

# La cristallisation dans les verres : application aux (vitro)céramiques transparentes

Mathieu Allix

**Résumé** Les vitrocéramiques sont des matériaux technologiques innovants obtenus par cristallisation du verre. Le contrôle précis des processus de cristallisation mis en jeu et influençant la microstructure finale du matériau peut permettre l'élaboration de vitrocéramiques transparentes. De nouvelles compositions vitreuses montrant une séparation de phase nanométrique ont ainsi été mises au point. De manière remarquable, la nanostructuration du verre peut être conservée lors de la cristallisation, menant à l'élaboration de vitrocéramiques hautement transparentes. Les vitrocéramiques sont cependant des matériaux partiellement cristallisés, ce qui limite leurs propriétés photoniques. Pour surmonter cette restriction, de nouvelles céramiques transparentes ont été développées par cristallisation complète et congruente du verre.

**Mots-clés** **Vitrocéramiques transparentes, céramiques transparentes, cristallisation, verre, détermination structurale.**

**Abstract** **Glass crystallization: application to transparent (glass-)ceramics**  
Glass-ceramics are technological materials obtained by crystallization from glass. A precise control of the crystallization process influencing the final microstructure of the material can lead to the elaboration of transparent glass-ceramics. Thus, new glass compositions showing a nanometer scale phase separation have been developed. Remarkably, this structuring can be preserved during crystallization, which ensures high transparency in the obtained glass-ceramics. However, glass-ceramics remain partially crystallized materials, which limit their optical and photonic applications. To overcome these restrictions, new transparent ceramics obtained by full and congruent crystallization from glass have been developed.

**Keywords** **Transparent glass-ceramic, transparent ceramics, crystallization, glass, structural determination.**

Les vitrocéramiques et les céramiques polycristallines transparentes appartiennent à une classe émergente de matériaux photoniques qui concurrence la technologie monocristal sur un large domaine d'applications optiques comme les matériaux pour laser, les scintillateurs, les lentilles optiques ou encore les armures transparentes [1-2]. Ces matériaux offrent de nombreux avantages, notamment de mise en forme et de production à grande échelle, et tolèrent des taux de dopage par des ions optiquement actifs plus élevés et modulables que dans les monocristaux, ce qui permet d'améliorer les performances optiques.

Cependant, seul un nombre limité de céramiques polycristallines transparentes a été rapporté jusqu'à présent. Ces dernières se limitent essentiellement à des composés cubiques ou nanocristallins qui requièrent un mode de synthèse long et complexe à très haute température et sous haute pression, donc extrêmement coûteux afin d'éliminer toute porosité (source de diffusion de la lumière). Quant aux vitrocéramiques déjà existantes, le contrôle des phénomènes de nucléation/croissance nécessaire à la conservation de la transparence n'est pas aisé et les taux de cristallisation sont généralement limités à de faibles teneurs, ce qui restreint les propriétés optiques associées [3].

Pour surmonter ces limitations, nous travaillons sur les mécanismes de cristallisation dans les verres, et notamment sur le développement de nouvelles (vitro)céramiques transparentes. Nous présentons ici les récents résultats de nos travaux portant sur (i) l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques transparentes obtenues par cristallisation

partielle de verres nanostructurés par démixtion de phase, et (ii) la découverte de nouvelles céramiques transparentes élaborées par cristallisation complète et congruente du verre.

## Les vitrocéramiques : généralités

Les vitrocéramiques sont des matériaux élaborés par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre. Elles sont composées de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse. Cette dualité leur permet de combiner les avantages du verre (domaines de composition étendus, facilité de synthèse et de mise en forme, absence de porosité) aux propriétés spécifiques de la phase cristalline (mécaniques, thermiques, photoniques, biologiques...) qui dépendent de sa nature et de sa microstructure [3-4]. Depuis la découverte des vitrocéramiques dans les années 1950, de nombreux travaux ont porté sur la compréhension des mécanismes de cristallisation dans les verres (processus de nucléation et de croissance) afin de contrôler au mieux les diverses propriétés induites [5]. En effet, si les propriétés macroscopiques d'une vitrocéramique sont étroitement corrélées à la composition du verre initial, elles sont surtout dépendantes de la nature et de la microstructure des phases cristallines (taille, morphologie, quantité... ; cf. *figure 1*). Lors de la conception d'une vitrocéramique à propriétés spécifiques, il est donc primordial de bien maîtriser le processus de cristallisation pour déterminer le procédé d'élaboration adapté permettant de produire la microstructure souhaitée.

