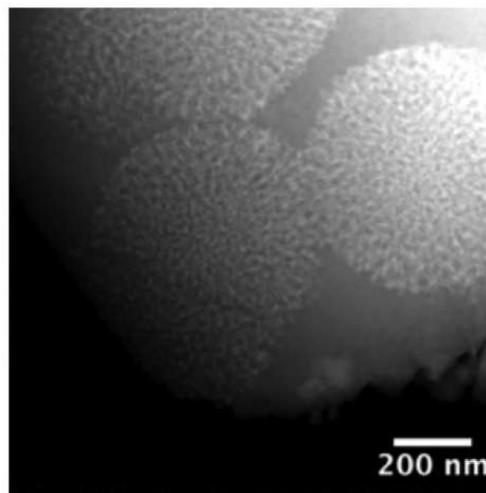


Vitrocéramiques : avancées récentes et tendances futures

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

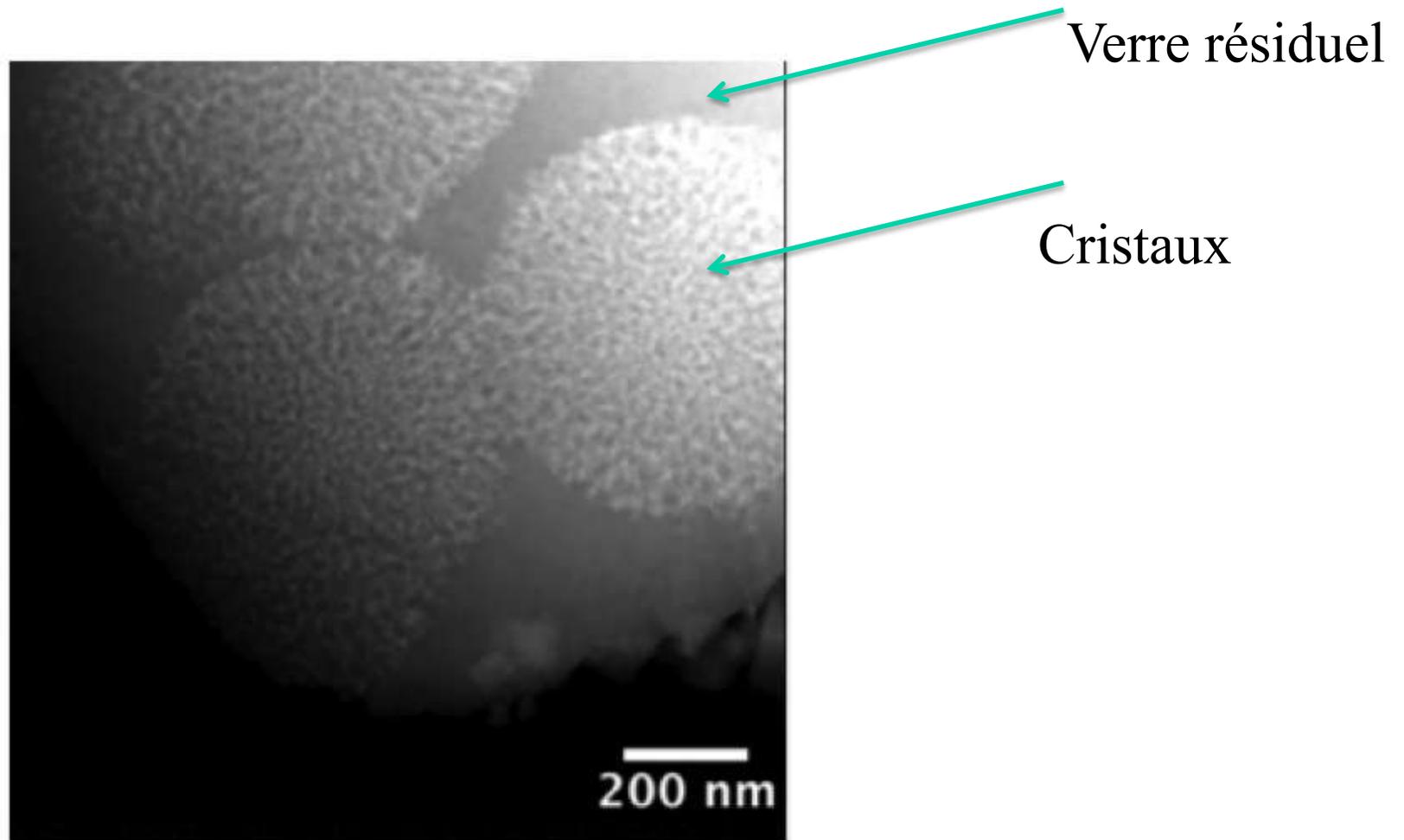
4 - Développements expérimentaux

5- Progrès de mise en forme

6 - De nouvelles applications

1 - Introduction : les vitrocéramiques

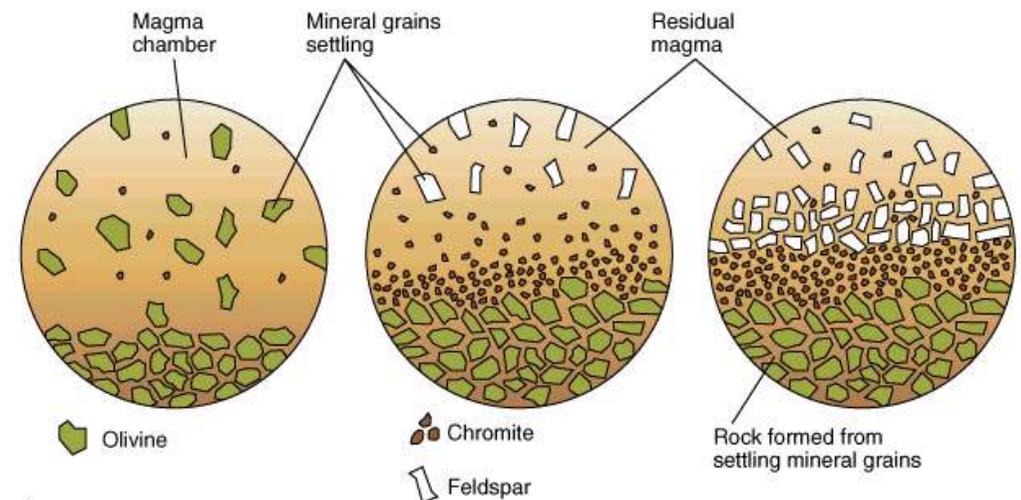
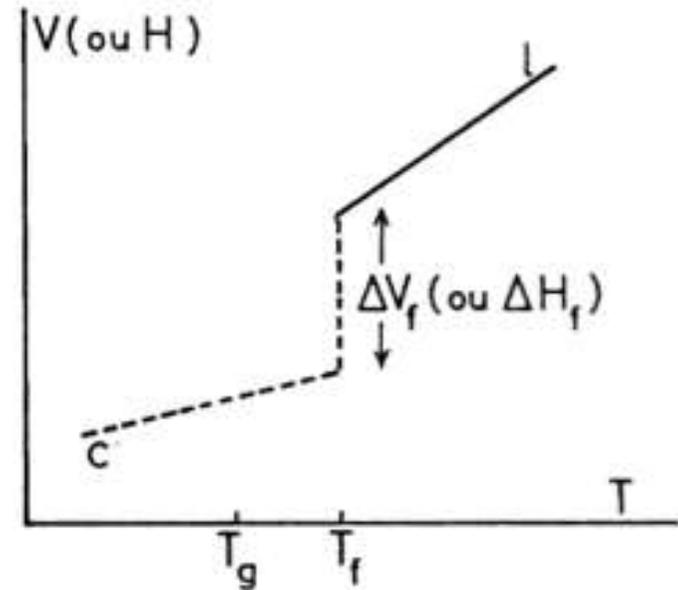
solides polycrystallins préparés par cristallisation contrôlée
des verres



1 - Introduction - cristallisation

- cristallisation peut survenir lors du refroidissement d'un liquide

⇒ très important pour les processus géologiques



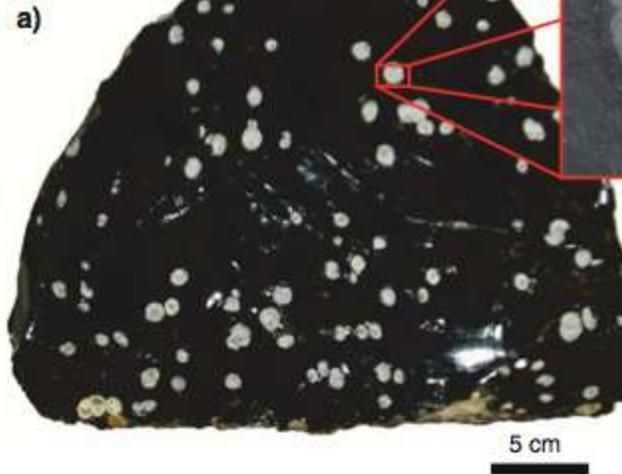
A.

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

Obsidiennes



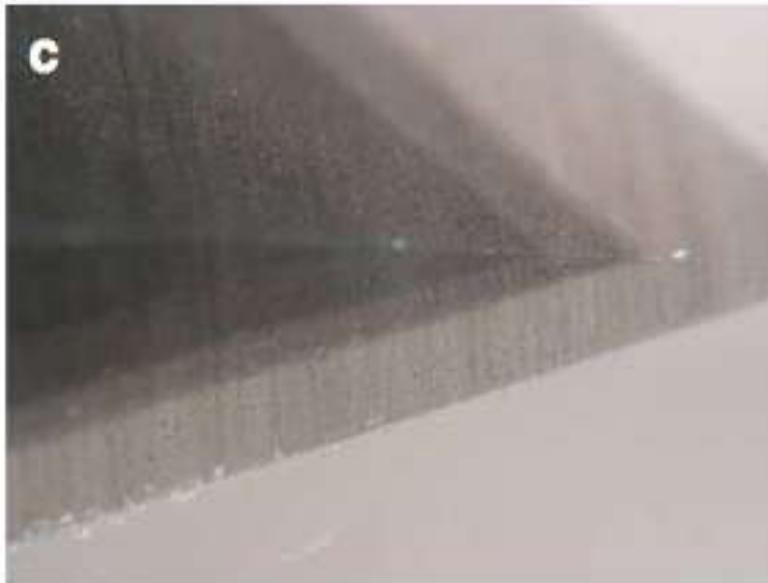
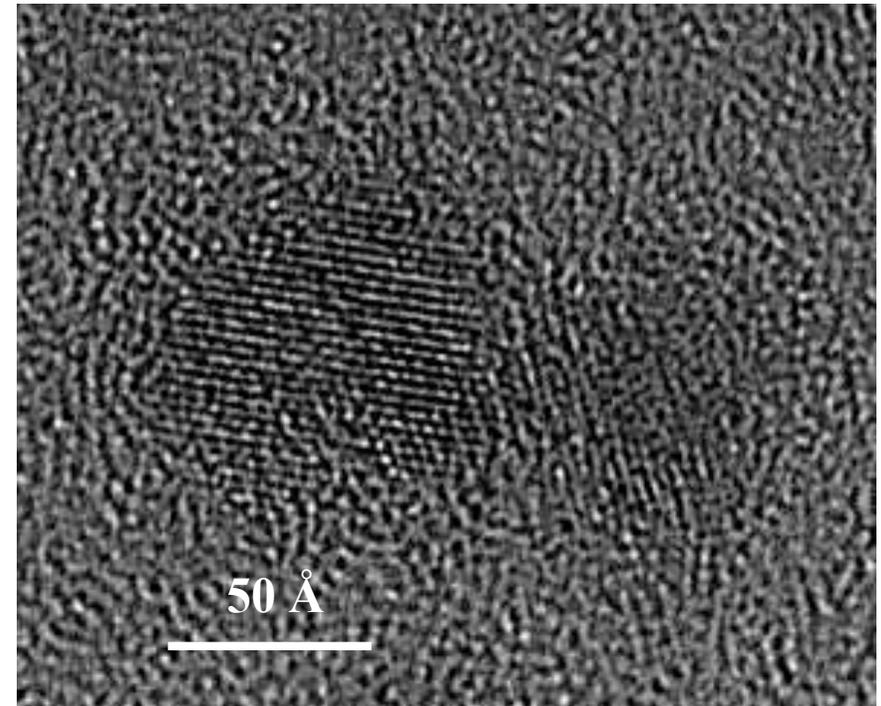
Major oxide (n = 136)	wt%
SiO ₂	75.0
TiO ₂	0.22
Al ₂ O ₃	12.0
FeO	3.23
MnO	0.11
MgO	0.1
CaO	1.68
Na ₂ O	4.19
K ₂ O	2.75
Total	99.3



•Plagioclase, SiO₂ polymorphe (cristobalite), magnétite (Fe₂O₄)

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

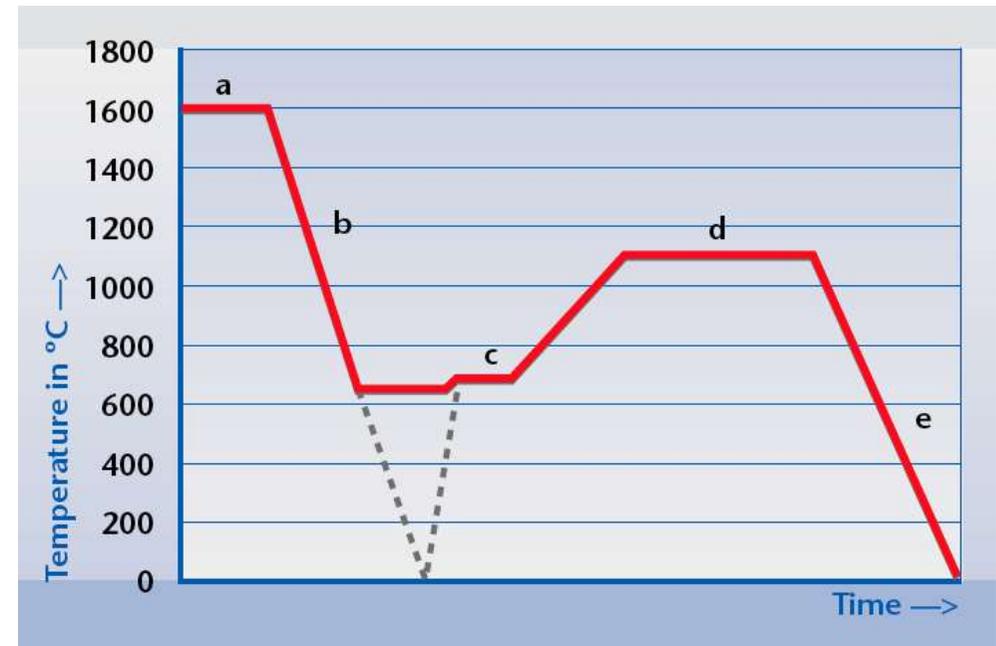
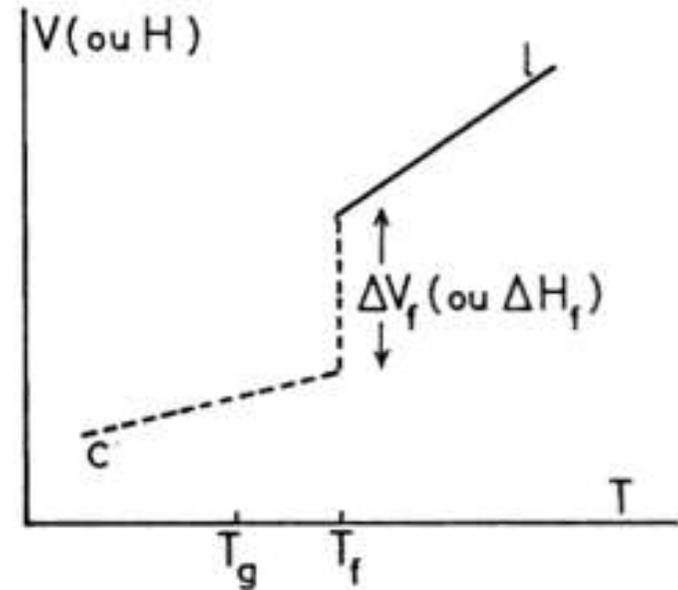
- cristallisation peut survenir lors du refroidissement d'un liquide

⇒ 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 μm
(\Rightarrow transparence)

✓ Verre résiduel, cristallinité 50 à 99%

✓ Catalyseurs possibles de germination :

- Métaux : Cu, Ag, Au, Pt
- Halogénures : fluorures, cryolite (Na_3AlF_6), fluosilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{F}_6$)
- Oxydes : TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , etc.

