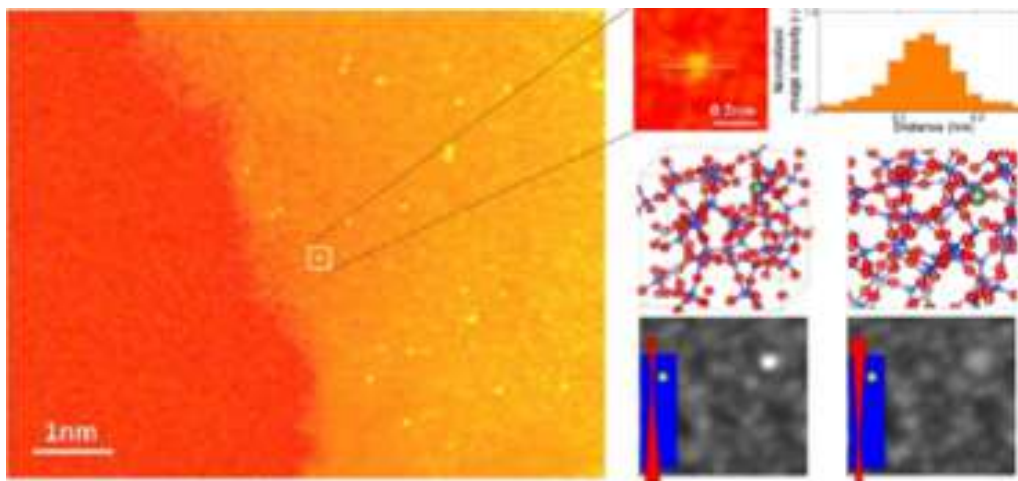




Luminescence de Ni dans le verre et la vitrocéramique (Zhou et al., JAP, 2007)



**Fig. 3.** (a) Excitation spectra ( $\lambda_{em} = 436 \text{ nm}$ ), (b) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$ ), (c) luminescence photos (under 365 nm light radiation in dark), and (d) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ) of P-glass and glass-ceramics.



HAADF-STEM image

Guo et al., J. Am. Ceram. Soc., 94 [6] 1651–1653 (2011)

# Degré de complexité impliquée dans les transformations de phase

Fluorescence : terre rares incorporé dans des cristaux

Photogravure

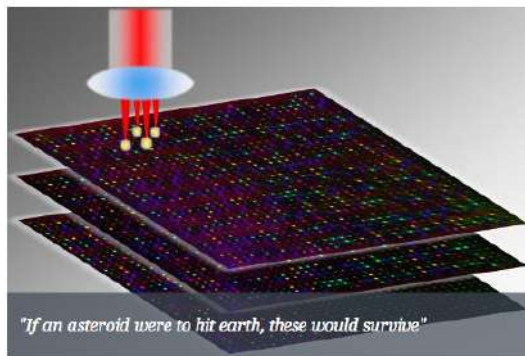
Laser femtosecondes

## "5D" data written in glass could last millions of years

Data etched in compact quartz could last for millions of years, researchers claim, and store hundreds of terabytes in a CD-sized disc



Posted by Chloe Green on 18 July 2013



Related topics  
Data  
Storage

Share article

ShareThis 81  
f Share 3  
in Share 3  
t Tweet 12  
+ googleplus 0

Short of time?

# SCIENTIFIC AMERICAN™

Sign In / Register

Search ScientificAmerican.com

Subscribe

News & Features

Topics

Blogs

Videos & Podcasts

Education

Technology :: Advances :: January 6, 2013 :: 14 Comments :: Email :: Print



See Inside

## Data Saved in Quartz Glass Might Last 300 Million Years

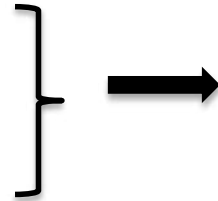
Sealed in quartz, information might be retained as long as 300 million years