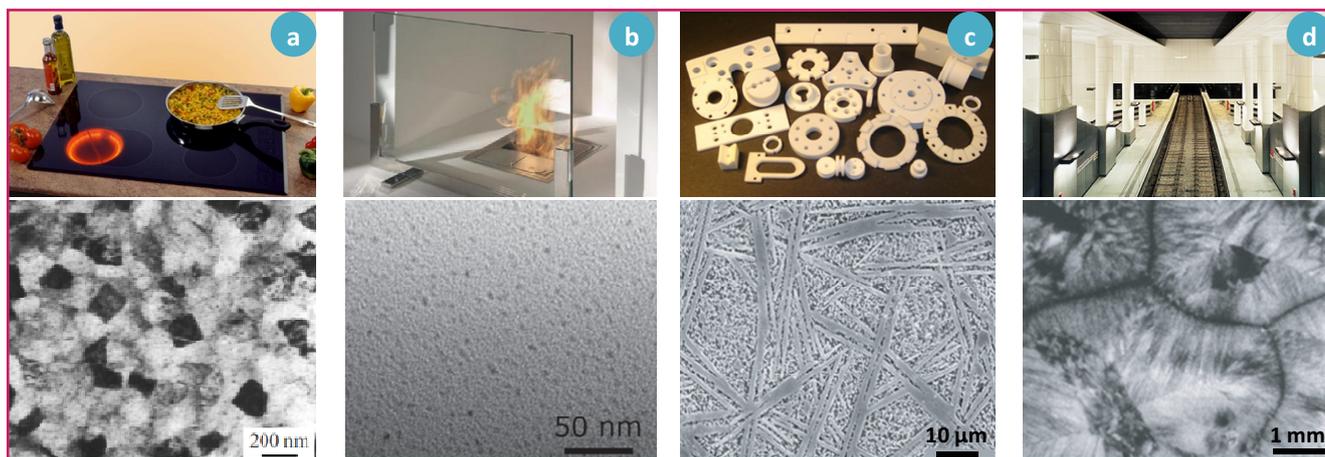


Figure 1 - **Vitrocéramiques commerciales avec leurs microstructures spécifiques associées.** (a) Plaques de cuisson : une forte cristallisation de spodumène- $\beta$  permet un coefficient de dilatation thermique global nul. (b) Vitre pare-feu dont la transparence est assurée par la taille nanométrique des cristaux de quartz- $\beta$ . (c) Vitrocéramiques usinables Macor<sup>®</sup> montrant un fort enchevêtrement des cristaux de mica permettant de limiter la propagation des fissures lors de l'usinage. (d) Vitrocéramique pour matériaux de construction Neopariès<sup>®</sup> dont la cristallisation surfacique de wollastonite obtenue à partir de frittés de verre induit un aspect marbré.

Figures reproduites avec autorisation : (a) et (d) de [4], © 2012, John Wiley and Sons ; (b) de Bhattacharyya S. et al., *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, p. 379, © 2010, American Chemical Society ; (c) de Lee W.E. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, *90*, p. 727, © 2007, John Wiley and Sons.

L'élaboration d'une vitrocéramique se déroule généralement en trois étapes :

- choix de la composition du verre parent afin d'assurer la vitrification et obtenir la phase cristalline et le type de mécanisme de nucléation/croissance souhaités lors de la cristallisation ;
- synthèse du verre parent par un procédé de fusion (+ refroidissement, voire trempé) puis mise en forme (moule) ;
- cristallisation du verre : le traitement thermique de céramisation sera choisi selon le mécanisme de cristallisation engagé et la microstructure souhaitée.

L'étape de cristallisation aboutira à des microstructures, et donc des propriétés physiques du matériau, radicalement différentes selon le mécanisme de nucléation/croissance engagé. On distingue notamment la nucléation homogène (naturelle et en volume) de la nucléation hétérogène (à partir d'une surface ou d'une hétérogénéité) qui sont modélisées dans la théorie classique de la nucléation [4-5]. Des théories plus récentes reposant sur une meilleure compréhension des chemins menant à la formation des germes critiques (présence d'un ou plusieurs états intermédiaires) émergent aujourd'hui. Ces modèles demeurent toutefois imparfaits et difficilement adaptables à des systèmes complexes comme peuvent l'être les compositions de vitrocéramiques.