1 - Introduction

2 - Progrès théoriques

3 - Vers de nouvelles compositions

4 - Développements expérimentaux

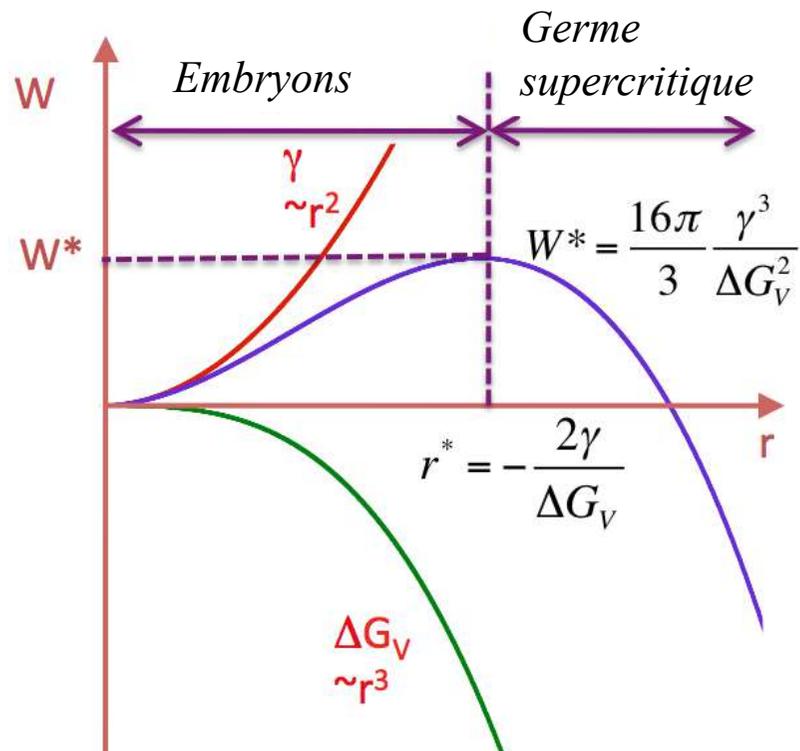
5- Progrès de mise en forme

6 - De nouvelles applications

La base : la théorie classique de la nucléation

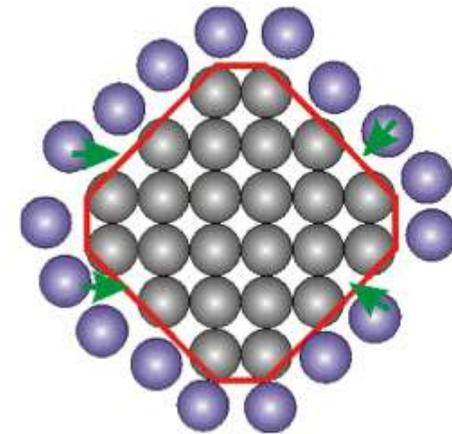
Repose sur la croissance d'un germe de taille critique

Aspects thermodynamiques



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

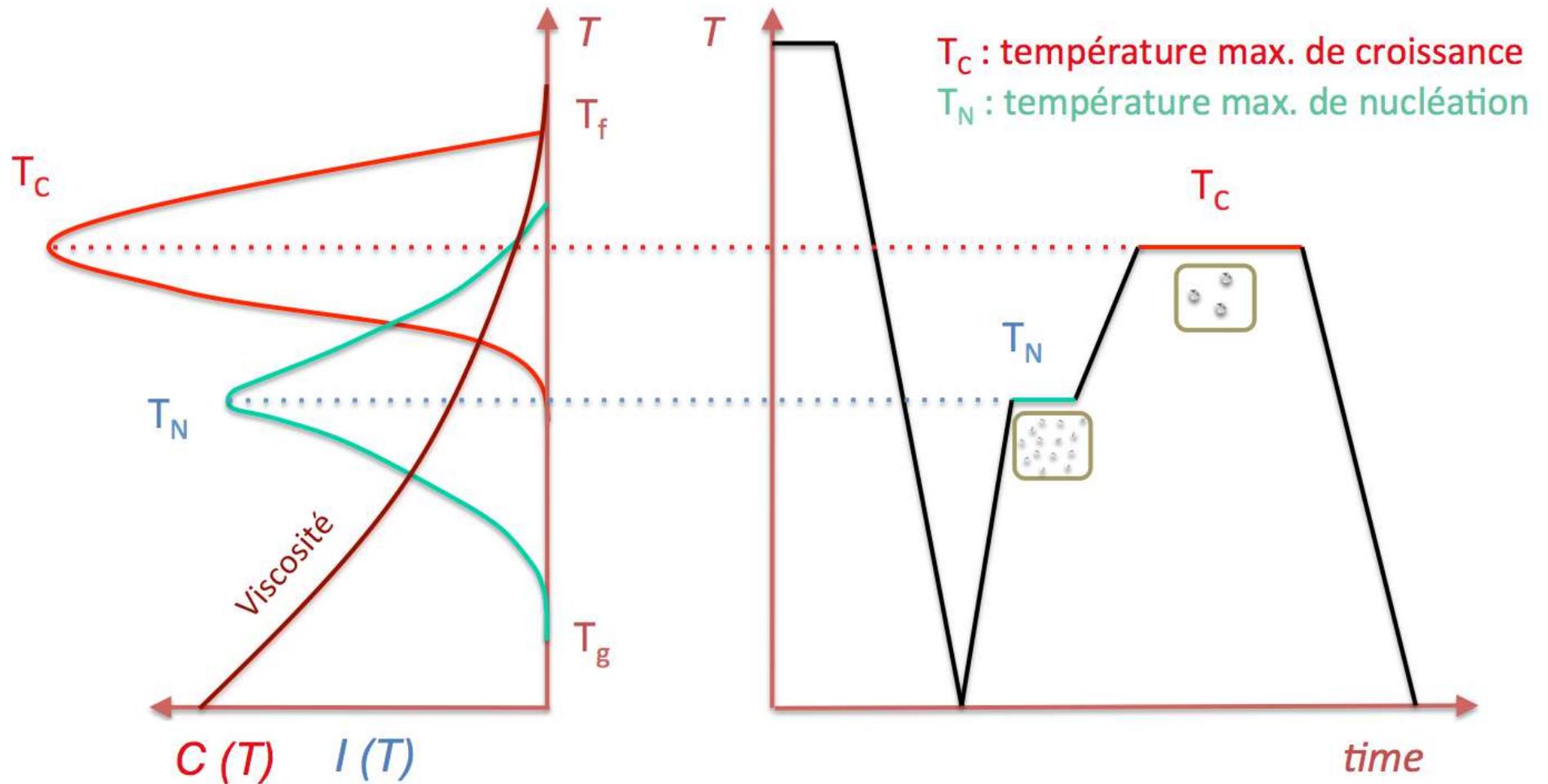
Aspects cinétiques



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

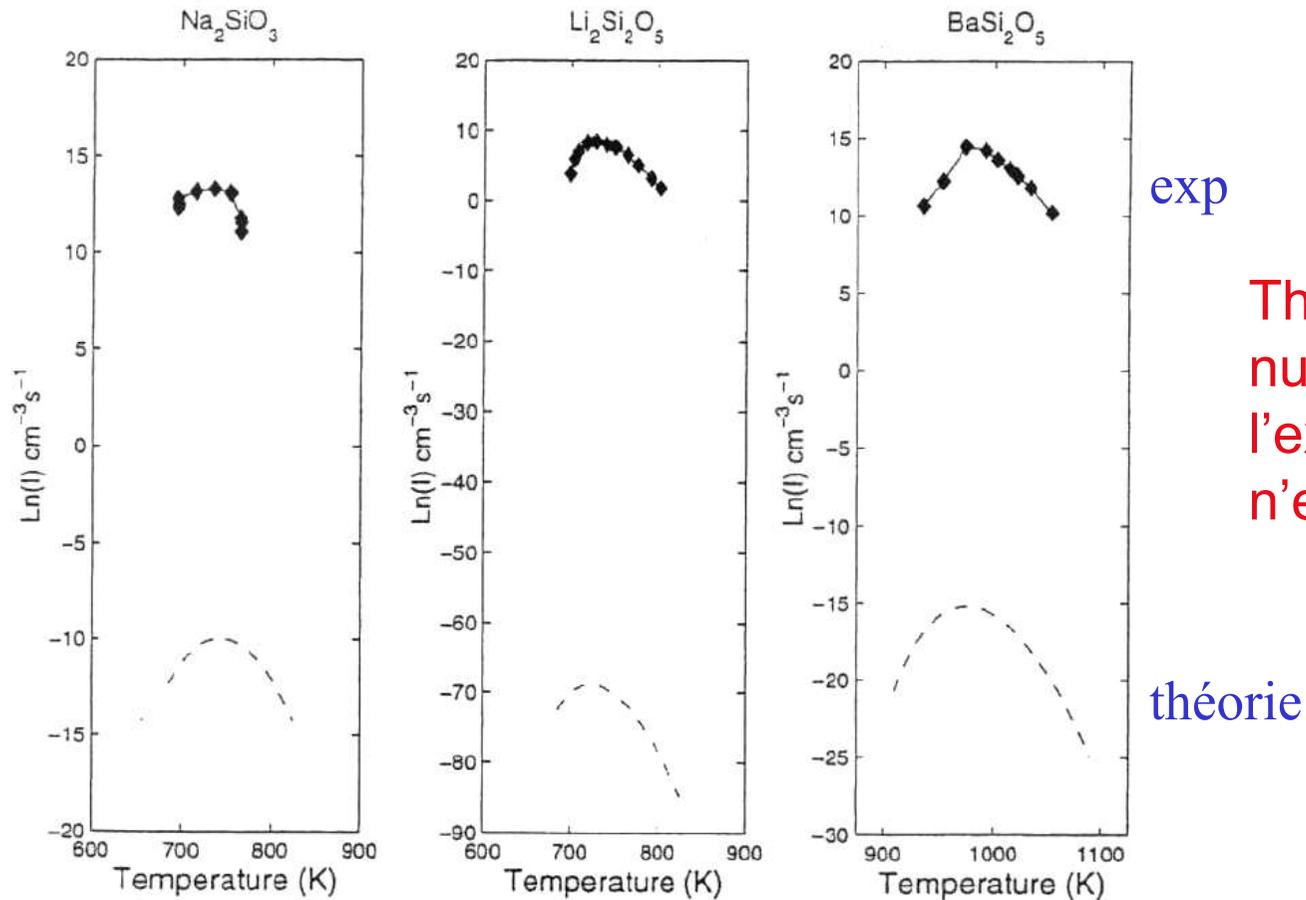
crystallisation = nucléation et croissance

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**

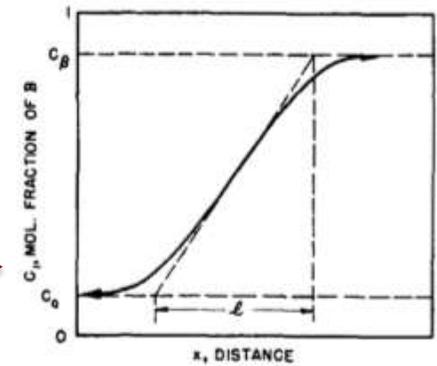
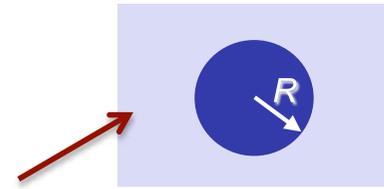
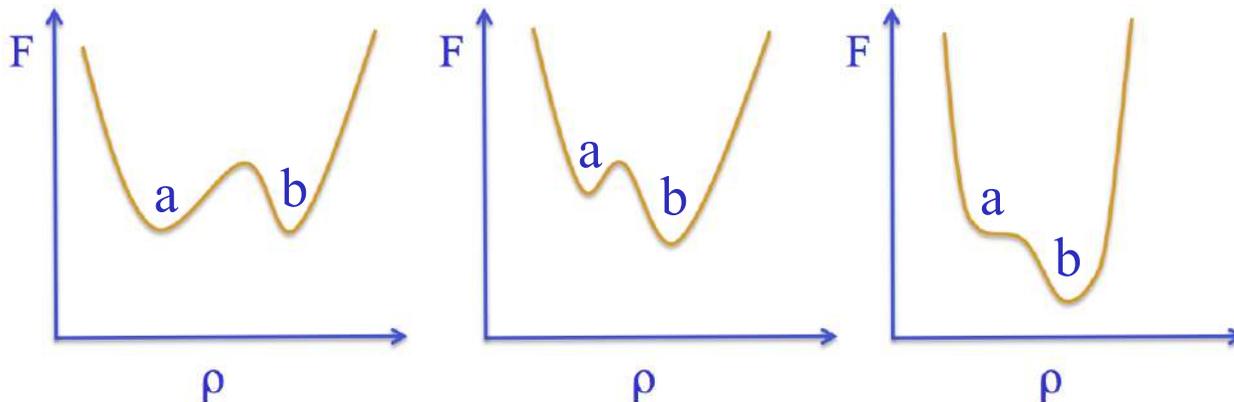


FIG. 2. Interface profile.

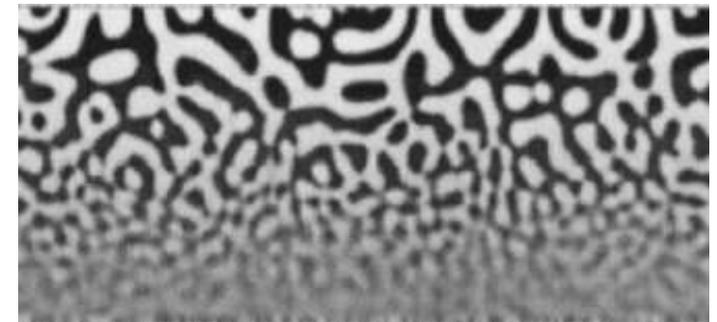
DFT : utile pour étudier la **séparation de phase**



Coexistence
d'équilibre

Région métastable

Région instable
correspondant au point
spinodal



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

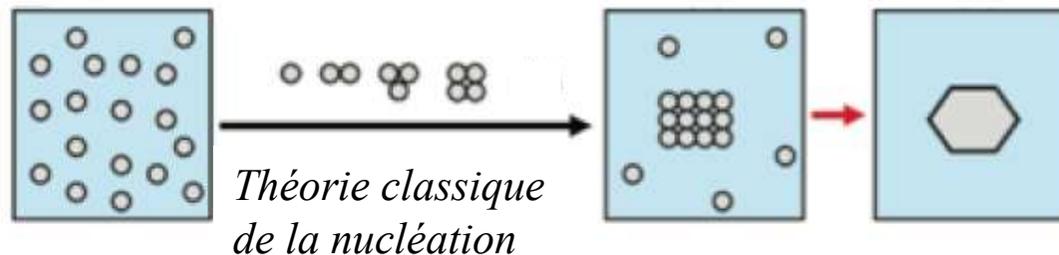
Limites de la théorie classique (CNT)

- 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

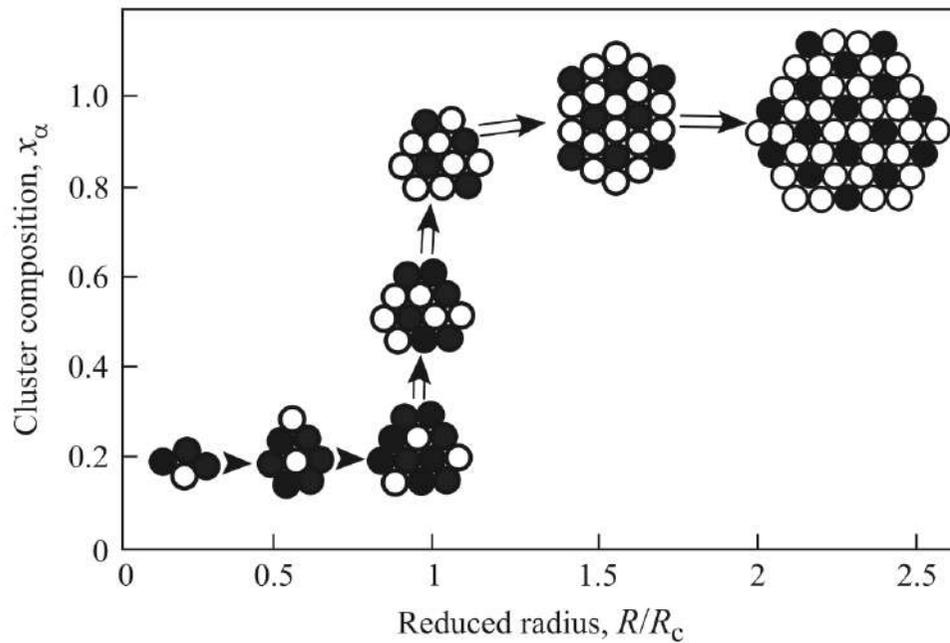
⇒ Inclus dans deux théories récentes

Approche généralisées de Gibbs (GGA)