By Timothy Hornyak

# Processus de cristallisation

## surface

- Impuretés, défauts
- influences mécaniques
- effets de l'environnement

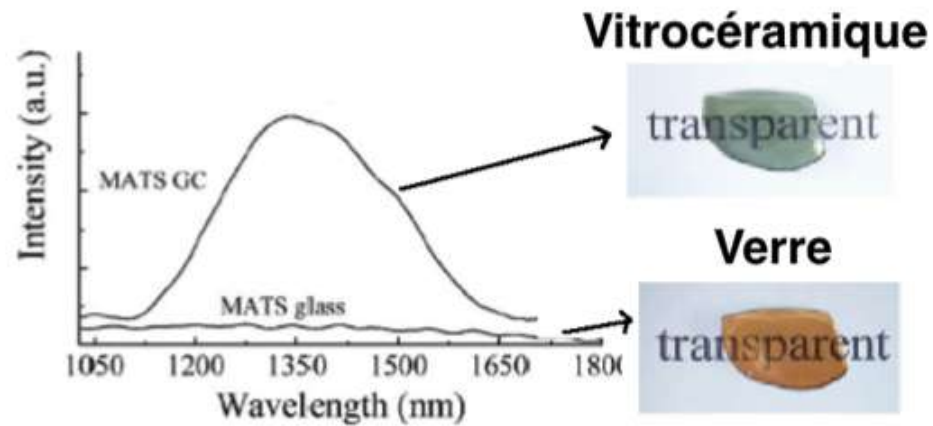


Réduction locale de la  
barrière d'énergie de  
nucléation

	$N = N_0$ homogène	$N < N_0$ hétérogène
nucléation de surface		
nucléation de volume		

● Sites actifs (N)      ◀ Cristaux

# Dopants : éléments de transition ou terres rares



Luminescence de Ni dans le verre et la vitrocéramique (Zhou et al., JAP, 2007)

aluminosilicate

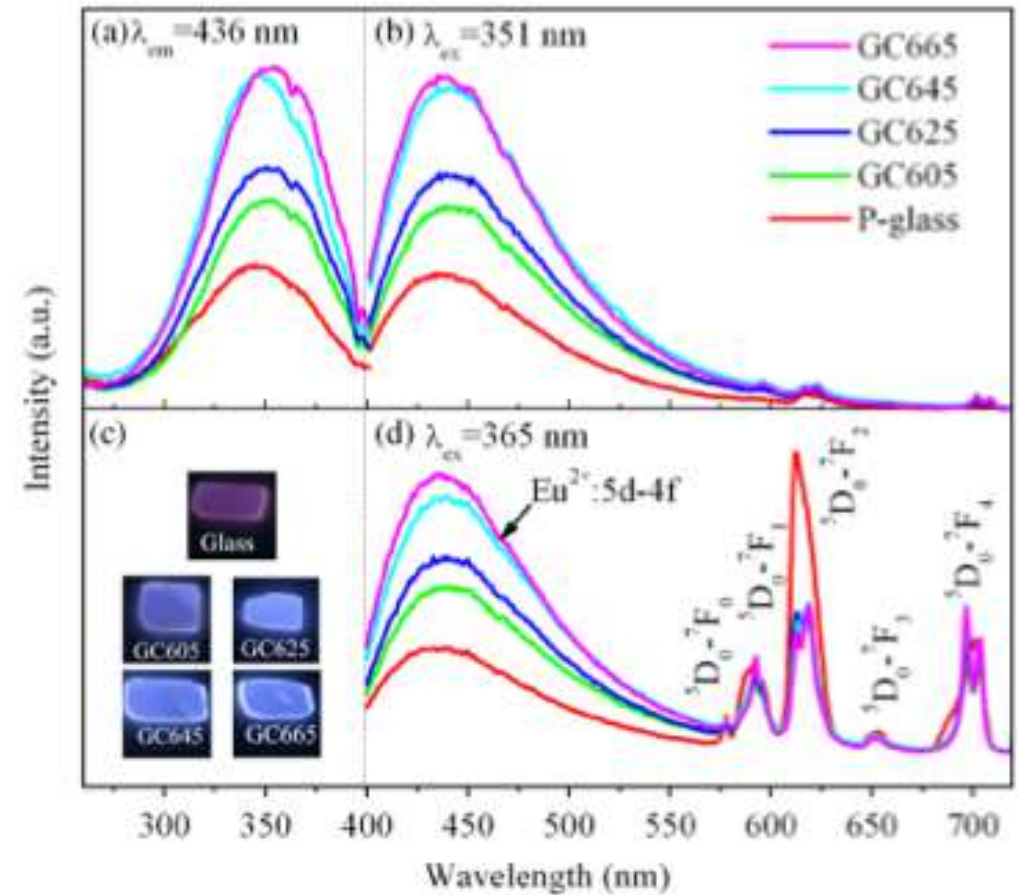


Fig. 3. (a) Excitation spectra ( $\lambda_{em} = 436$  nm), (b) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 351$  nm), (c) luminescence photos (under 365 nm light radiation in dark), and (d) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 365$  nm) of P-glass and glass-ceramics.