La nucléation homogène correspond à un événement spontané et aléatoire intervenant en volume. On considère qu'elle survient lors de fluctuations locales de densité, de composition ou d'organisation au sein du verre, en relation avec des changements de température. Ce type de nucléation est observé pour un nombre restreint de compositions. La phase cristalline correspond généralement à la composition initiale du verre ; on parle alors de cristallisation congruente. La nucléation hétérogène est un phénomène bien plus fréquent que la nucléation homogène. Elle se déclenche préférentiellement sur des sites particuliers tels que les interfaces, inclusions, impuretés, bulles et surfaces. Elle correspond donc aussi bien à une nucléation en volume (notamment lors de l'utilisation d'agents nucléants ou dans le cas de verres démixés) qu'en surface.

De multiples techniques de caractérisation, en constante évolution, permettent d'observer, quantifier et analyser la

microstructure des vitrocéramiques depuis l'échelle atomique jusqu'aux aspects macroscopiques (analyse thermique, diffraction sur poudre, microscopies électroniques, méthodes spectroscopiques...). C'est cependant généralement en combinant l'utilisation de plusieurs de ces techniques de caractérisation, bien souvent complémentaires, que la connaissance du matériau sera la plus complète et exacte.

Enfin, la cristallisation dans les verres est un moyen puissant de synthèse de nouvelles phases cristallines [6-8]. Ce mode d'élaboration original permet en effet d'accéder à de nouvelles structures et à de nouvelles propriétés, jusqu'alors inaccessibles par synthèse classique (une réaction à l'état solide nécessite bien souvent de bien plus hautes températures), pourvu que la composition puisse être vitrifiée. La présence au laboratoire CEMHTI d'une technique originale de synthèse de matériaux à très haute température par chauffage laser couplé à la lévitation aérodynamique permet d'accéder à la vitrification de nombreuses compositions grâce à des vitesses de trempé élevées (plusieurs centaines de degrés par seconde).

## Vitrocéramiques et céramiques transparentes

La perte de transparence, ou l'atténuation de l'intensité de la lumière incidente lors de la traversée d'un matériau, peut avoir trois origines : la réflexion sur les faces d'entrée et de sortie, l'absorption atomique et la diffusion. Cette dernière est le phénomène prépondérant dans les vitrocéramiques et céramiques.

### Vitrocéramiques transparentes

Dans le cas des vitrocéramiques, la transparence du verre est généralement dégradée, sinon perdue, suite à la création de centres de diffusion (interfaces entre des milieux d'indices différents, larges joints de grains...) lors de la cristallisation. Différents modèles décrivant la turbidité et dérivant de celui de Rayleigh [9] ont été développés pour modéliser cette diffusion. Il en ressort qu'au moins une des

deux conditions suivantes doit être vérifiée pour obtenir une diffusion négligeable :

- Soit les indices de réfraction entre le verre et la phase cristallisée sont très proches. Dans ce cas, il est également nécessaire que le matériau soit isotrope optiquement (pas ou très peu de biréfringence) et ne présente pas de fluctuation d'indice. En pratique, ces conditions sont rarement remplies (figure 2a).

- Soit la taille des cristallites est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente, ce qui est vérifié dans la vaste majorité des vitrocéramiques transparentes (tailles de cristallites classiquement inférieures à environ 70 nm pour une bonne transparence dans le domaine visible).

Afin de synthétiser une vitrocéramique transparente, il existe donc plusieurs procédés. Le plus commun est l'ajout de quelques pourcents d'agents nucléants (soit des éléments métalliques dispersés à l'état colloïdal ou bien des oxydes comme  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) afin d'induire une forte nucléation hétérogène. Un court traitement thermique est alors appliqué pour limiter la taille des cristaux (figure 1b). Il est également possible d'utiliser une démixtion ou séparation de phase à l'échelle nanométrique qui engendrera des cristaux de taille comparable à celle des domaines démixés (figure 2b). Enfin, une vitrocéramique transparente peut être élaborée malgré une cristallisation de surface en utilisant un procédé de compaction du broyat de verre suivi d'un frittage. Il est cependant difficile d'éliminer ainsi toutes les porosités résiduelles.

Les vitrocéramiques transparentes sont principalement à base d'oxydes, généralement de silicates ou d'aluminosilicates (d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux). Il existe également des compositions (oxy)fluorées [10] et à base de chalcogénures [11], notamment développées dans le but d'obtenir des matériaux transparents dans l'infrarouge grâce à leur faible énergie de phonons (figure 2c et d). De hautes transparences sont atteintes même si les propriétés mécaniques et de durabilité chimique de ces matériaux restent modestes.