Méthode deux-étapes

Modèles récents

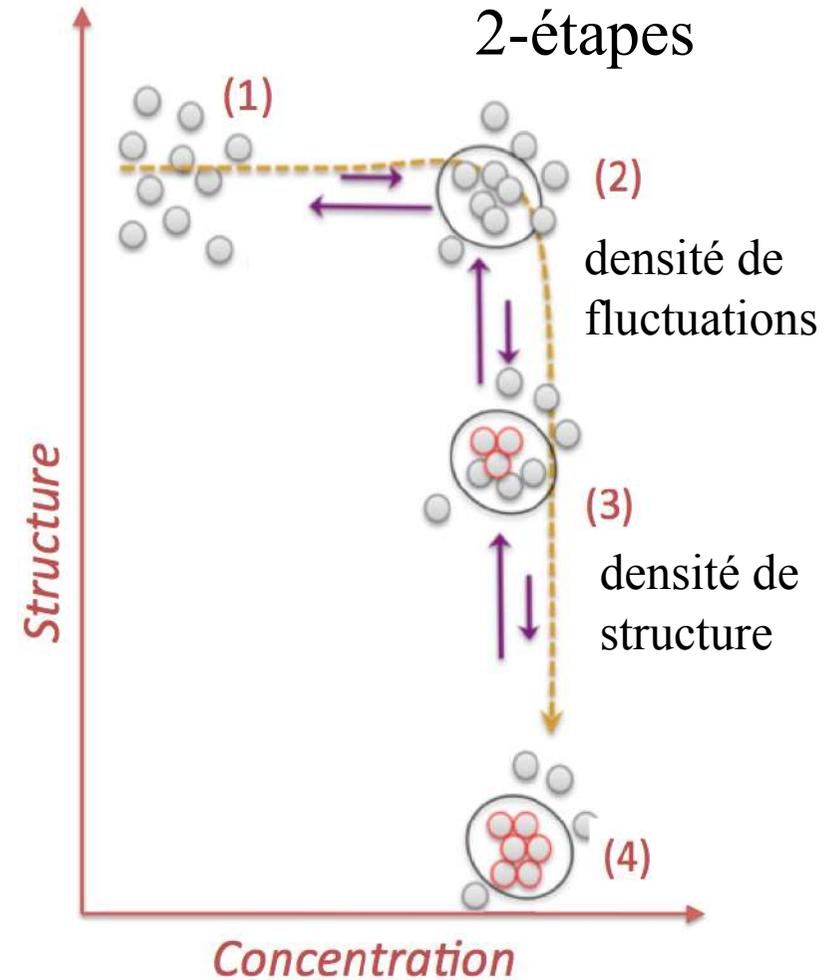
GGA



composition
change, r cst

germe atteint la taille
critique, pas de changement
de composition

germe croît,
composition
quasi constante

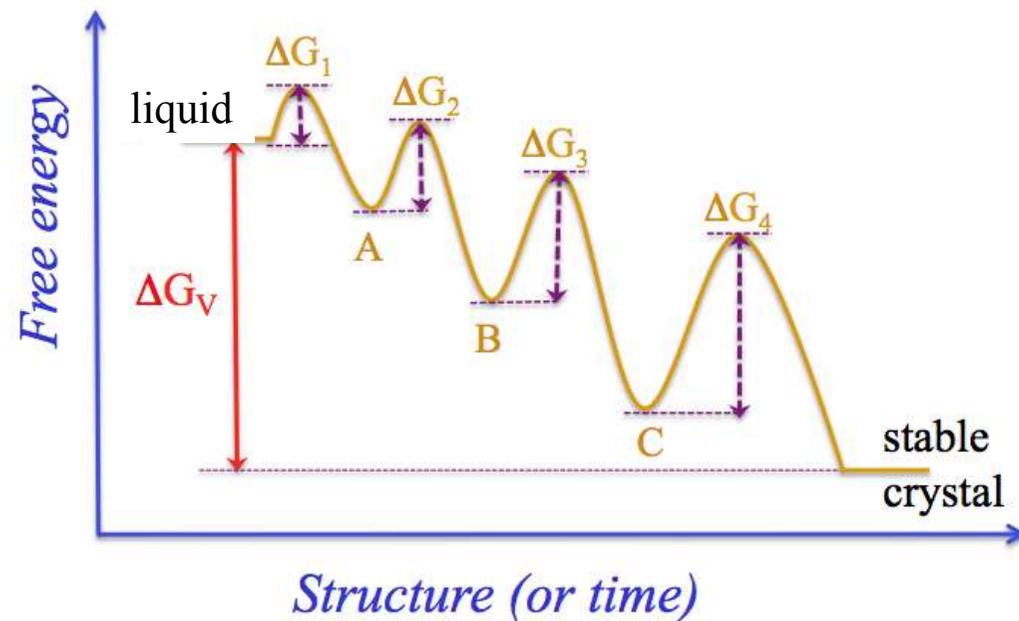


Règle d'Ostwald

- ✓ 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

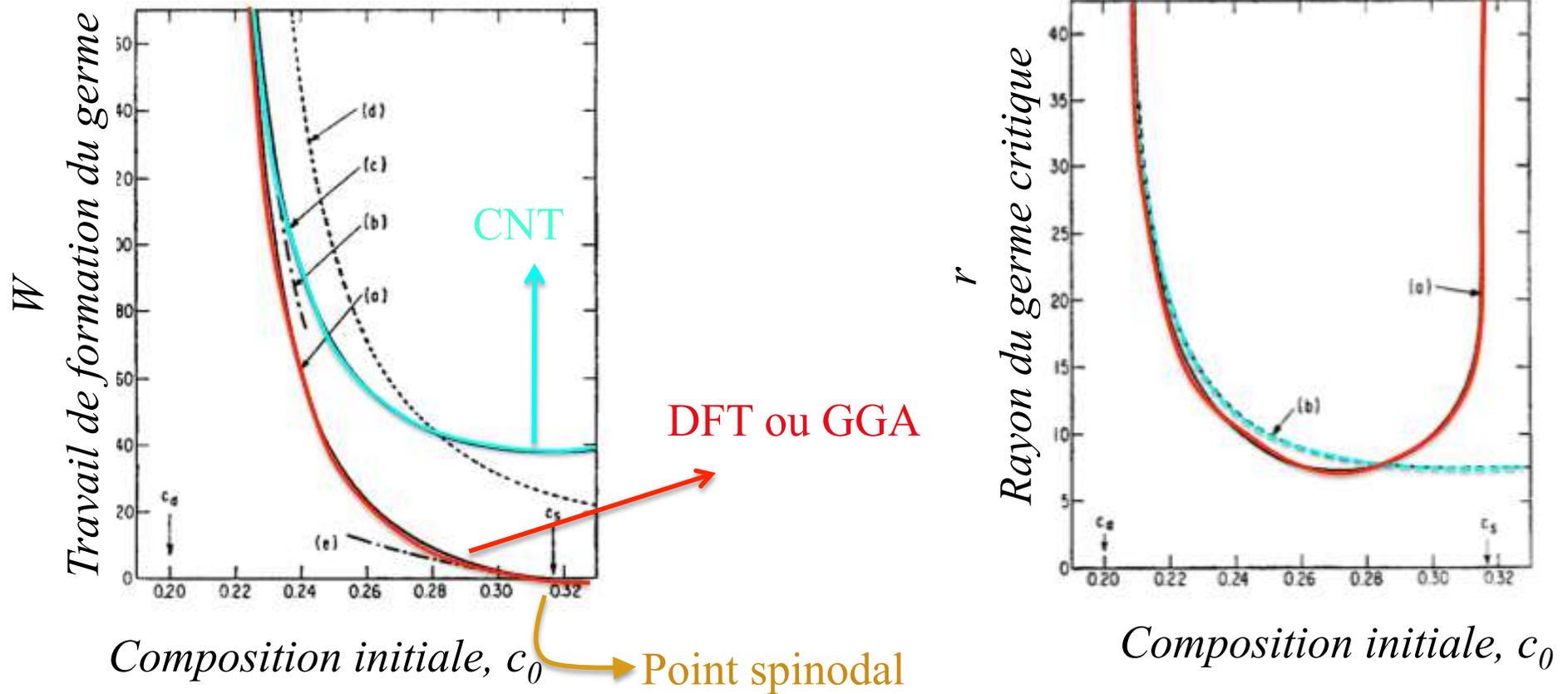


Ostwald en 1897



“...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

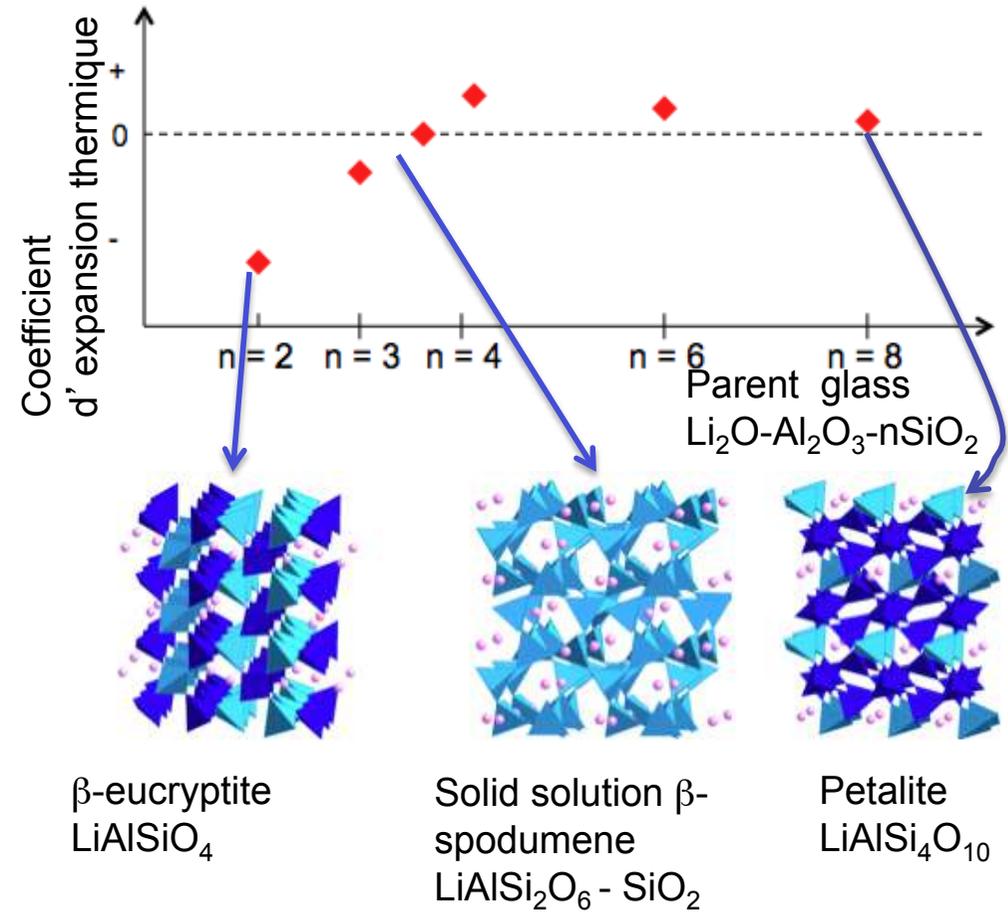
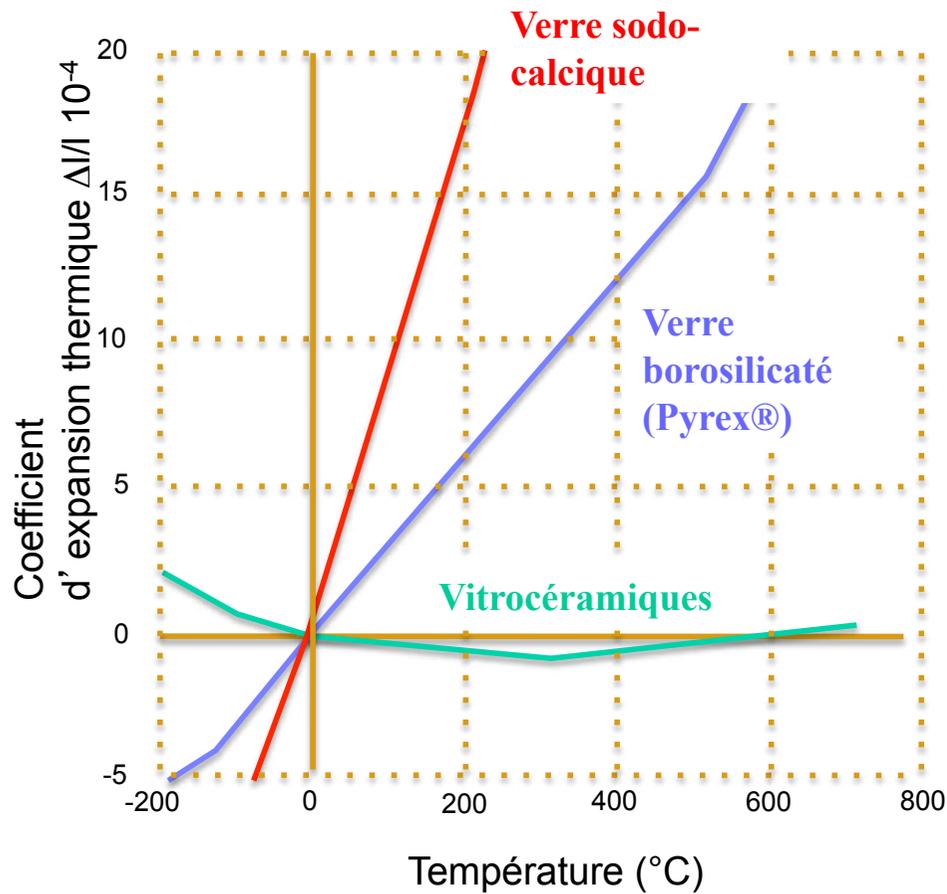
Compositions « traditionnelles »

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

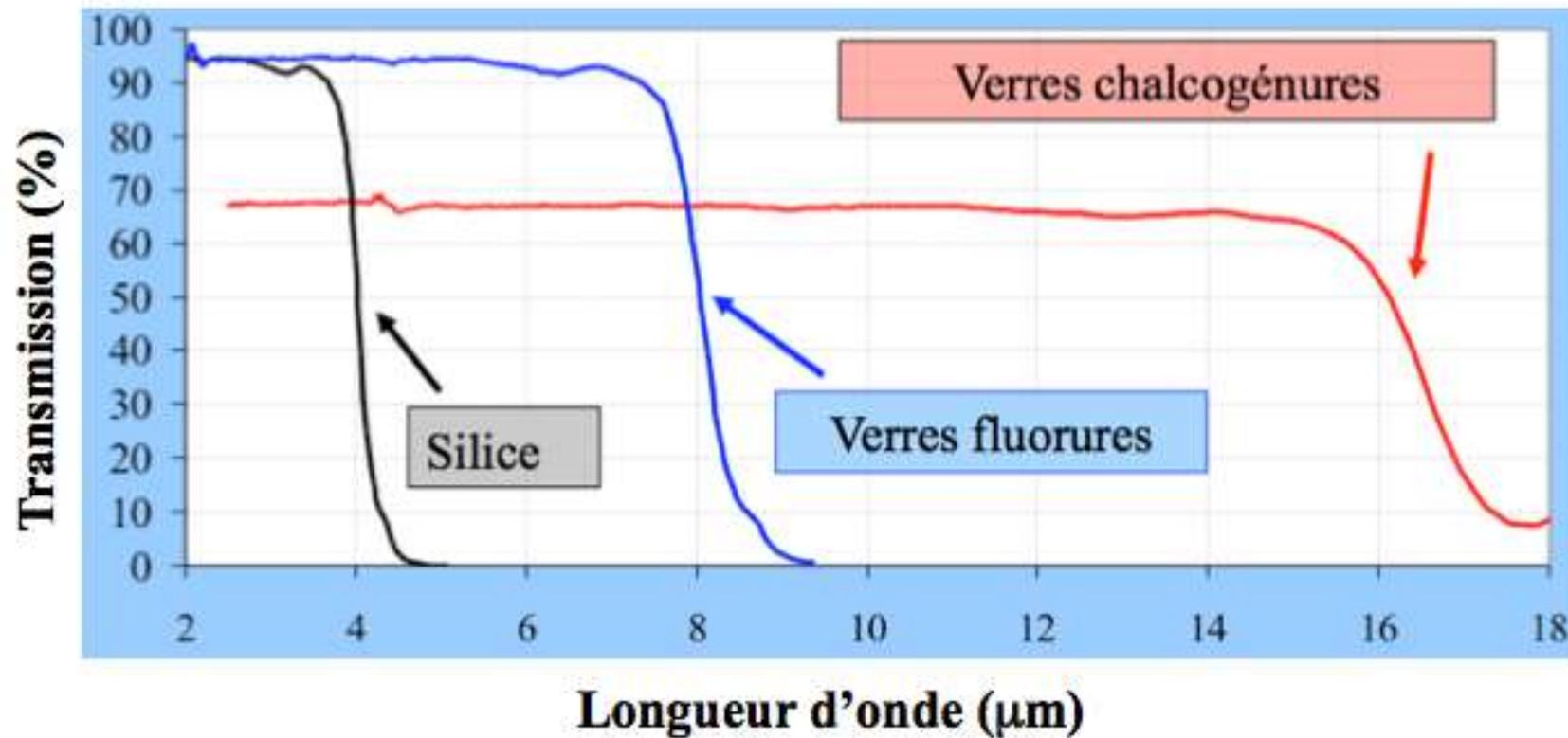


→ Miroir pour télescope

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)

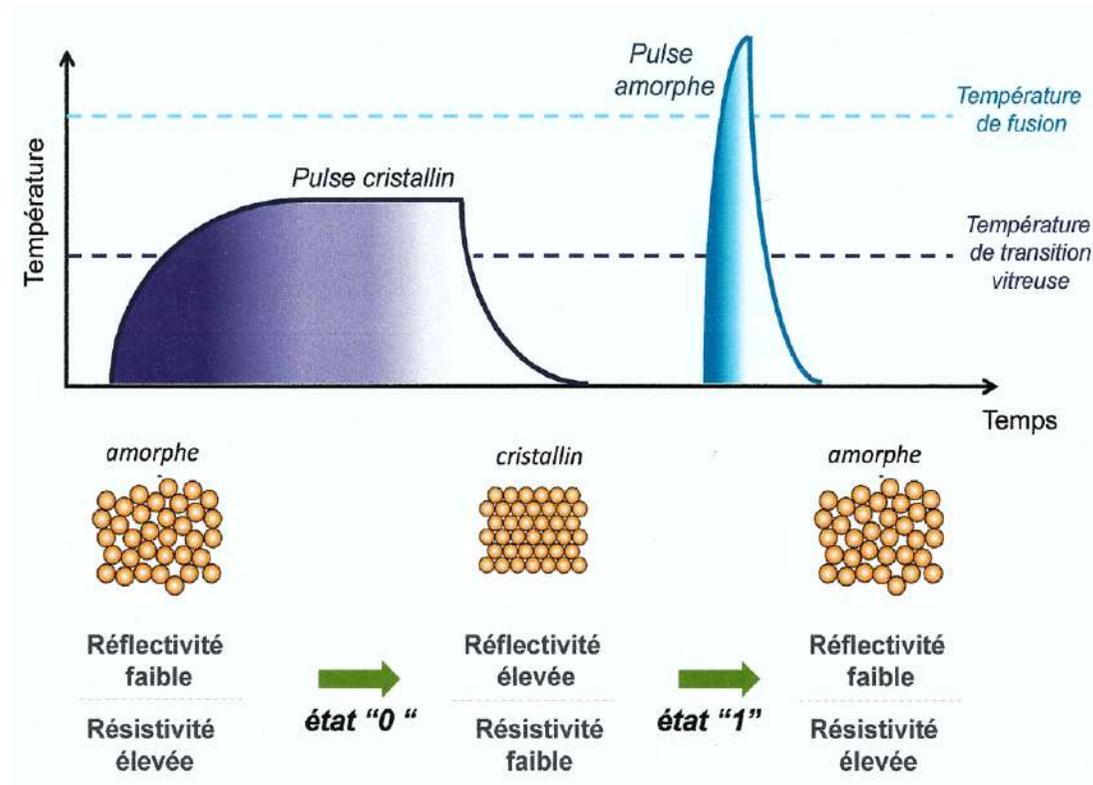
✓ Dispositifs optoélectroniques (up-conversion) (basse énergie de phonon - rendement quantique élevé), collecteurs solaire, amplificateurs optique

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**

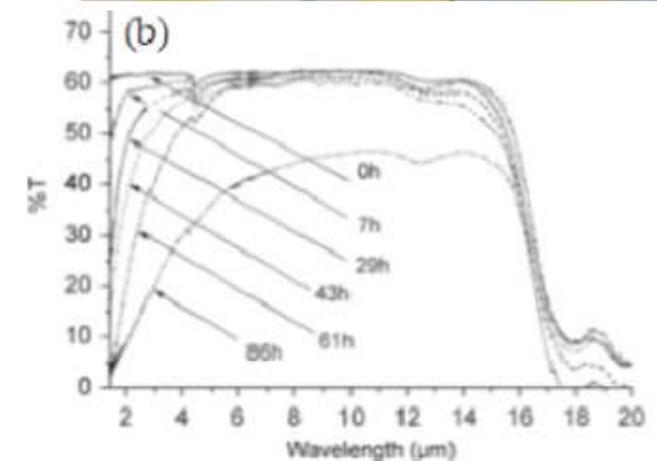
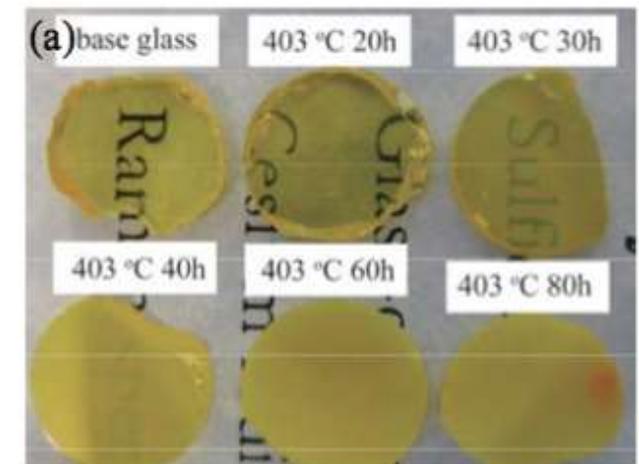
⇒ Dissolution de terres rares