Guo et al., J. Am. Ceram. Soc., 94 [6] 1651–1653 (2011)

## Dopants : éléments de transition ou terres rares

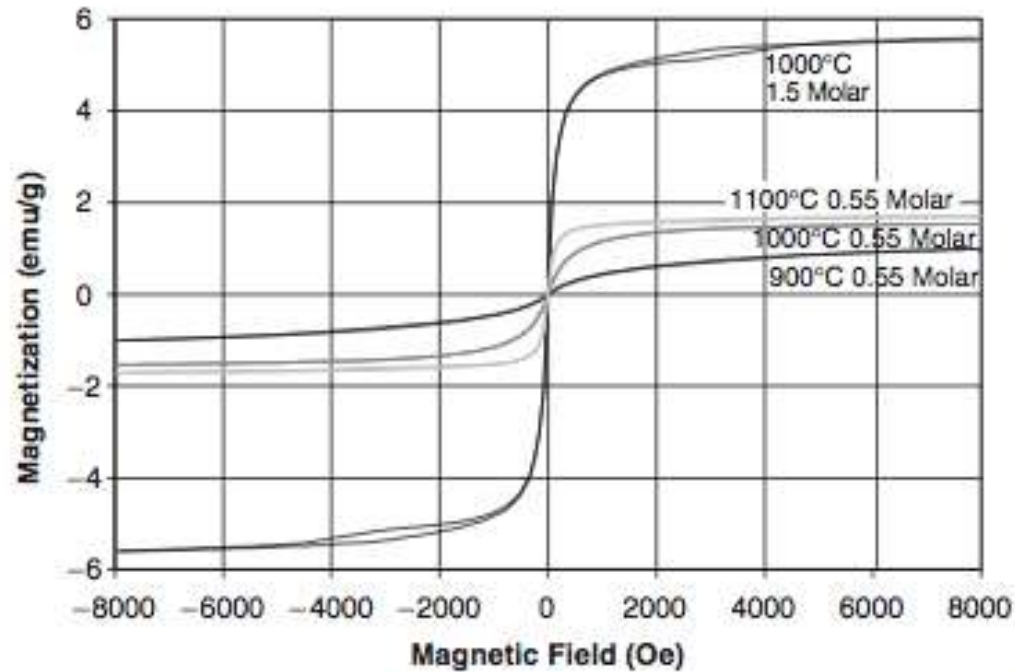


Fig. 1. Magnetic hysteresis loop for MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-doped samples fired in air.

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferite  
⇒ Propriétés magnétiques

Dejneka, J. Am. Ceram. Soc., 88 [9] 2435–  
2441 (2005)

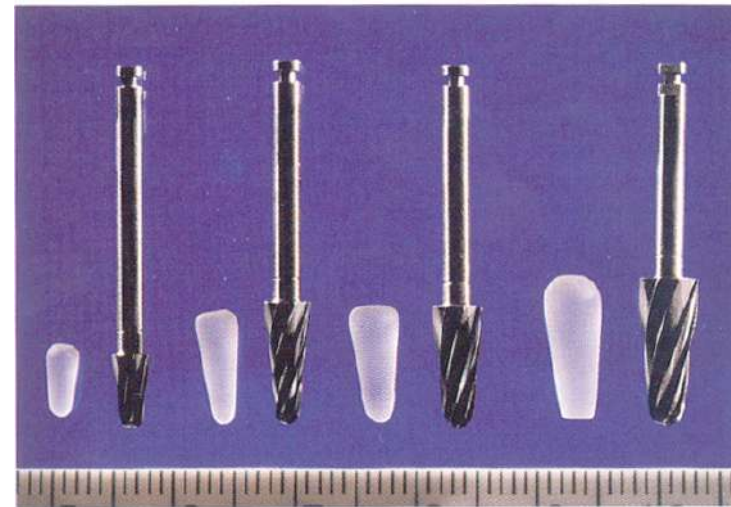


# Différentes matrices

## Implants osseux

**Table I. Composition and Properties of Bioactive Glasses and Glass-Ceramics Used Clinically for Medical and Dental Applications**