### Céramiques polycristallines transparentes

Les céramiques polycristallines transparentes sont actuellement élaborées par réaction à l'état solide. Afin d'éviter toute diffusion de la lumière, les matériaux élaborés sont monophasiques et de symétrie cubique (pas de biréfringence, i.e. isotropie optique) comme  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (figure 2e et f), ce qui limite les compositions accessibles. Seule l'alumine (symétrie hexagonale) déroge à la règle, mais les grains sont alors de taille nanométrique pour éviter toute diffusion de la lumière. Contrairement aux vitrocéramiques, la porosité résiduelle, difficile à éviter, est la principale origine de perte de transparence. Il en résulte des préparations complexes et coûteuses par frittage à haute température et sous pression à partir de précurseurs nanométriques.

### Nouvelles vitrocéramiques nanostructurées transparentes

Aujourd'hui, si diverses vitrocéramiques transparentes sont commercialisées, de nombreux besoins subsistent, notamment comme matériaux pour l'optique (luminescence, phosphorescence, photonique, etc.). L'amélioration des performances optiques (large fenêtre de transparence, nouvelles phases cristallines, rendements optiques) et la réduction des coûts sont des paramètres recherchés. Les vitrocéramiques transparentes (alumino)silicatées actuelles

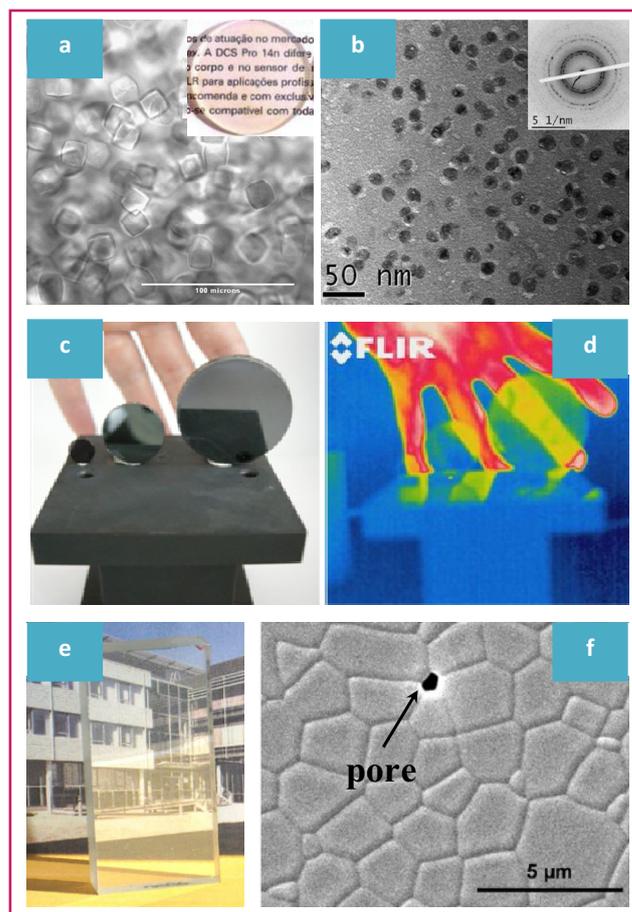


Figure 2 - **Transparence dans les vitrocéramiques et céramiques.** (a) Image par microscopie optique d'une vitrocéramique NCS ( $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) montrant un accord parfait entre les indices de réfraction de la phase cristalline et la matrice vitreuse. (b) Image MET de la microstructure d'une vitrocéramique oxyfluorée dans laquelle des nodules  $\text{LaF}_3$  ont démixé. Images dans (c) le visible et (d) l'infrarouge montrant la transparence infrarouge de vitrocéramiques de chalcogénures. (e) Céramique transparente de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et (f) image MEB de la microstructure associée.