⇒ faible énergie de phonons

Matériaux dopés terres-rares intéressants pour

convertir la lumière IR

en lumière visible via le phénomène d'up-conversion



80GeSe₂-20Ga₂Se₃ - recuits à 380 °C
Roze, J. Am. Ceram. Soc. (2008) 91, 3566

Evolutions vers de nouvelles compositions

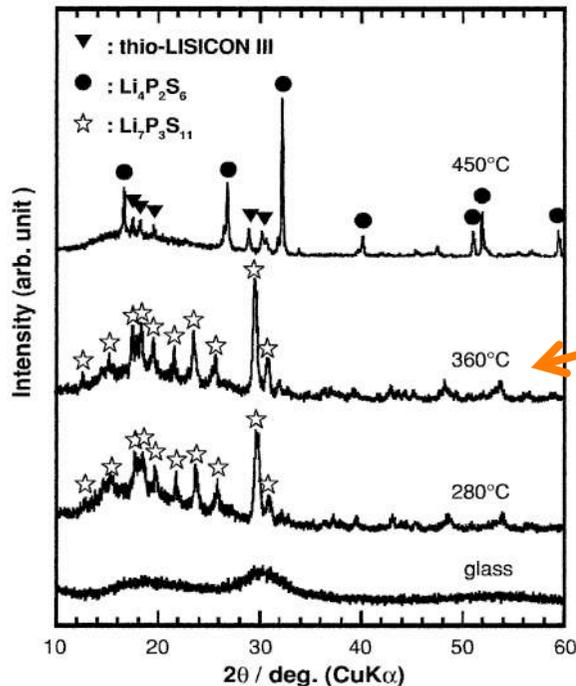
Verres de chalcogénures (S, Se, Te)

⇒ transparence IR (jusqu'à 20 microns)

* **Propriétés de conduction ionique**

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

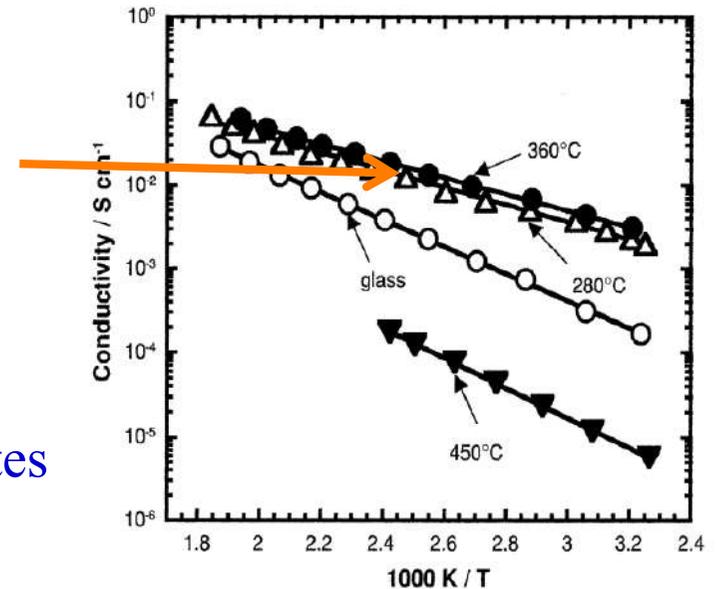
Electrolytes solides



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

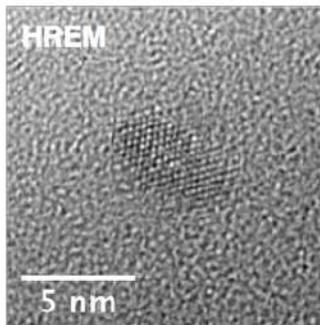
Microscopie électronique
Études in situ

Développements expérimentaux

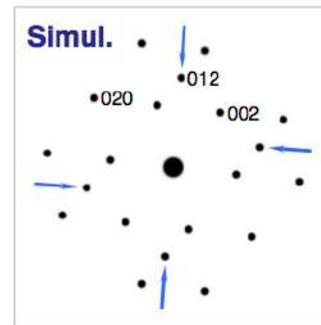
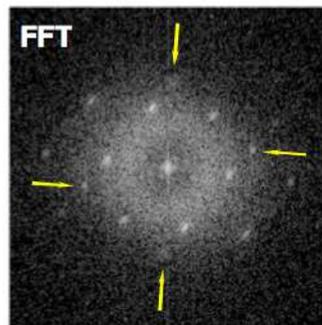
Observation des premiers cristaux dans les verres

Microscopie électronique à haute résolution
MET-HR

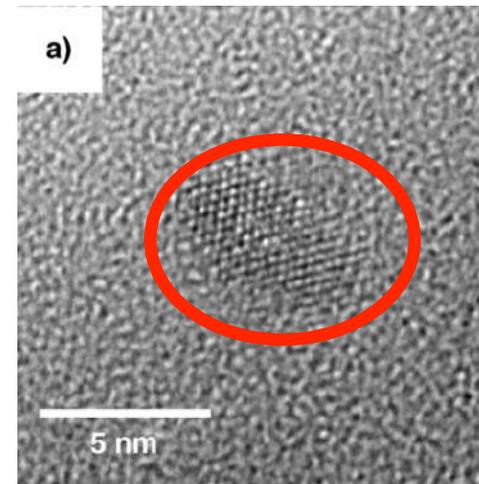
MAS-Zr 932°C



Jeol 2010F IMPMC



nanophases t-ZrO₂



JEOL 2010F IMPMC

•MAS-Zr4% à 930°C

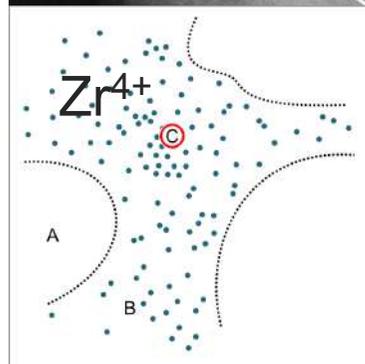
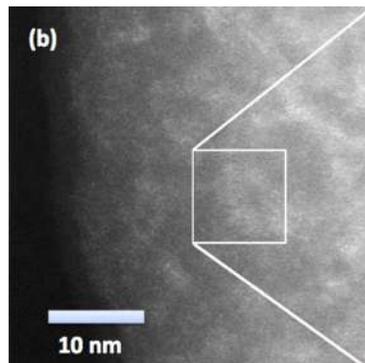
Dargaud et al., JNCS 356(2010)2928

Développements expérimentaux

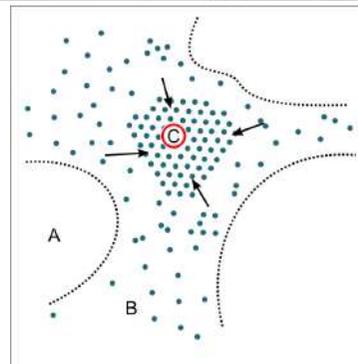
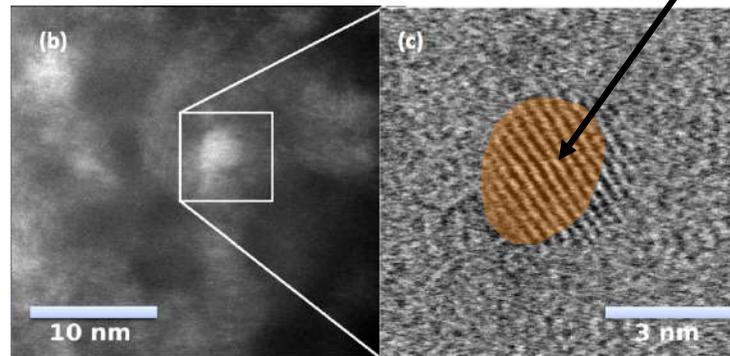
Suivi de la nucléation

STEM-HAADF

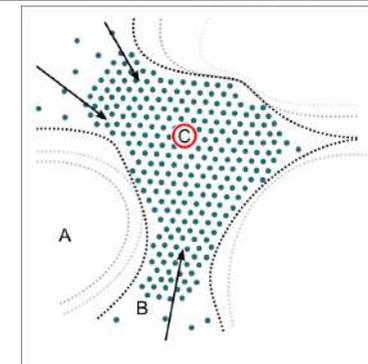
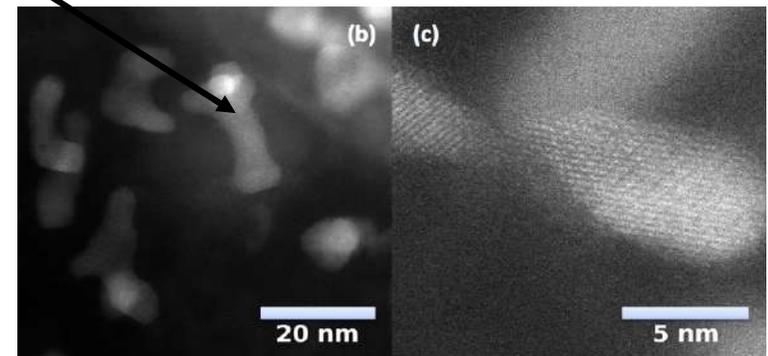
Verre initial



Traitement thermique à 920°C



Traitement thermique à 975°C



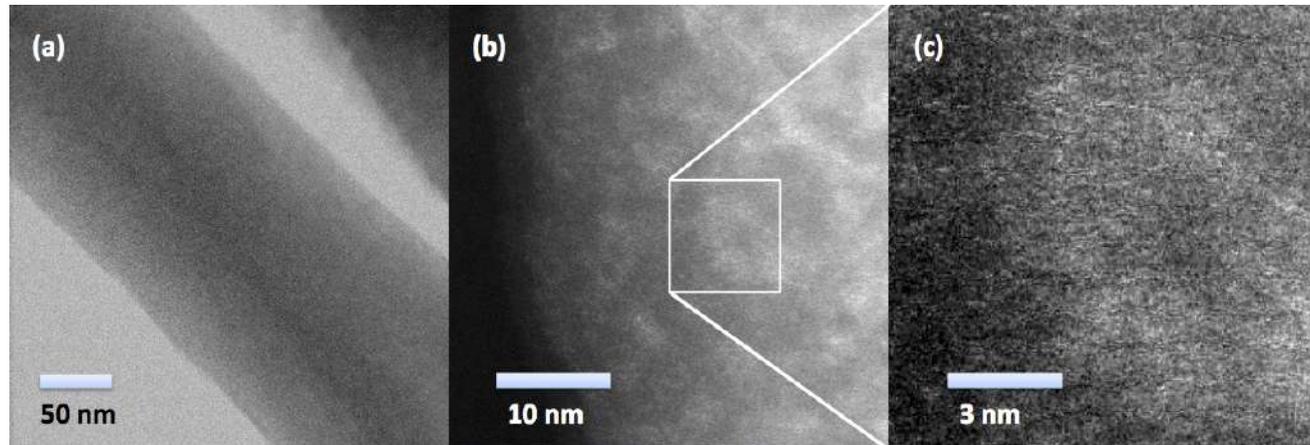
Ordre
mésoscopique ?

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

Développements expérimentaux

Ordre mésoscopique dans les verres ?

Microscopie électronique HAADF \Leftrightarrow résolution chimique

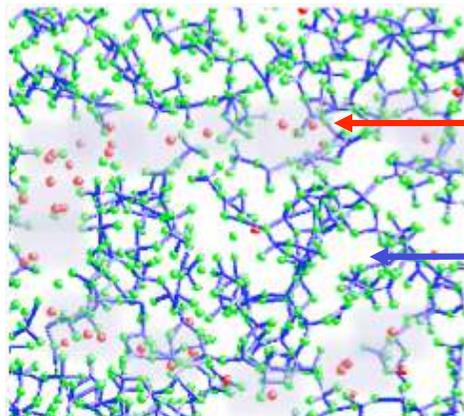


Verre
 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

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

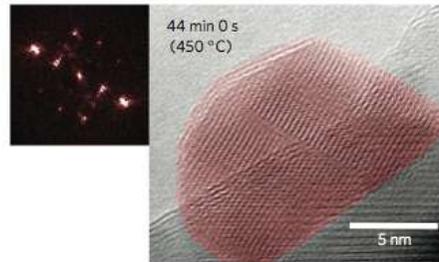
Dargaud et al., J. Appl. Phys.
99(2011)021904

Développements expérimentaux

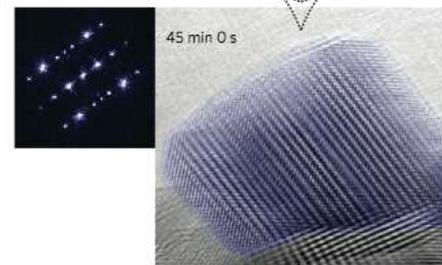
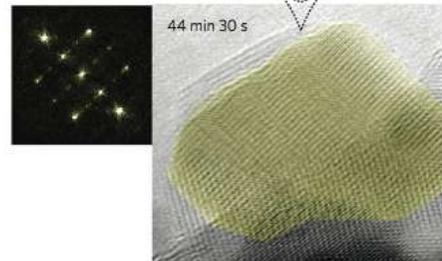
Croissance *in situ*

MET-HR à haute température

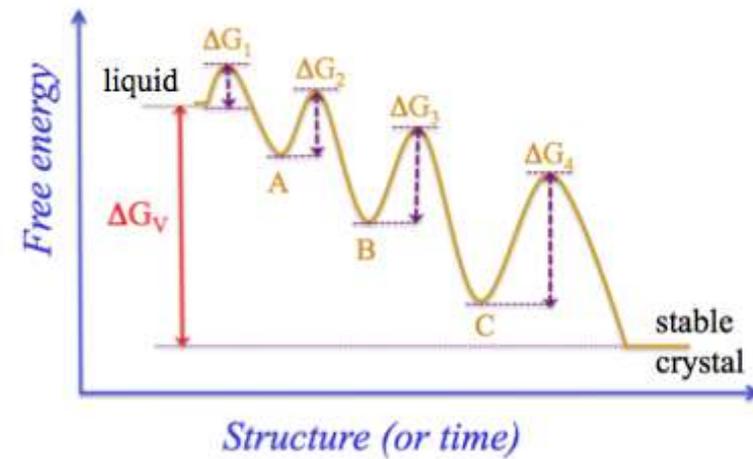
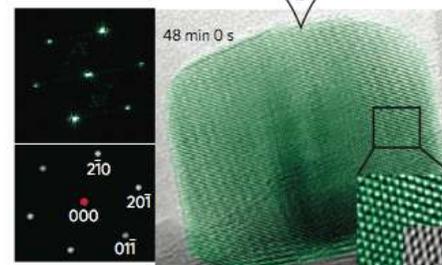
Amorphe LiFePO_4 à 450°C



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



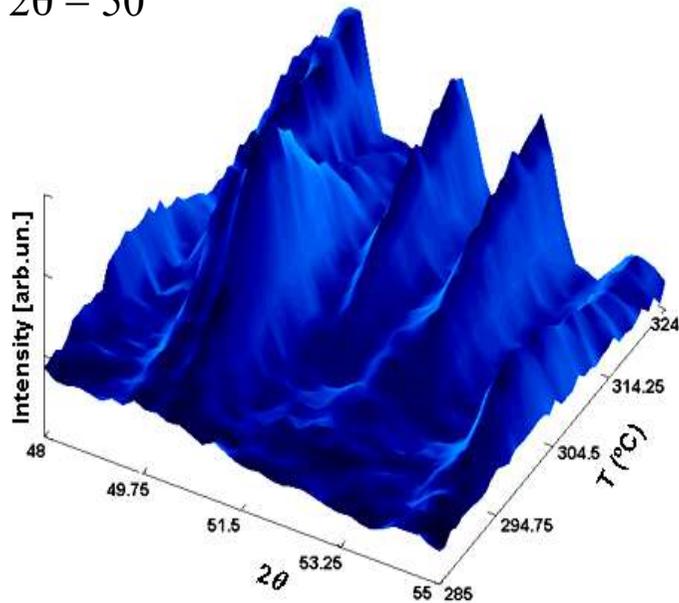
⇒ Cristal avec la plus faible barrière d'énergie cristallise en premier, puis se transforme avec la structure ayant la plus faible différence d'énergie

Développements expérimentaux

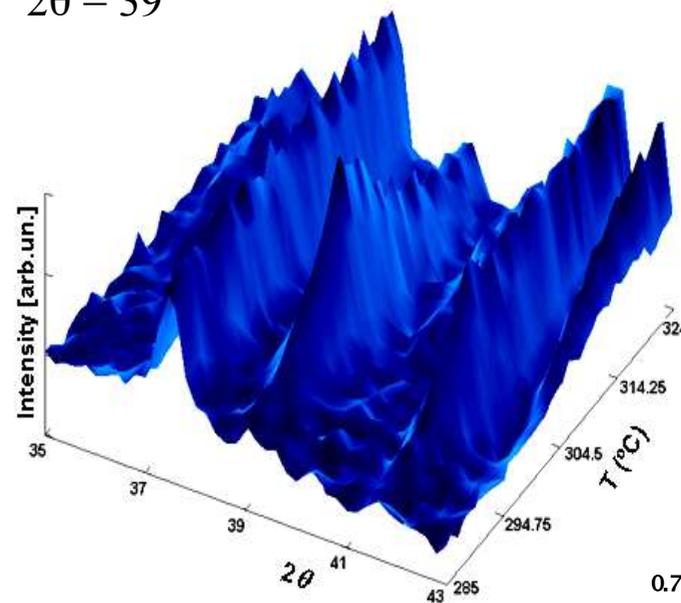
Grands instruments et études *in situ* thermodiffraction des neutrons

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

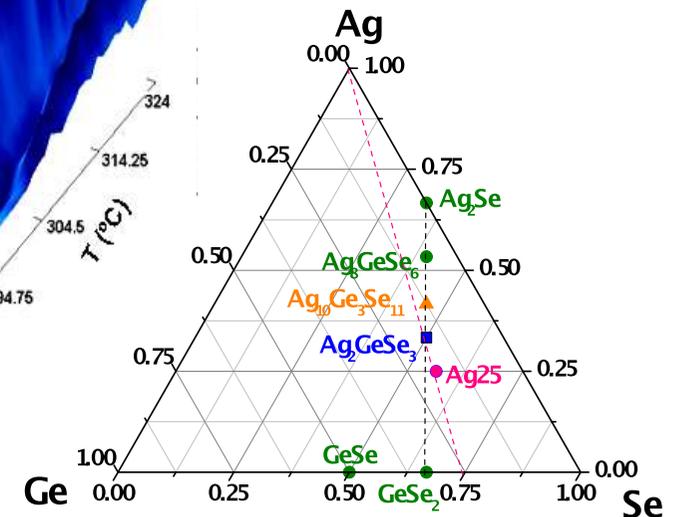
$2\theta = 50^\circ$



$2\theta = 39^\circ$



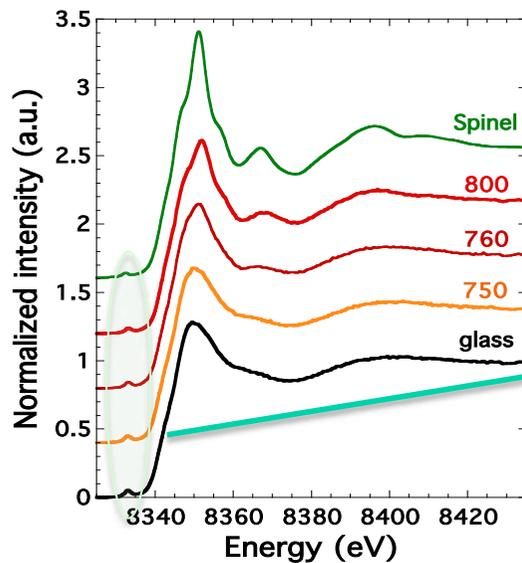
Apparition de deux phases métastables :