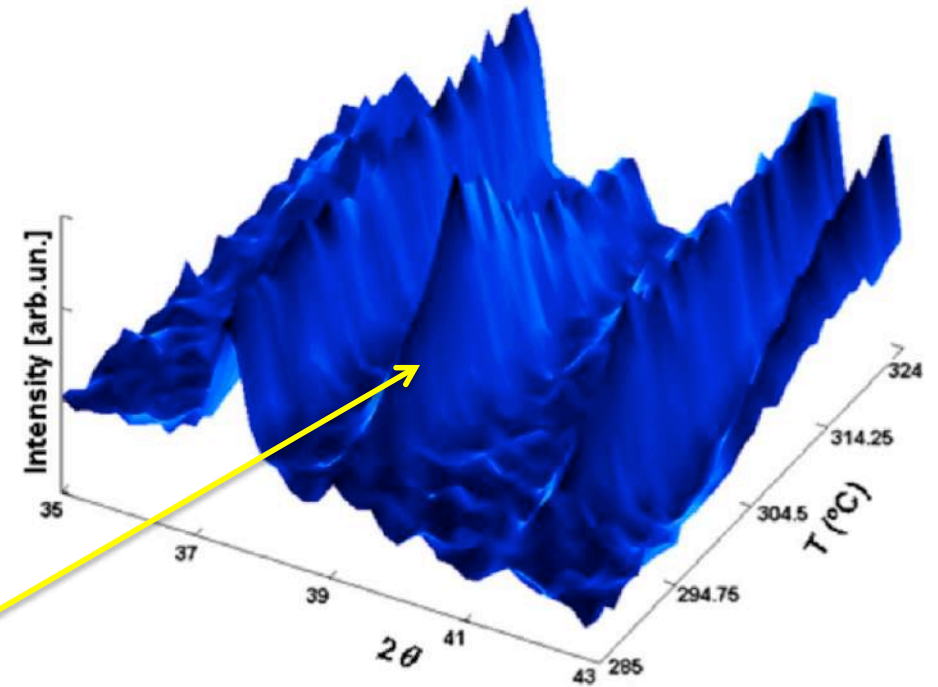
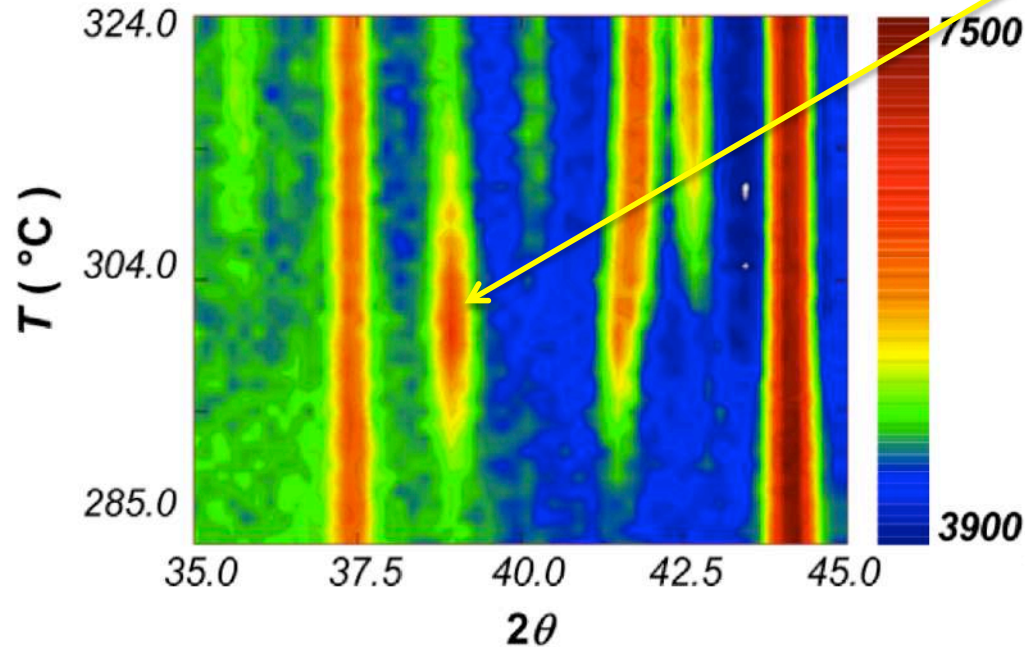
Composition (wt%)	45S5 Bioglass (NovaBone)	S53P4 (Abmin-Dent1)	A-W Glass-ceramic (Cerabone)
Na <sub>2</sub> O	24.5	23	0
CaO	24.5	20	44.7
CaF <sub>2</sub>	0	0	0.5
MgO	0	0	4.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	4	16.2
SiO <sub>2</sub>	45	53	34
Phases	Glass	Glass	Apatite β-wollastonite Glass
Class of bioactivity	A	A	B



Implants de verres bioactifs (45S5) et forets utilisés pour remplacer la racine des dents

## Ag<sub>25</sub>(Ge<sub>0,25</sub>Se<sub>0,75</sub>)<sub>75</sub>

Thermodiffractogramme de neutrons pour le verre Ag<sub>25</sub>(Ge<sub>0,25</sub>Se<sub>0,75</sub>)<sub>75</sub> entre 285 et 324 °C. Les graphes montrent notamment le pic à  $2\theta = 39^\circ$ , caractéristique de la phase intermédiaire Ag<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, dont l'intensité apparaît à 285 °C et commence à décroître au-dessus de 320 °C.



Verre Ag<sub>25</sub>(Ge<sub>0,25</sub>Se<sub>0,75</sub>)<sub>75</sub>

=> phase intermédiaire Ag<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>

=> Phases stables Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> and GeSe<sub>2</sub>

Projection 2D des  
thermodiffractogrammes de gauche  
révélant la phase intermédiaire vers  
39 °.