Figures reproduites avec autorisation : (a) de Berthier T. *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354, p. 1721, © 2010, Elsevier ; (b) de Bhattacharyya *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **2009**, 311, p. 4350, © 2009, Elsevier ; (c) et (d) de Hubert M. *et al.*, *Opt. Express*, **2011**, 19, p. 23513, © 2011, The Optical Society ; (e) Krell A. *et al.*, *Opt. Mater.*, **2009**, 31, p. 1144, © 2009, Elsevier ; (f) Boulesteix R. *et al.*, *Mater. Lett.*, **2010**, 64, p. 1854, © 2010, Elsevier.

sont développées à partir d'agents nucléants et sont axées sur certaines applications bien définies (plaques de cuisson, prothèses dentaires...). Cependant, elles montrent une faible flexibilité en composition et leur fenêtre de transparence infrarouge est réduite ( $< 3 \mu\text{m}$ ). Elles peuvent également nécessiter de hautes températures d'élaboration qui engendrent un coût supplémentaire. Les oxyfluorures et les chalcogénures offrent une alternative intéressante mais montrent des problèmes de stabilité chimique et de toxicité qui limitent fortement leur développement et génèrent des surcoûts puisqu'ils nécessitent des procédés d'élaboration et de mise en forme complexes.

Pour faire face à ces limitations, nous avons mis au point des verres et des vitrocéramiques transparents dans le visible et l'infrarouge (jusqu'à  $6 \mu\text{m}$ ). Ces matériaux sont synthétisés par un procédé de fusion/trempe classique à partir de nouvelles compositions à base d'oxydes de gallium et de germanium (figure 3). L'oxyde de germanium peut être

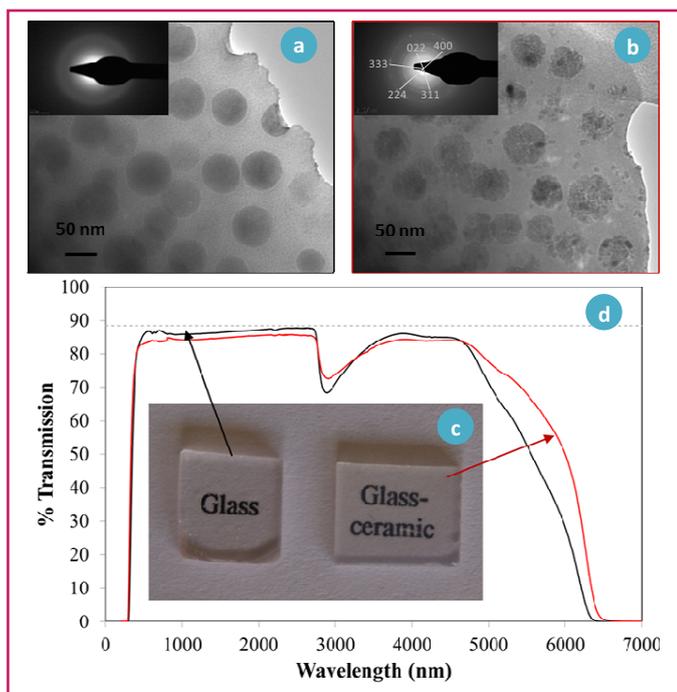


Figure 3 - Images MET de (a) verre et (b) vitrocéramique de gallogermanates nanostructurés ( $80\text{GeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}2,5\text{Na}_2\text{O}$ ). (c) Photographie de ces matériaux et (d) spectres de transmittance montrant une haute transparence jusque dans l'infrarouge (échantillons de 2 mm d'épaisseur – la ligne en pointillés représente la transparence maximale théorique, 88 %, pour un indice de réfraction de 1,67). Reproduit avec autorisation de [13], © 2014, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

partiellement ou totalement substitué par de la silice et différents oxydes tels que les oxydes de métaux de transition ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}$ ...), d'alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) ou d'alcalino-terreux ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) peuvent être ajoutés [12]. Nos matériaux présentent une séparation de phase obtenue directement dans le verre lors de la synthèse (figure 3a et b), et dont la taille nanométrique est variable et ajustable selon la composition vitreuse nominale et la vitesse de refroidissement (figure 4). La transparence et la nanostructuration des verres peuvent être conservées lors d'un simple traitement thermique de cristallisation afin d'obtenir des vitrocéramiques nanocristallines transparentes dont l'arrangement des nanocristaux correspond aux nanodomains démixés du verre (figure 3b) [13]. Ces verres et vitrocéramiques possèdent des propriétés de transparence à la fois dans le domaine visible et dans l'infrarouge, ouvrant la voie à de nombreuses applications optiques (matériaux photoniques ou de télécommunications, lasers aléatoires, etc.) par dopage par des ions actifs.