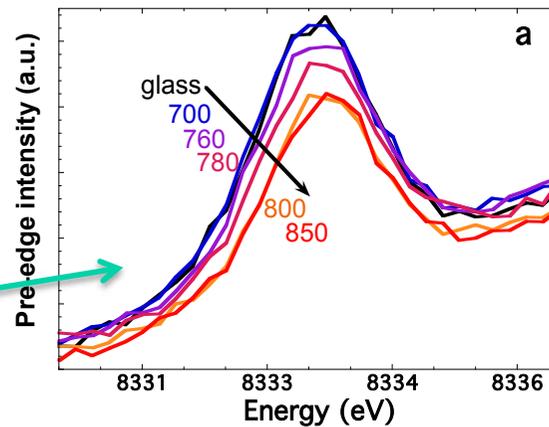
Développements expérimentaux

Grands instruments et études *in situ*

Absorption des rayons X
Résolution chimique



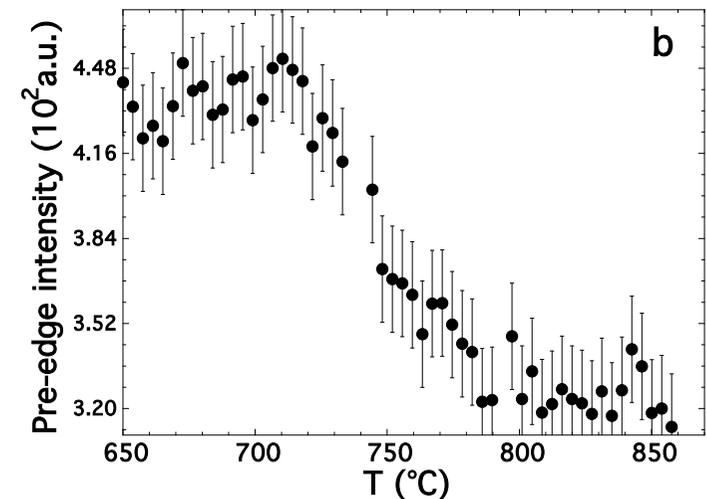
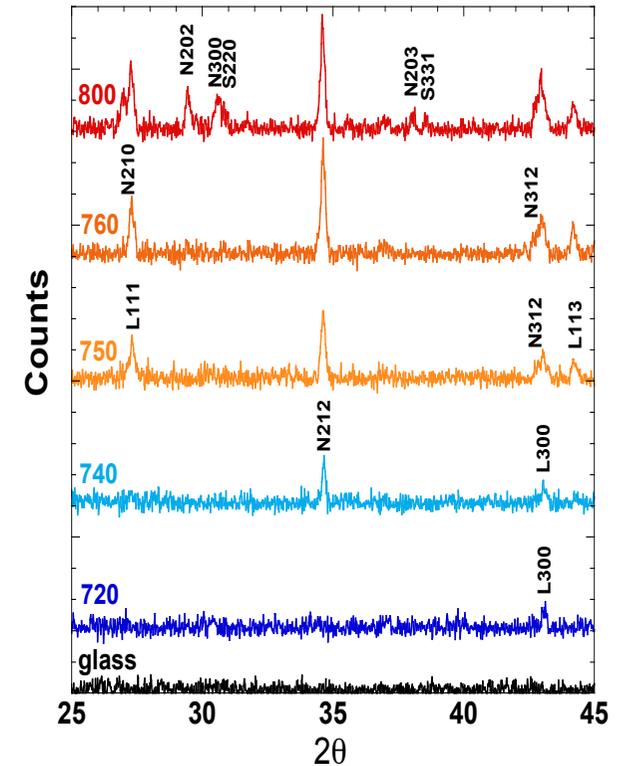
Seuil K de Ni



Changement autour de Ni avant la cristallisation du spinel

Dugué, thèse (2013)

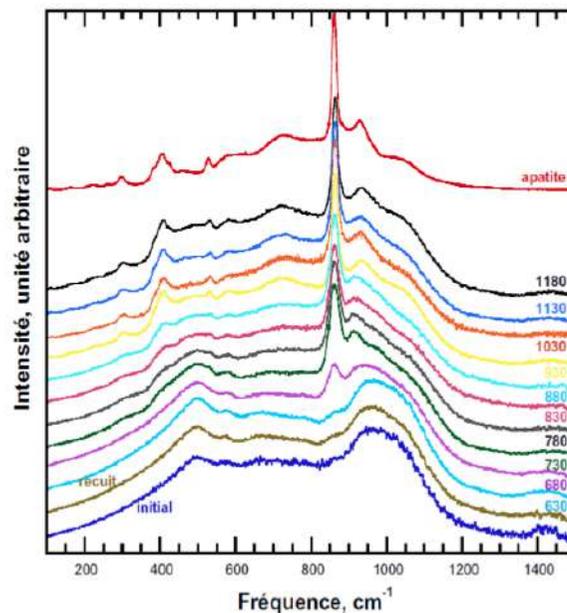
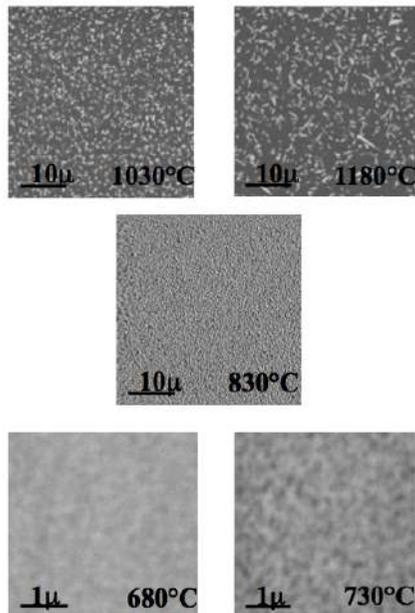
DRX



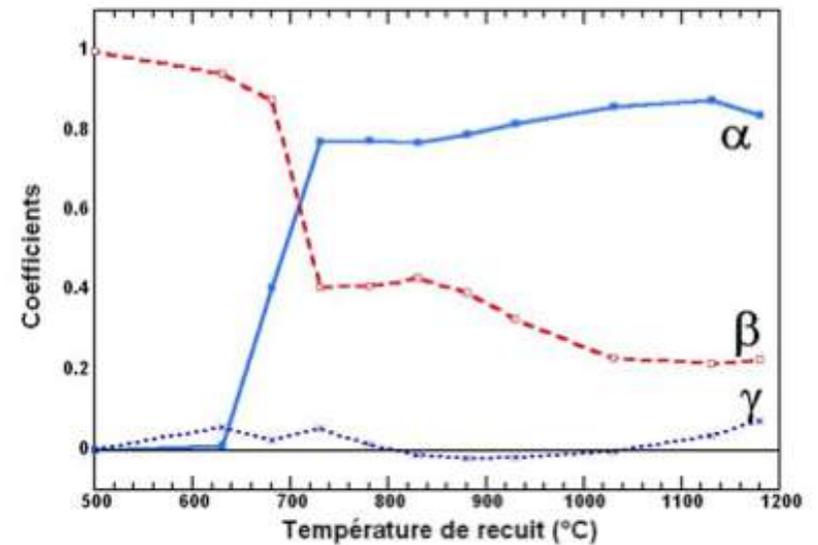
Développements expérimentaux

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

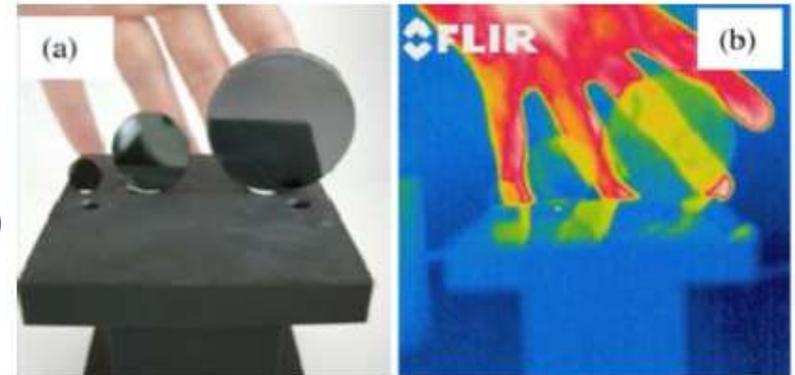
6 - De nouvelles applications

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

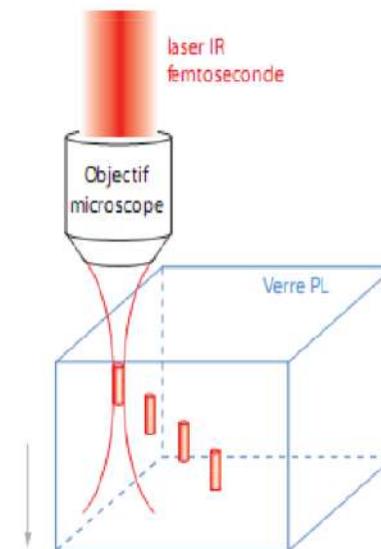
⇒ Fibrage (W. Blanc)

⇒ 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

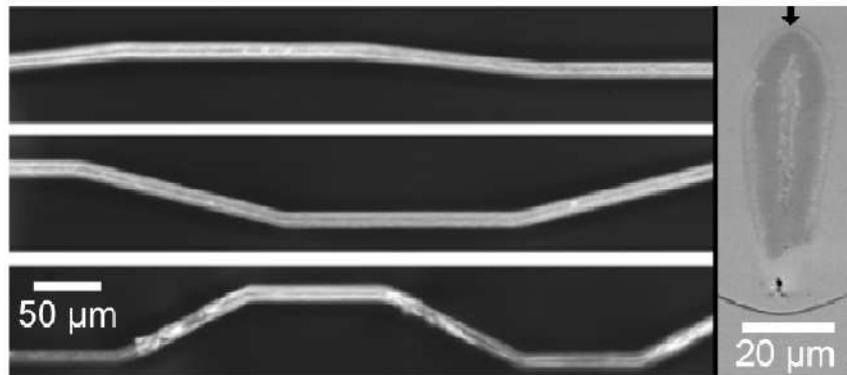


Fig. 2. Left: Polarized light micrographs of fs laser-crystallized LaBGeO_5 lines written in XY plane with bends of 6° , 14° , and 27° . Right: SEM backscattered electron image of a line cross-section. Arrow indicates incident beam direction.

Laser continu

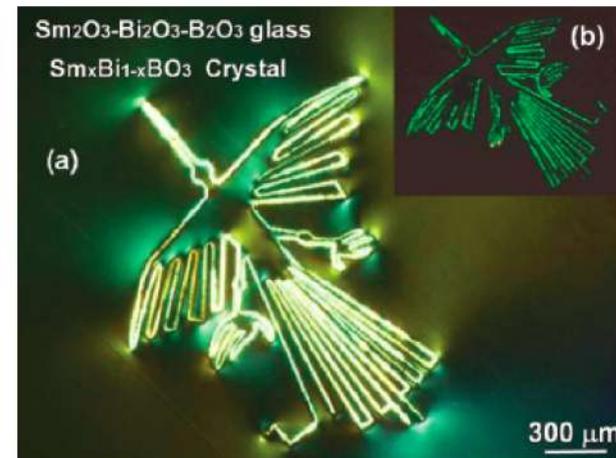
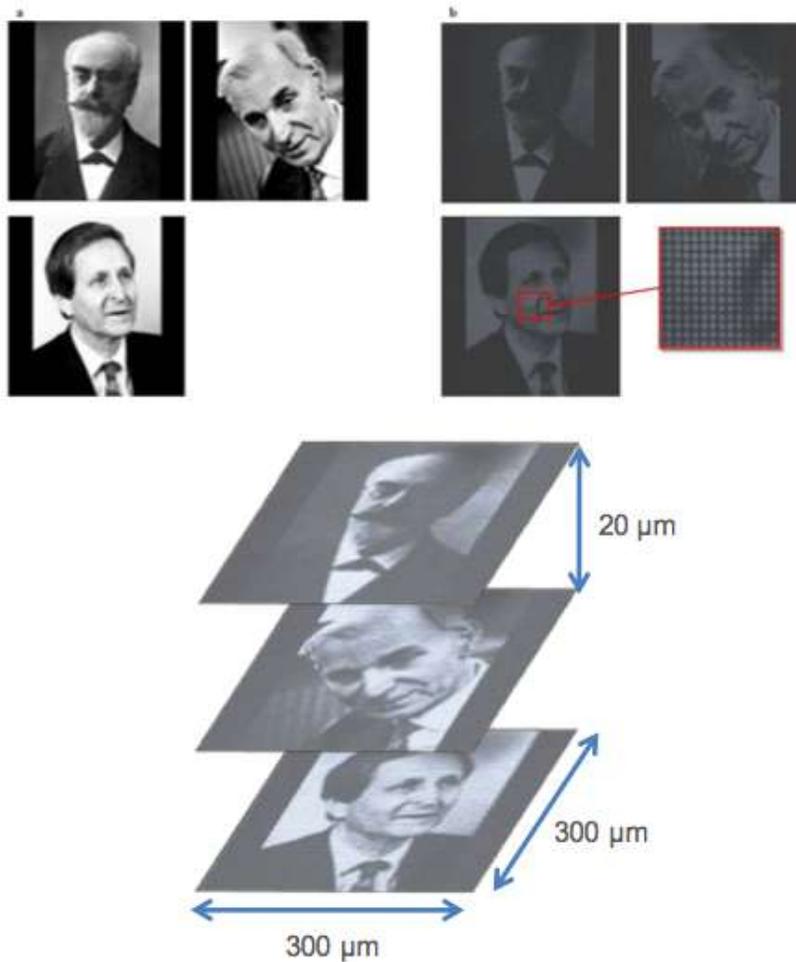


Fig. 5. Polarization optical micrograph (a) and second harmonic generation microscope observation (b) for the curved line (designed as a ground picture (bird) in Nazca) on the surface of glass written by Nd:YAG laser irradiation.

De nouvelles applications

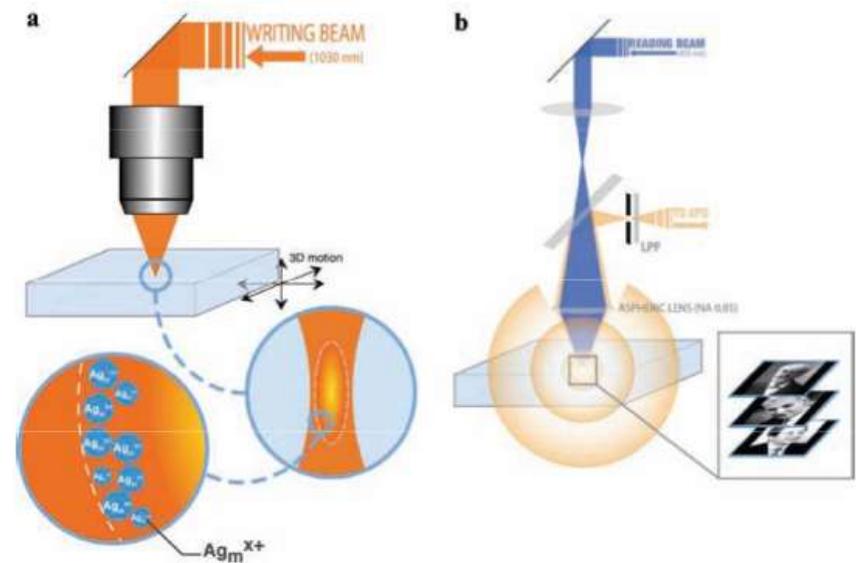
Dans le domaine de l'optique

Cristallisation induite par irradiation laser



Ecriture en volume
Localisation en 3D

Propriétés modifiables de façon permanente



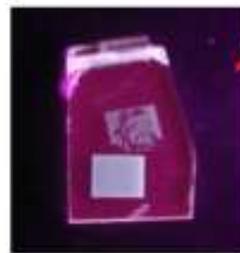
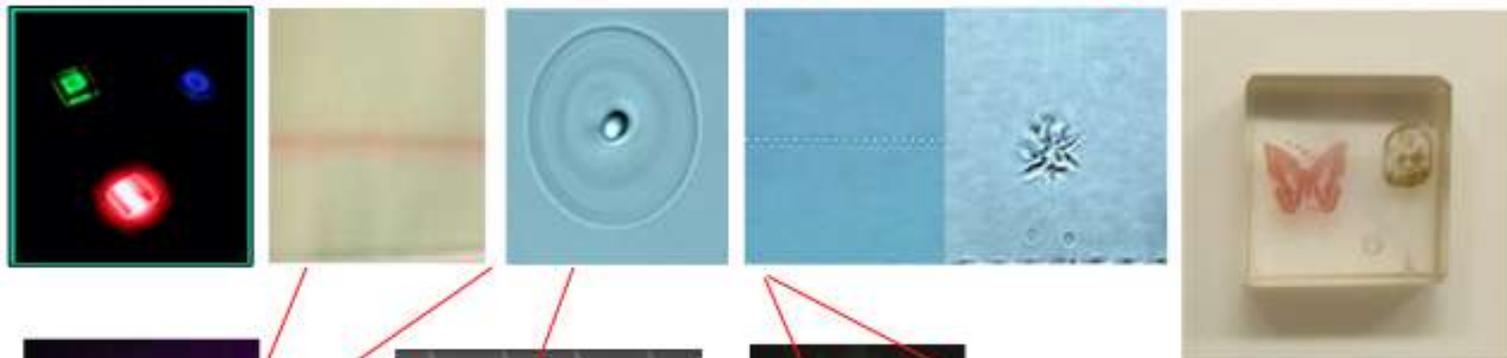
De nouvelles applications

Dans le domaine de l'optique

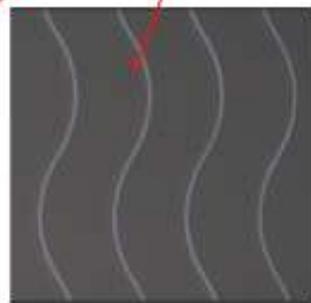
Cristallisation induite par irradiation laser

Perspectives d'applications

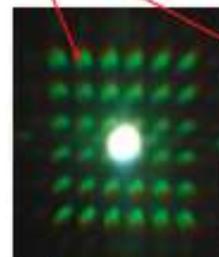
Réseaux de Bragg
Modulateurs, interrupteurs optiques, absorbant saturable



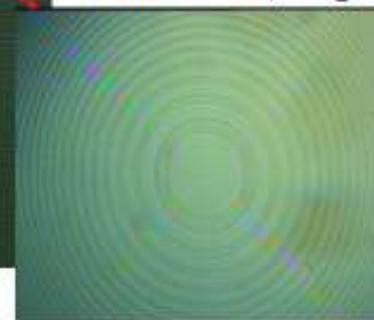
Memoire optique 3D



Guide d'onde
Canaux
microfluidiques



Réseaux



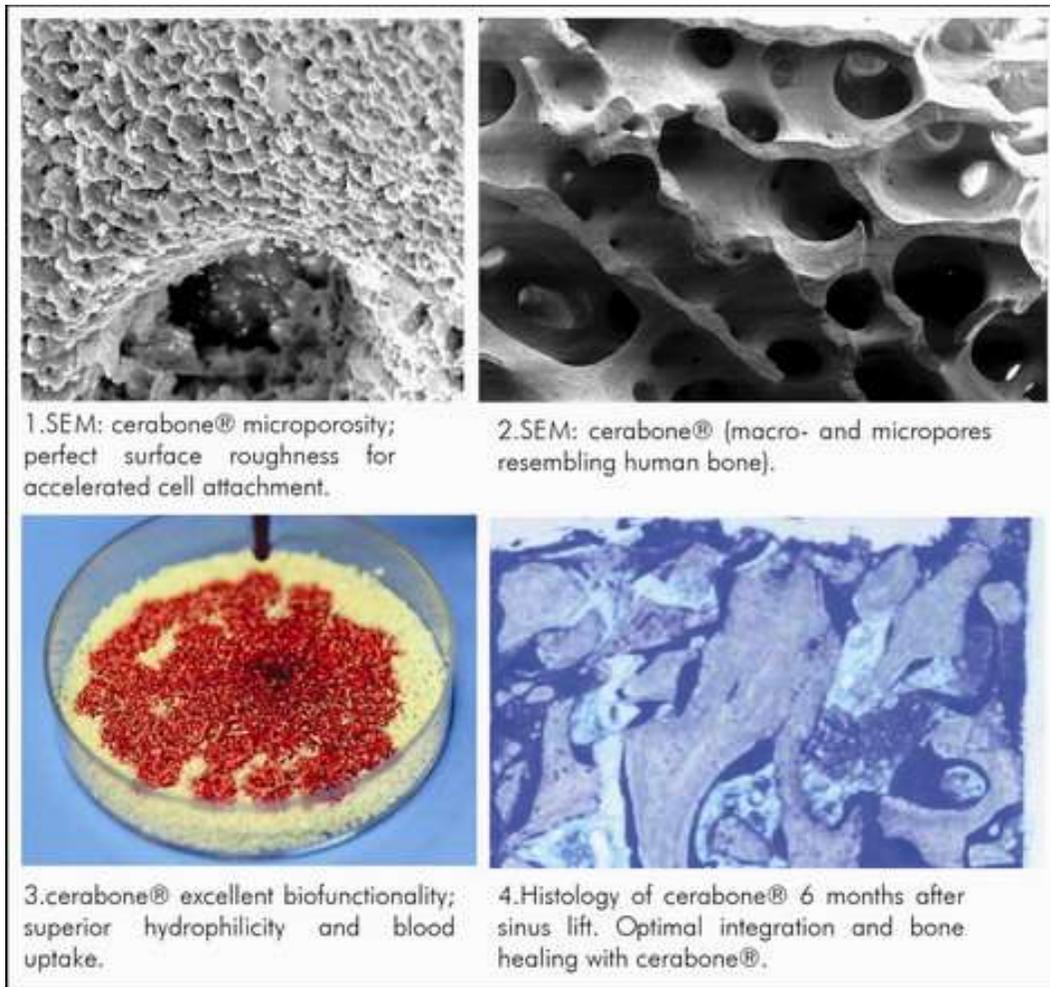
Micro-lentille, Lames d'onde
Rotateur de polarisation achromatique

Microstructures en 3D
Polariseurs, Capteurs SPR

De nouvelles applications

Biomatériaux

cerabone®



Si, CA, Mg, P
Apatite + β -wollastonite
+ verre

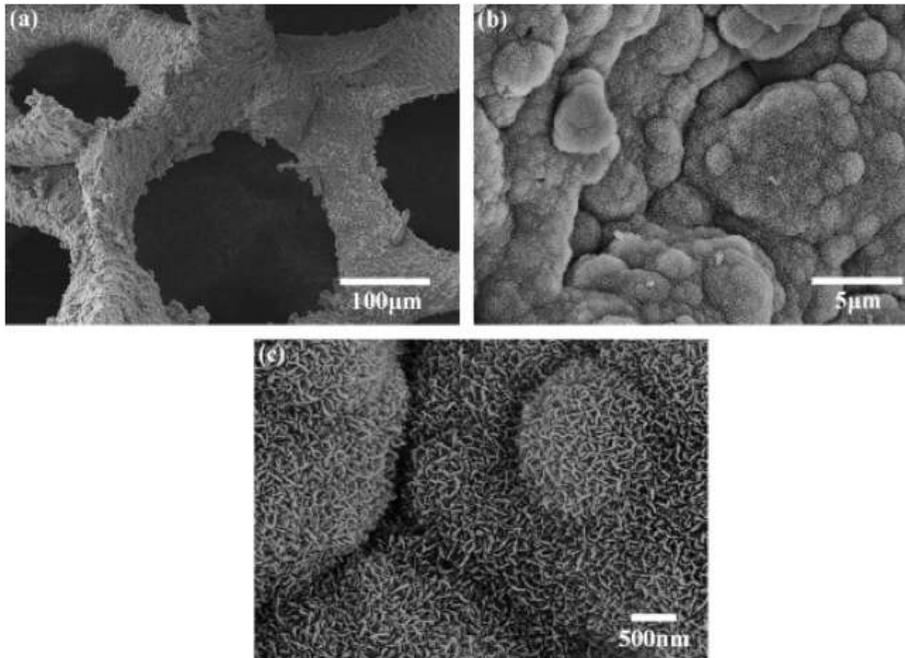
Remplacement osseux

Aussi Bioverit®

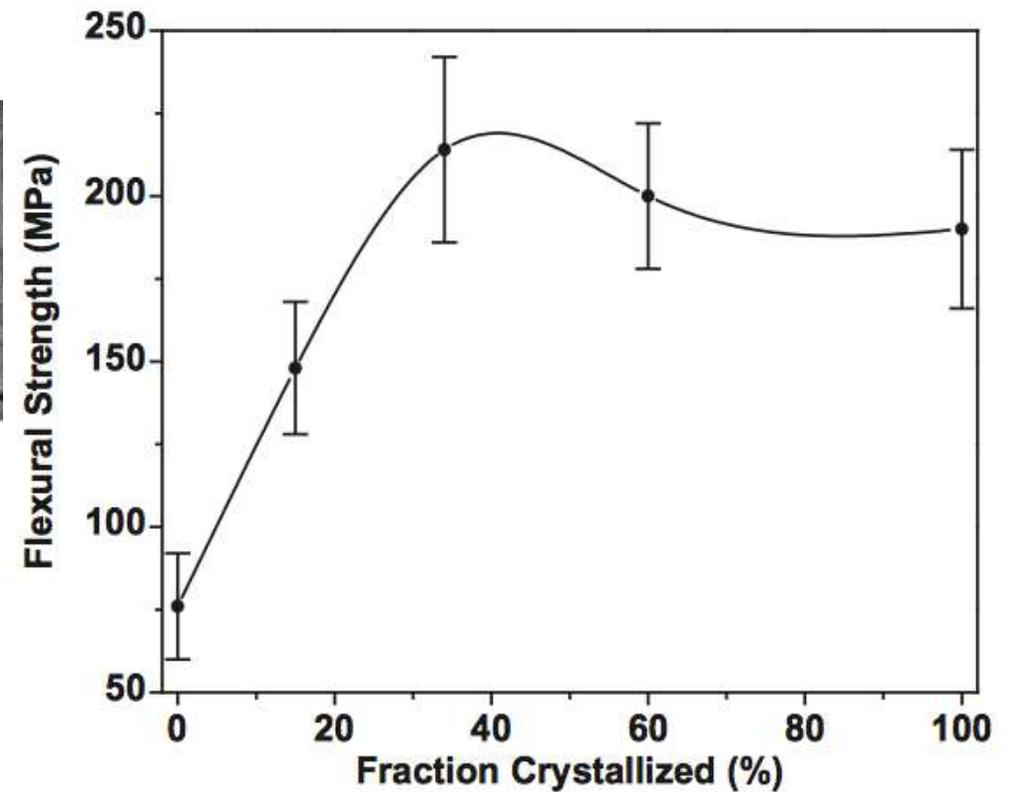
De nouvelles applications

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

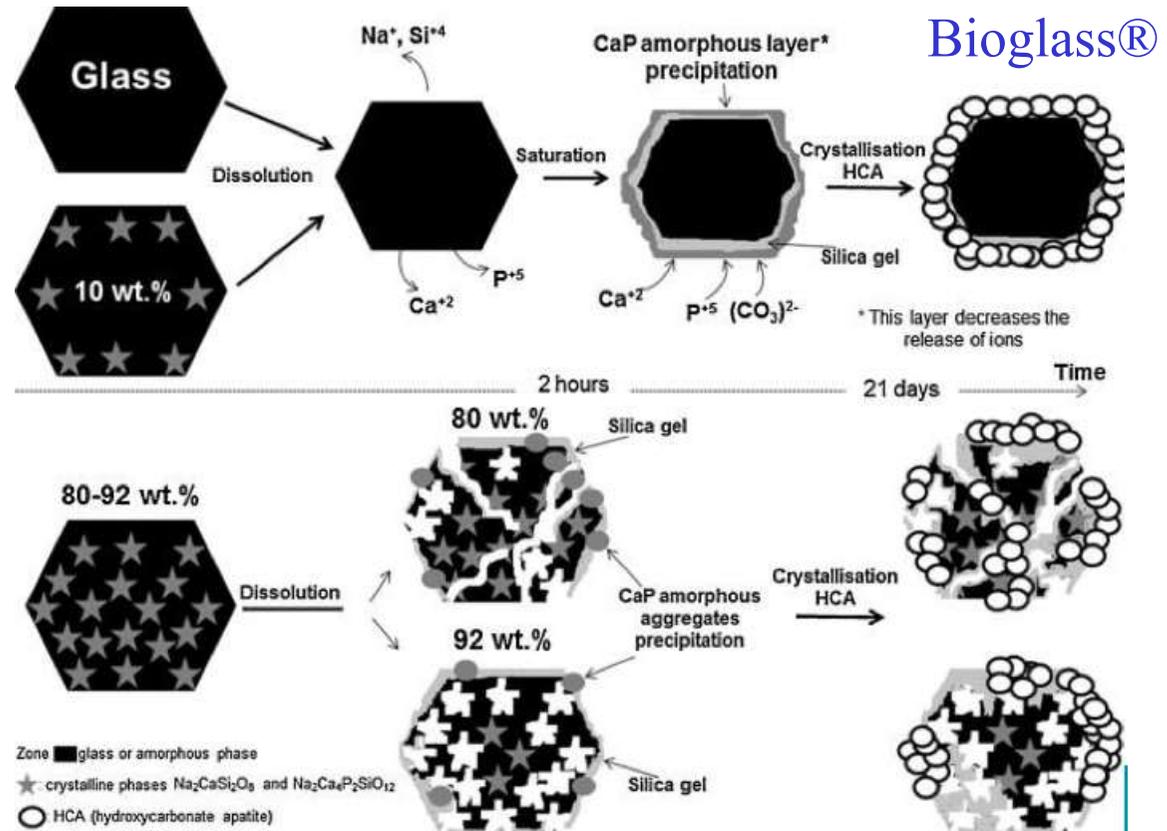
De nouvelles applications

Biomatériaux

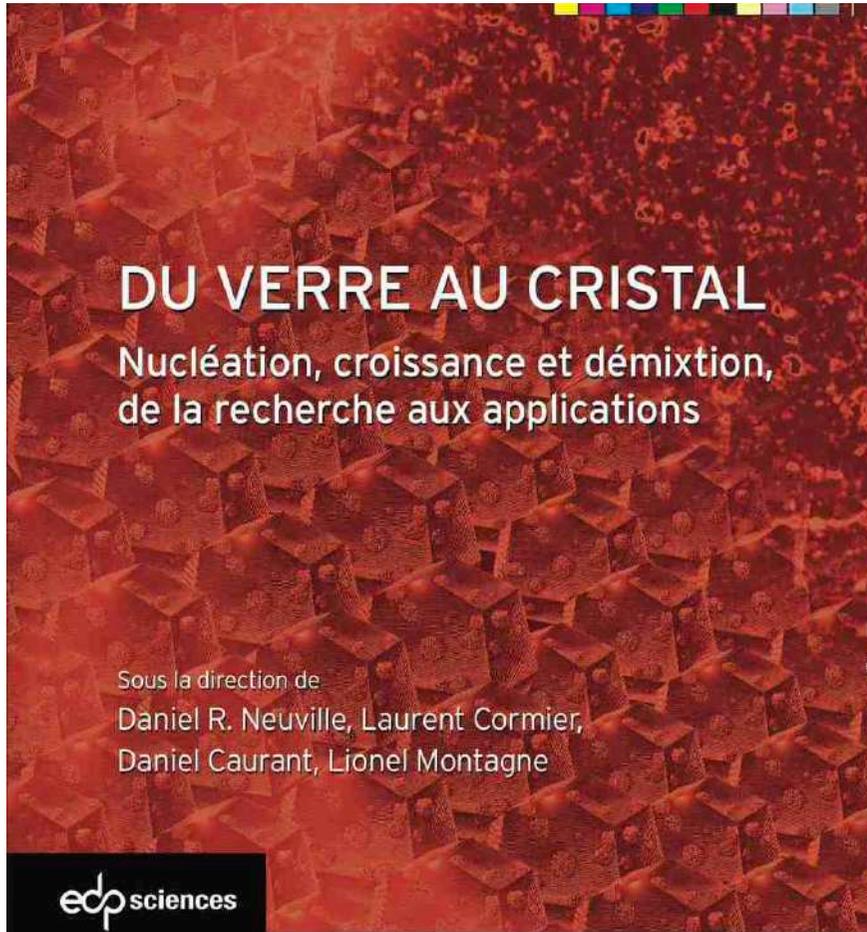
Souvent par méthode sol-gel, importance du frittage

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



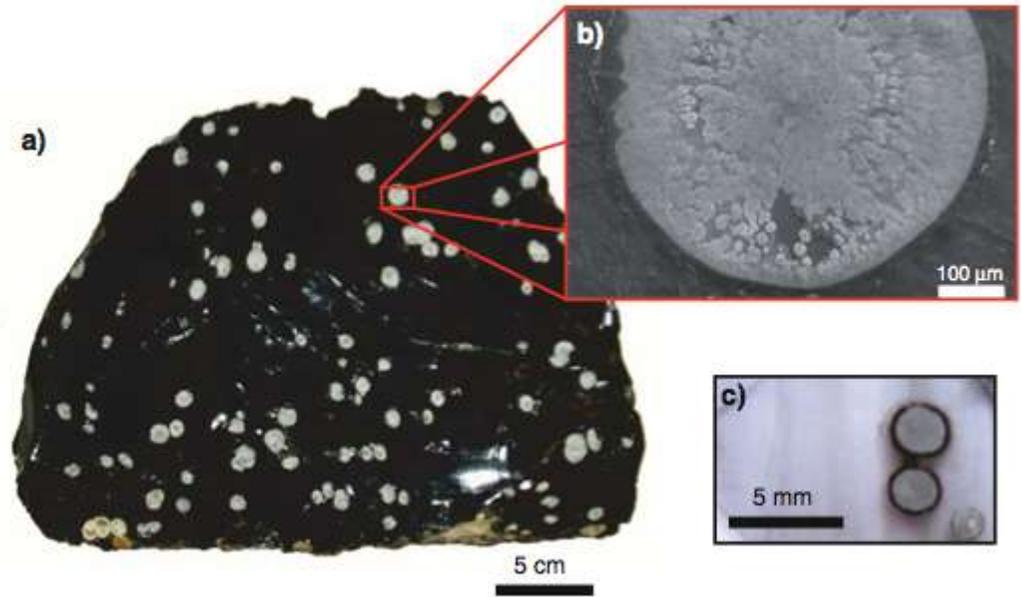
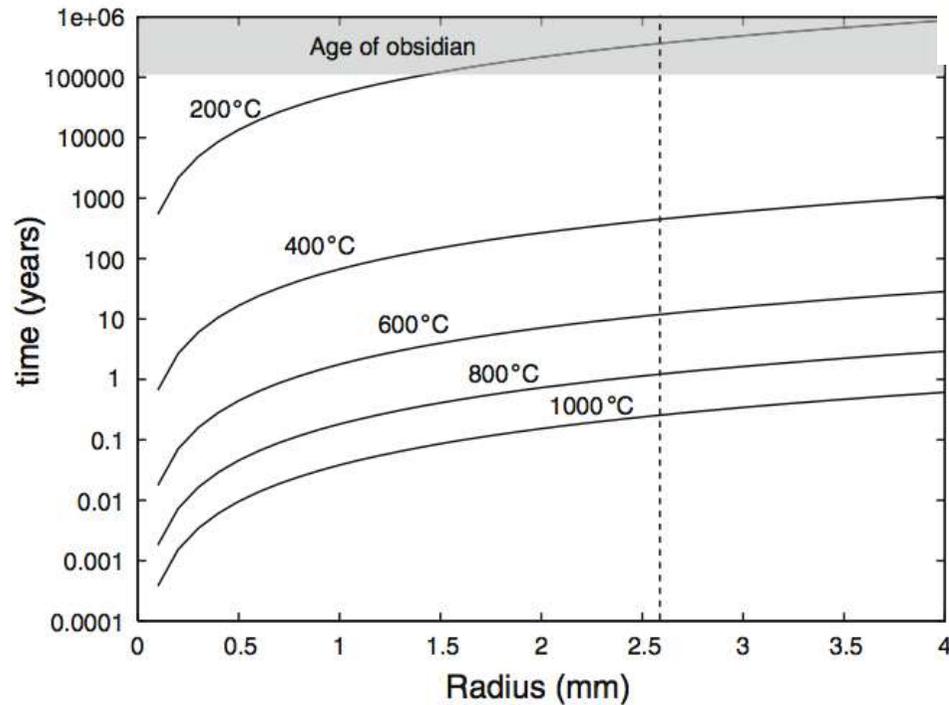
« cristallisés » de la manufacture de Sèvres, Cité de la Céramique

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

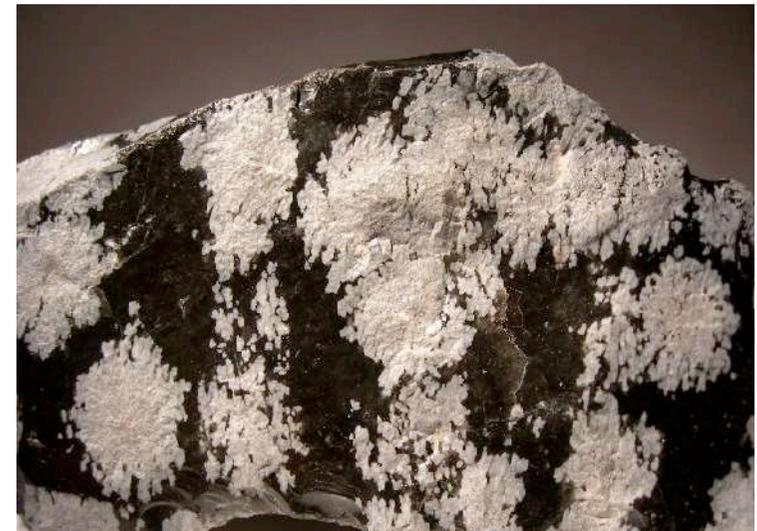
Merci pour votre attention

Obsidiennes

- Cinétiques de formation



- Plagioclase, SiO₂ polymorphe (cristobalite), magnétite (Fe₂O₄)



Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Paramètres critiques dépendent désormais de la composition du germe α

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

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

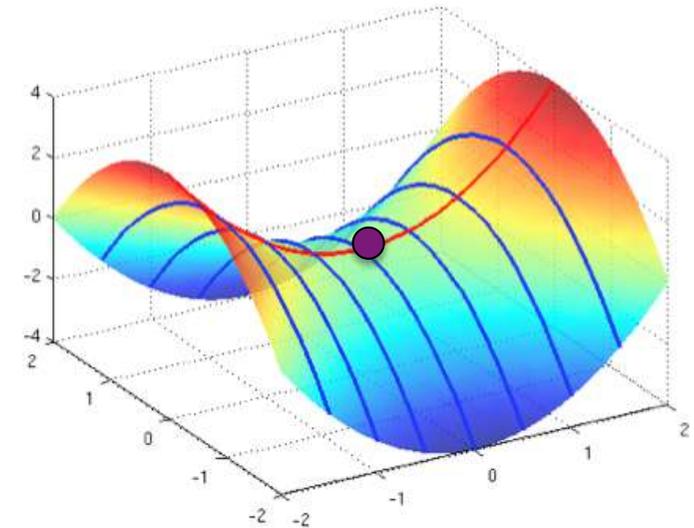
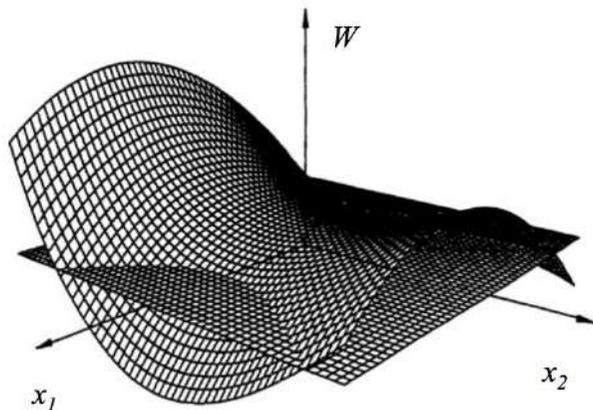
$$\Delta\mu = \sum x_{j\alpha} [\mu_{j\alpha} - \mu_{j\beta}]$$

✓ 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

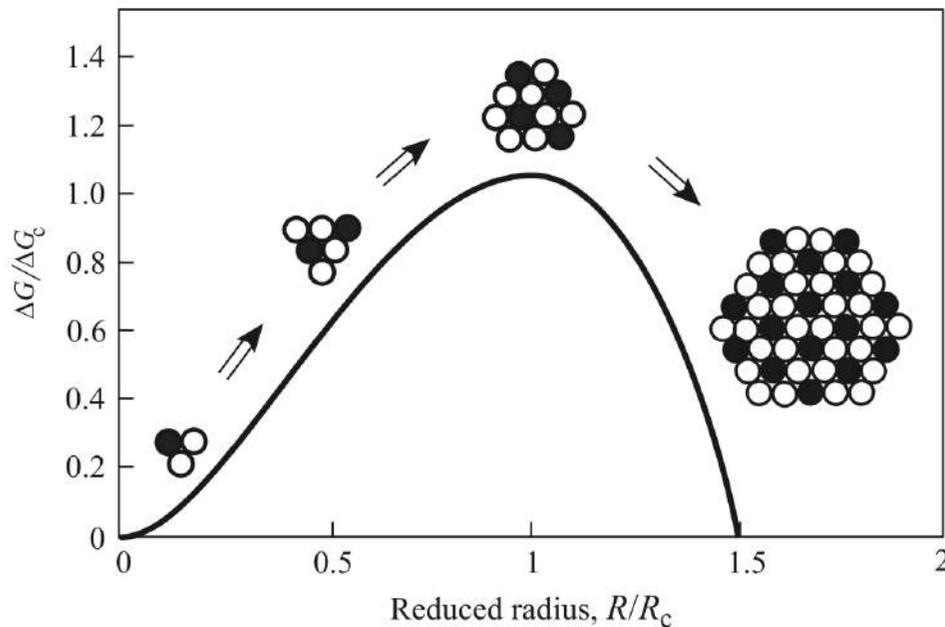
$$\left. \frac{\partial W^*}{\partial x_{j\alpha}} \right|_{x_{i\alpha} = \text{const}, i \neq j; \{x_\beta\} = \text{const}} = 0$$



Approche généralisée de Gibbs (GGA)

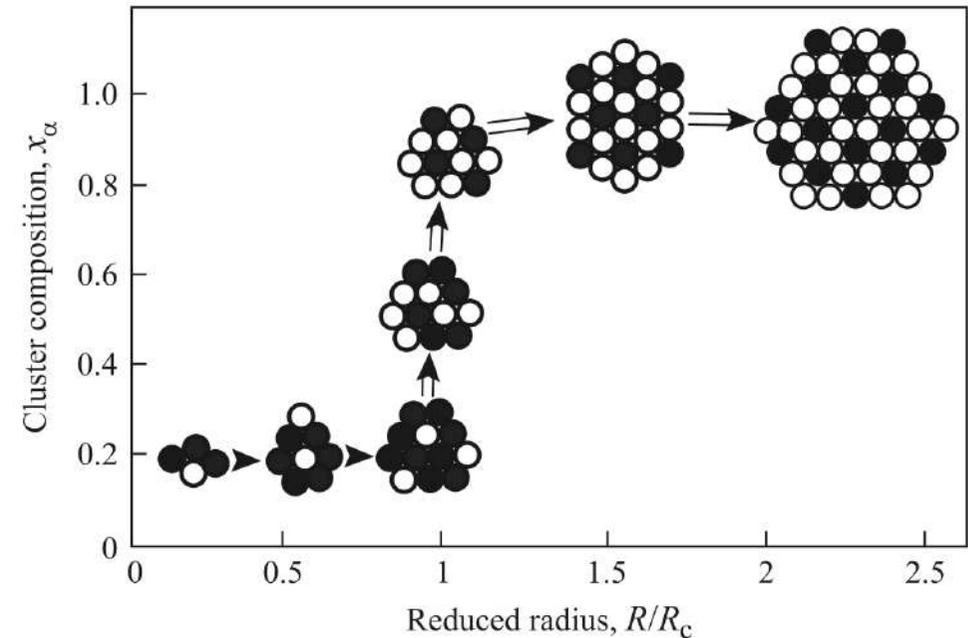
Que montre cette théorie ?

CNT



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

GGA



composition change, r cst

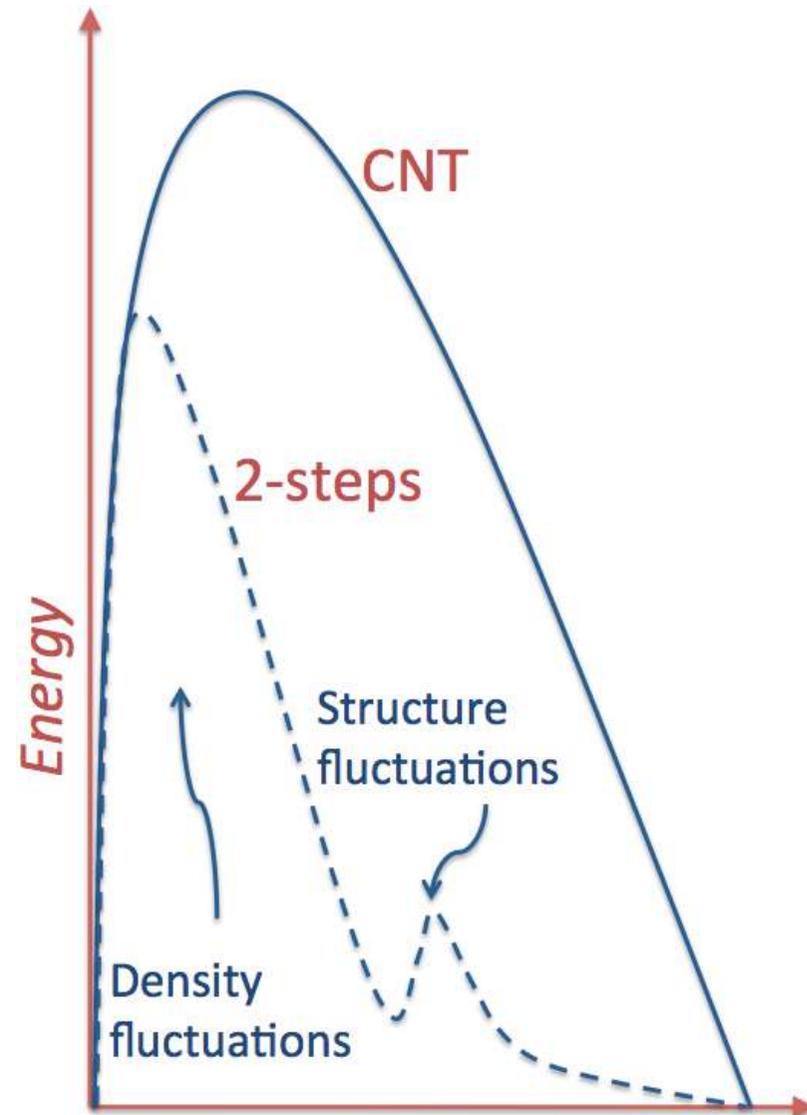
germe croît, composition quasi constante

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

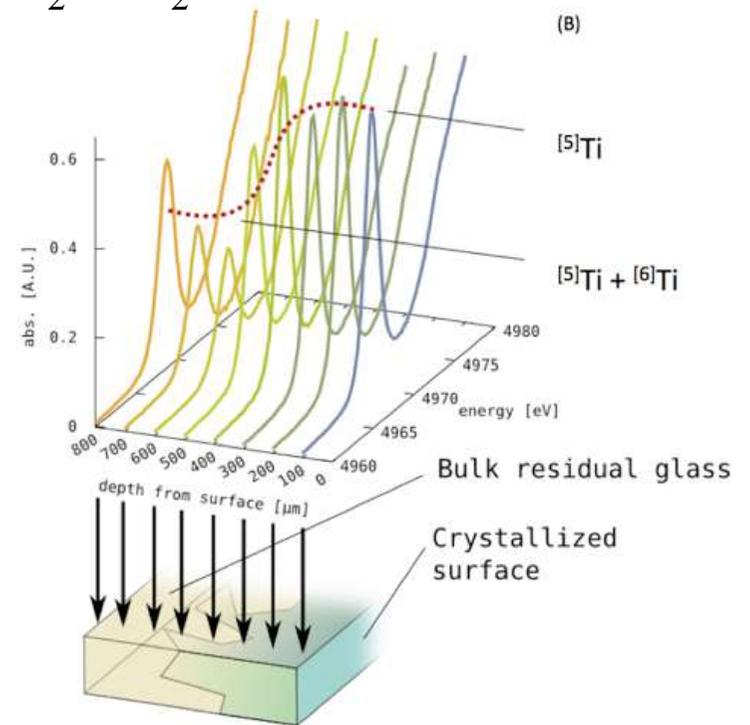
Traitement thermique : 15 min à 920°C (rampe 5°C mn⁻¹)



Verre MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂

XANES Seuil-K Ti
(LUCIA, SOLEIL)

Changement de
coordinence

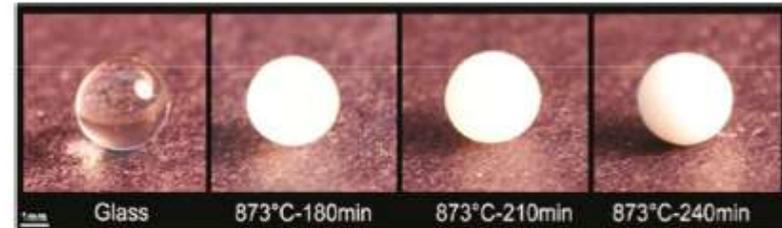


Echantillonnage depuis la surface avec des pas de 100 μm

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...)



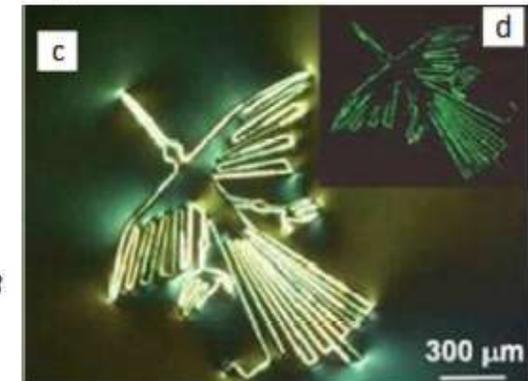
Fujita, *J. Sel. Topics in Quant. Elect.* 2008, 14 (5), 1387
Alahrache, *JPC* 2011, 115 (42), 20499

❖ 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

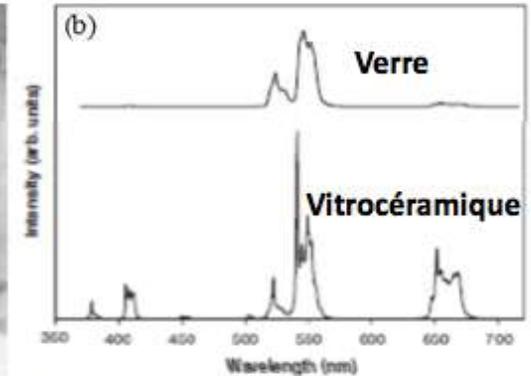
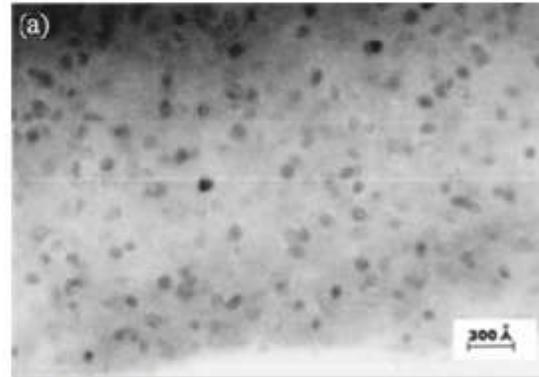
❖ Oxyfluorures à base de germanates

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

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 Er^{3+} (Pan, *J. Lumin.*, (2007) 126, 251)

❖ Oxyfluorures à base d'aluminosilicates

Ho^{3+} , 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 (Er^{3+} , Yb^{3+}) → Effet laser

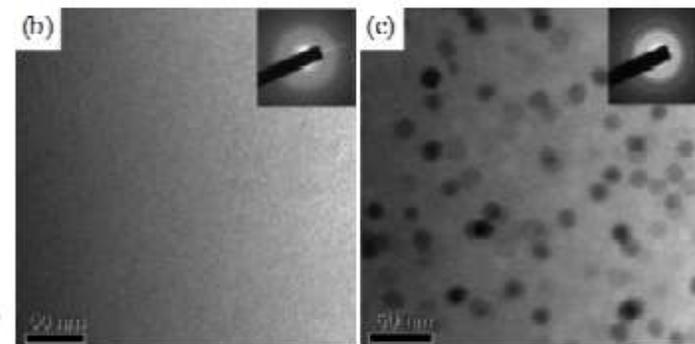
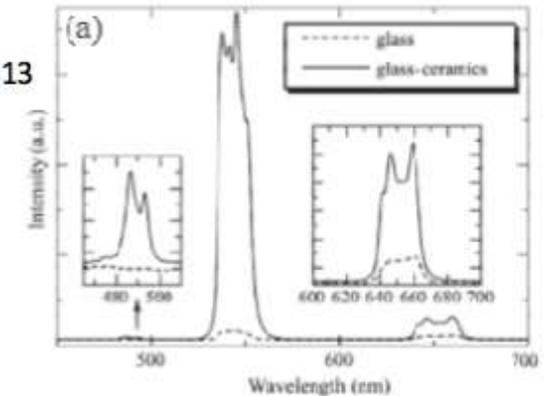
- ≠ dopages. Nd^{3+} : 85% de ségrégation! - Fibrage

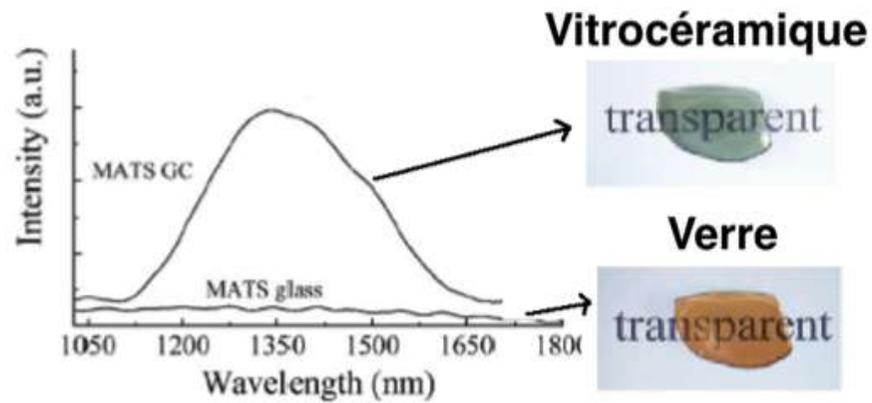
✓ Systèmes CaF_2 ($45\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{CaO}\text{-}25\text{CaF}_2$)

✓ Systèmes LaF_3 (Dejneka, *MRS Bulletin*, (1998) 23, 57) 57

✓ Systèmes silicatés – SrF_2 , BaF_2

x100/verre ; x10/fluorure





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

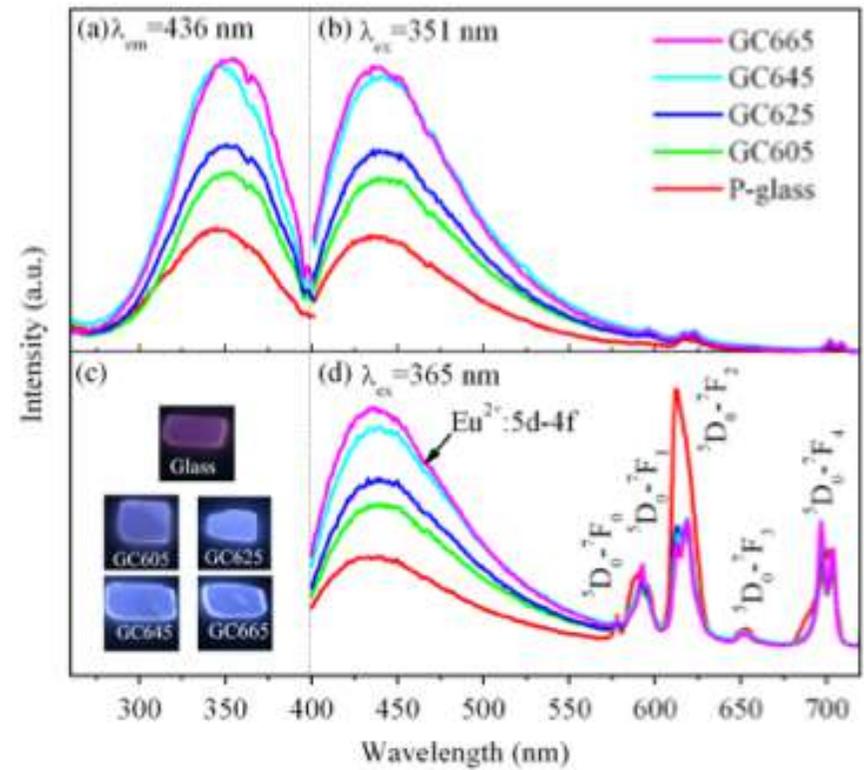
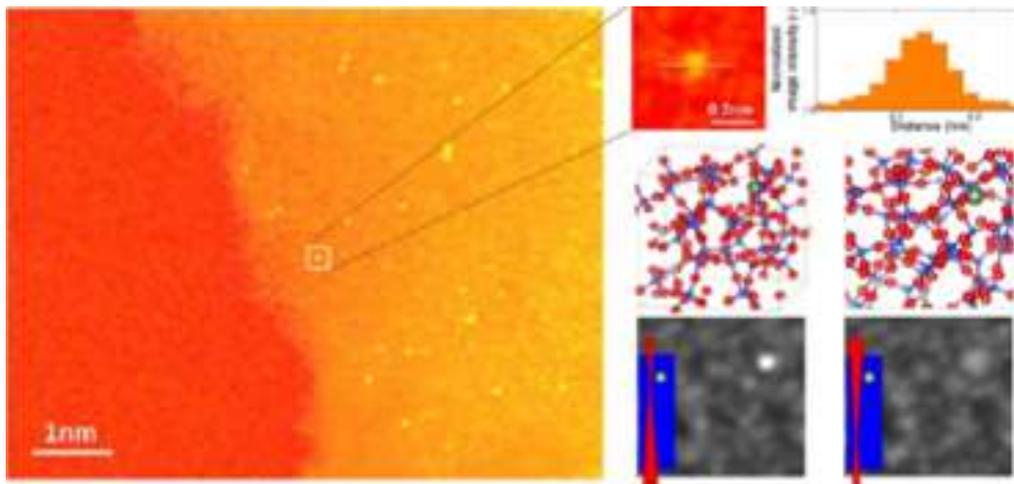


Fig. 3. (a) Excitation spectra ($\lambda_{em} = 436 \text{ nm}$), (b) emission spectra ($\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$), (c) luminescence photos (under 365 nm light radiation in dark), and (d) emission spectra ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) of P-glass and glass-ceramics.



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

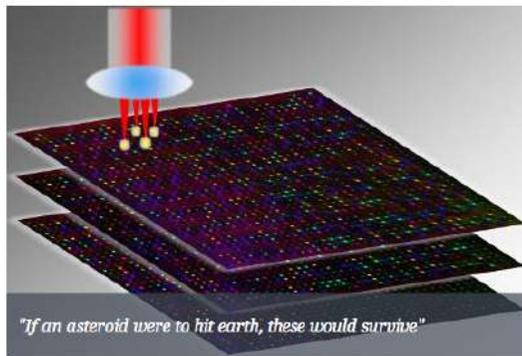
Laser femtosecondes

"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



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

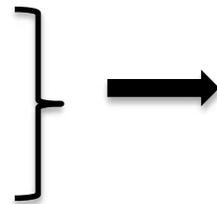
Sealed in quartz, information might be retained as long as 300 million years

By Timothy Hornyak

Processus de cristallisation

surface

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

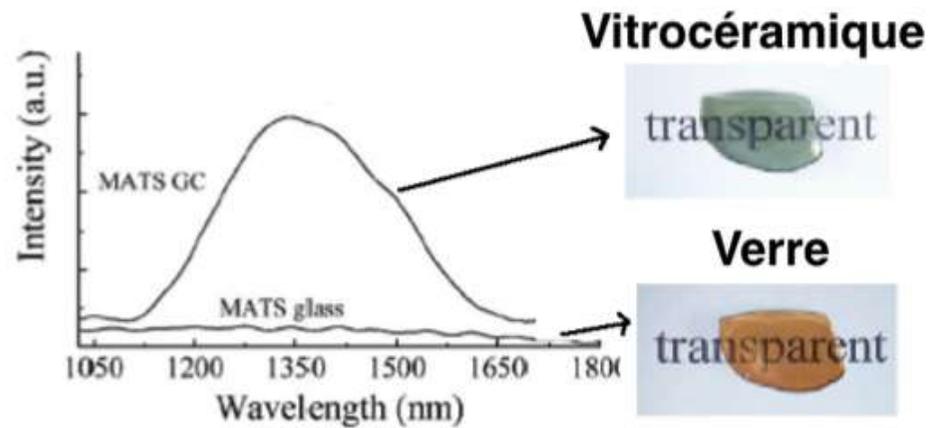


Réduction locale de la barrière d'énergie de nucléation

	$N = N_0$ 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

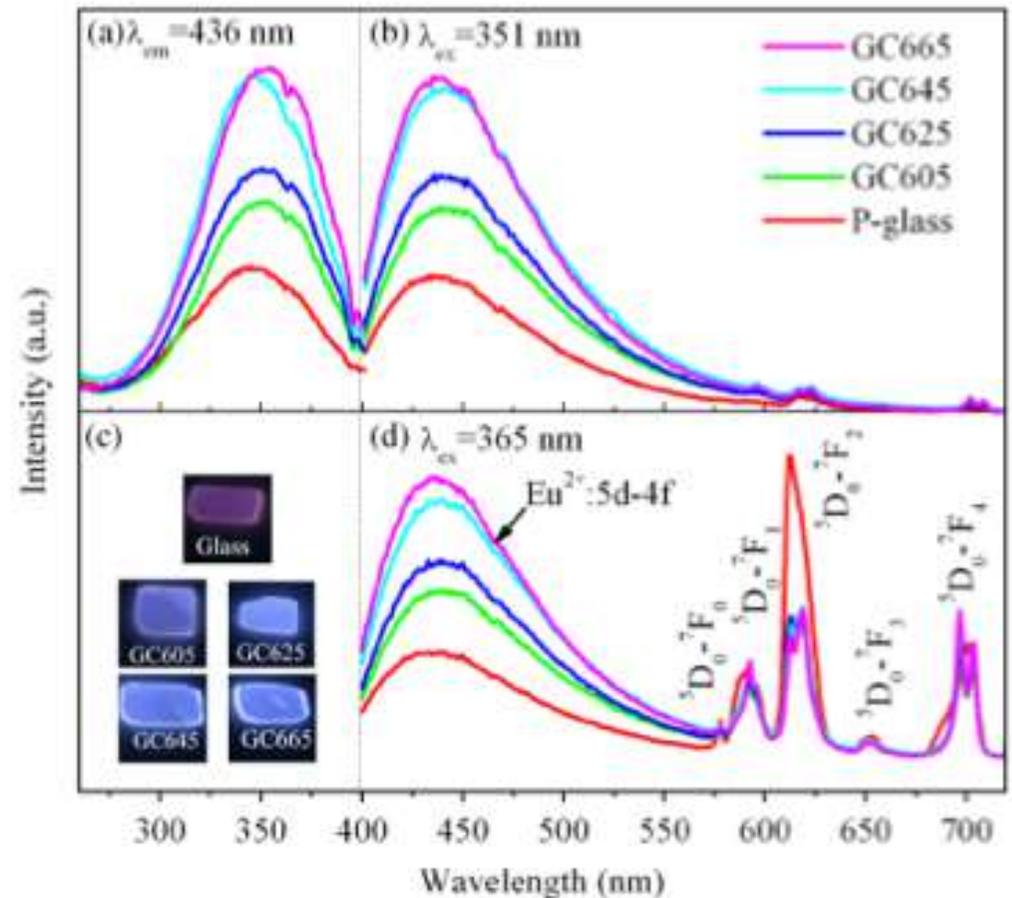


Fig. 3. (a) Excitation spectra ($\lambda_{em} = 436$ nm), (b) emission spectra ($\lambda_{ex} = 351$ nm), (c) luminescence photos (under 365 nm light radiation in dark), and (d) emission spectra ($\lambda_{ex} = 365$ nm) of P-glass and glass-ceramics.

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

Dopants : éléments de transition ou terres rares

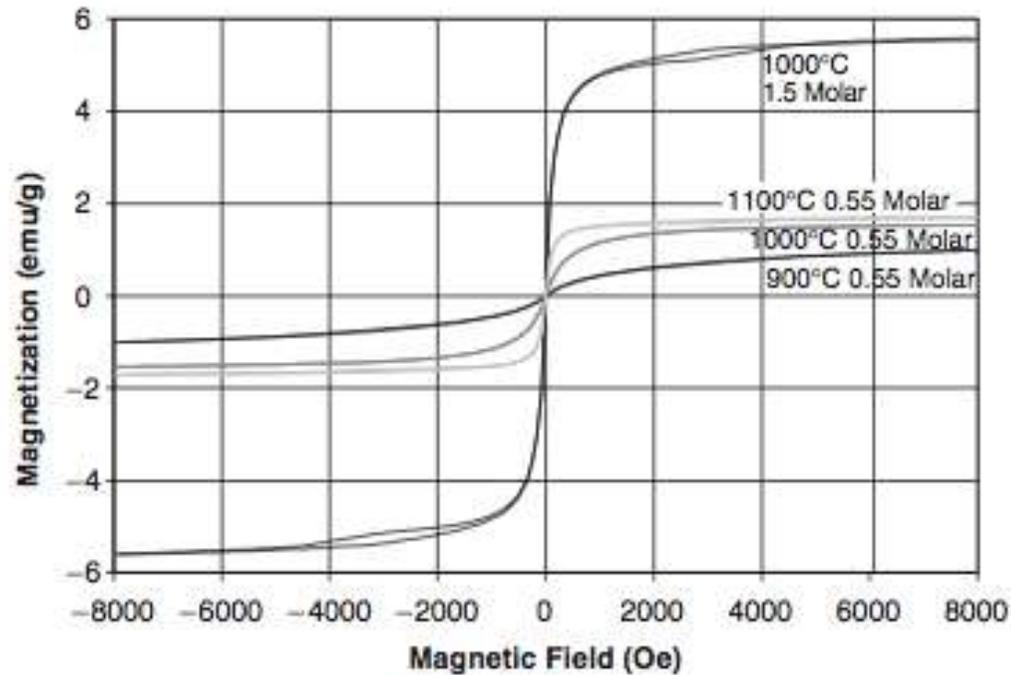


Fig. 1. Magnetic hysteresis loop for MnFe₂O₄-doped samples fired in air.

MnFe₂O₄ spinel ferite
⇒ Propriétés magnétiques

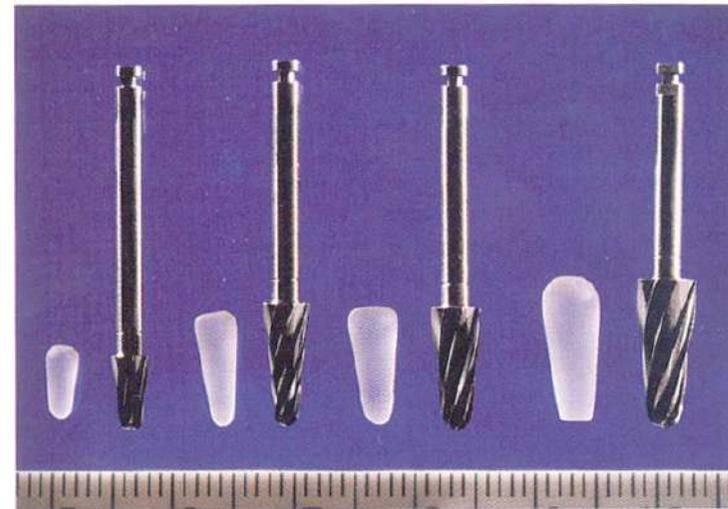
Dejneka, J. Am. Ceram. Soc., 88 [9] 2435–
2441 (2005)

Différentes matrices

Implants osseux

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

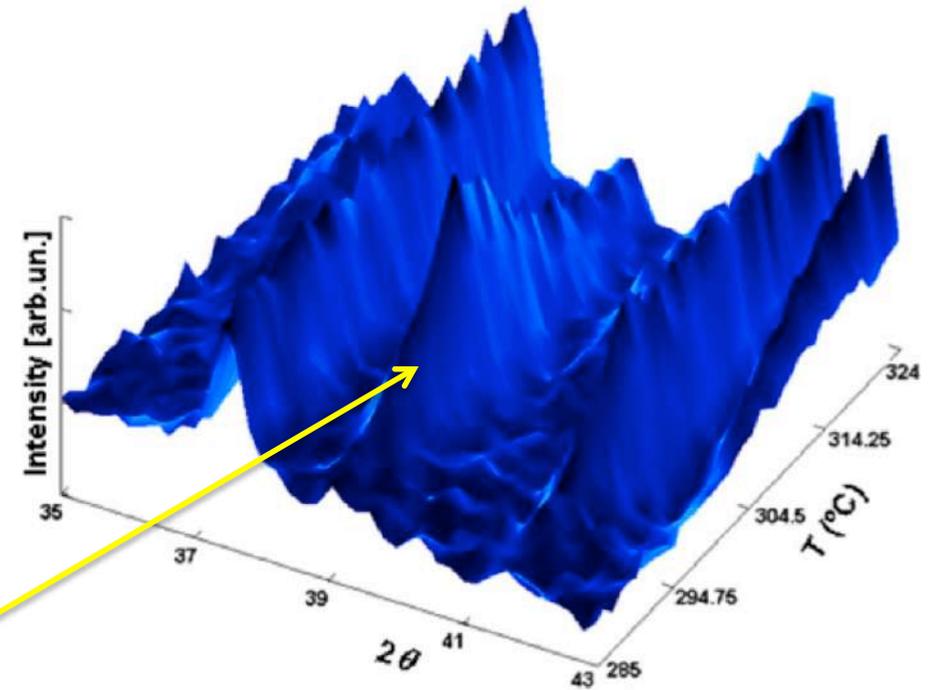
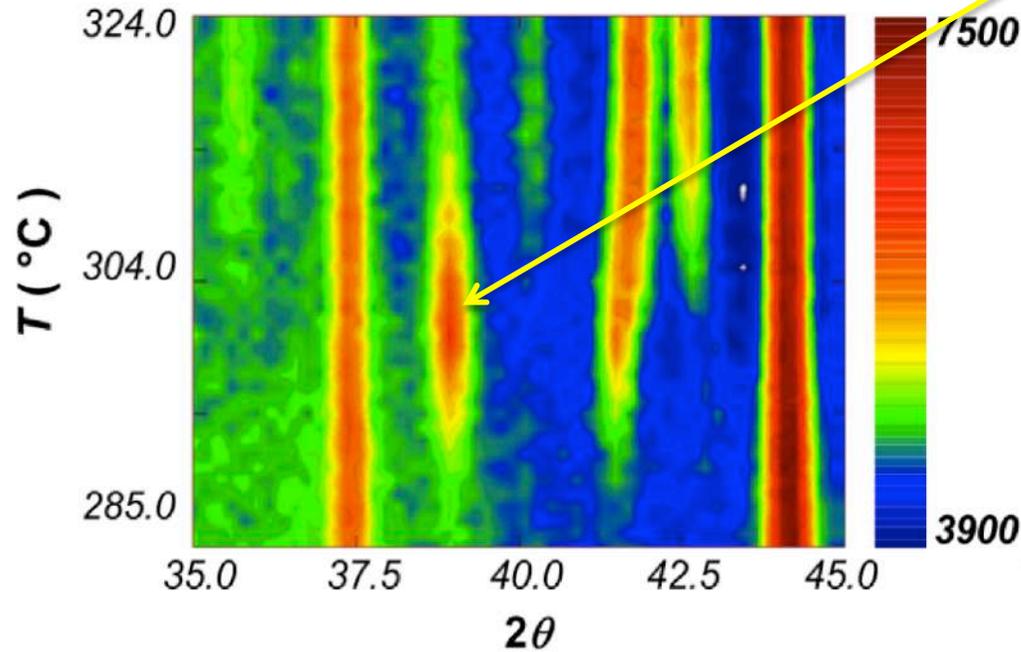
Composition (wt%)	45S5 Bioglass (NovaBone)	S53P4 (Abmin-Dent1)	A-W Glass-ceramic (Cerabone)
Na ₂ O	24.5	23	0
CaO	24.5	20	44.7
CaF ₂	0	0	0.5
MgO	0	0	4.6
P ₂ O ₅	6	4	16.2
SiO ₂	45	53	34
Phases	Glass	Glass	Apatite β-wollastonite Glass
Class of bioactivity	A	A	B



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

Ag₂₅(Ge_{0,25}Se_{0,75})₇₅

Thermodiffractogramme de neutrons pour le verre Ag₂₅(Ge_{0,25}Se_{0,75})₇₅ entre 285 et 324 °C. Les graphes montrent notamment le pic à $2\theta = 39^\circ$, caractéristique de la phase intermédiaire Ag₂GeSe₃, dont l'intensité apparaît à 285 °C et commence à décroître au-dessus de 320 °C.



Verre Ag₂₅(Ge_{0,25}Se_{0,75})₇₅

=> phase intermédiaire Ag₂GeSe₃

=> Phases stables Ag₈GeSe₆ and GeSe₂

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