Les verres parents sont élaborés par fusion dans un four (procédé industriel classique d'élaboration des verres) à des températures relativement basses ( $< 1\,300\text{ °C}$  dans le cas des matrices germanates). Les nanodomains démixés sont homogènes en composition et en taille et leur répartition est uniforme au sein de la matrice vitreuse (figure 3a). La céramisation, passage du verre à la vitrocéramique permettant d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques, est obtenue par un traitement thermique à basse température ( $600\text{-}800\text{ °C}$ ). Cette température est déterminée d'après le thermogramme DSC du verre (figure 5a) qui montre lors du chauffage successivement la température de transition vitreuse du verre ( $T_g$ ), puis les

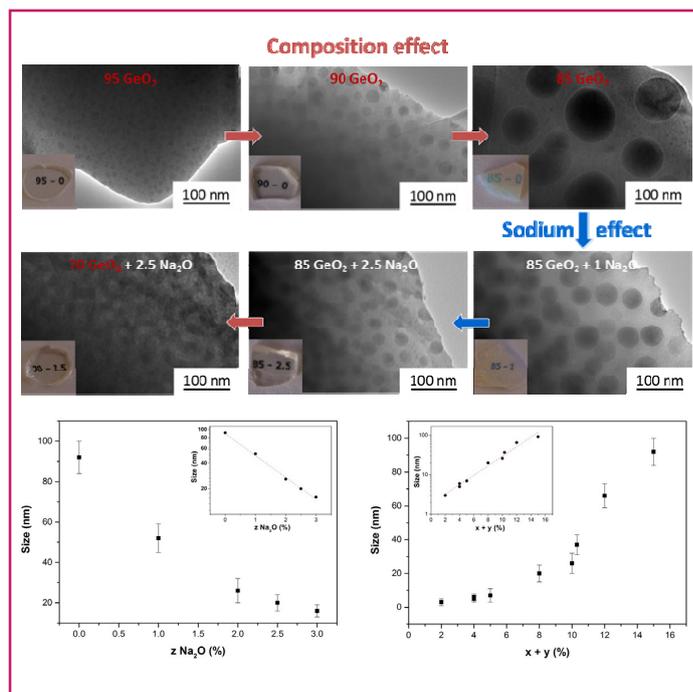


Figure 4 - Images MET (haut) et graphiques (bas) montrant l'évolution de la taille de la nanostructuration de verres de composition  $(100-x-y)\text{GeO}_2\text{-}x\text{ZnO-}y\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}z\text{Na}_2\text{O}$  en fonction de la composition et de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Les photographies des matériaux témoignent de l'évolution de la transparence.

Reproduit avec autorisation de [13], © 2014, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

cristallisations des nodules ( $T_{x1}$ ) et de la matrice ( $T_{x2}$ ) avant la fusion de la matrice ( $T_{m1}$ ) et la fusion complète du matériau ( $T_{m2}$ ). Pour une température de cristallisation choisie entre  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$ , la vitrocéramique obtenue conserve une nanostructuration semblable à celle du verre, et donc une haute transparence associée. De plus, elle montre de nombreux nanocristaux identifiables par de larges pics de diffraction aux rayons X (figure 5b).

Ces verres et vitrocéramiques à base de germanates combinent une haute transparence avec des propriétés de luminescence lorsqu'ils sont dopés par des terres rares ou des éléments de transition. Ils ont l'avantage de combiner les performances des cristaux, la transparence du verre et un procédé d'élaboration verrier relativement peu coûteux. Ils offrent ainsi de nombreuses applications photoniques comme « field-emission displays » (FED) et amplificateurs optiques à large bandes. Il est attendu que la flexibilité offerte par le large domaine de compositions possibles couplée à un procédé de fabrication relativement simple permette d'obtenir différents types de nanocristaux à propriétés spécifiques, ouvrant la voie vers de nouvelles vitrocéramiques technologiques à propriétés optiques modulables.

La matrice germanate des matériaux décrits précédemment peut être partiellement ou totalement substituée par de la silice. Bien que la vitrification soit alors réalisée depuis une plus haute température de fusion (environ  $1\,600\text{ °C}$ ), ce surcoût est largement compensé par des précurseurs moins onéreux. Dans le cas de matrices purement silicatées, il est également possible d'élaborer des vitrocéramiques nanostructurées hautement transparentes (figure 6) [14]. L'utilisation de la silice permet des températures de cristallisation sélective (cristallisation exclusive de la phase démixée et non

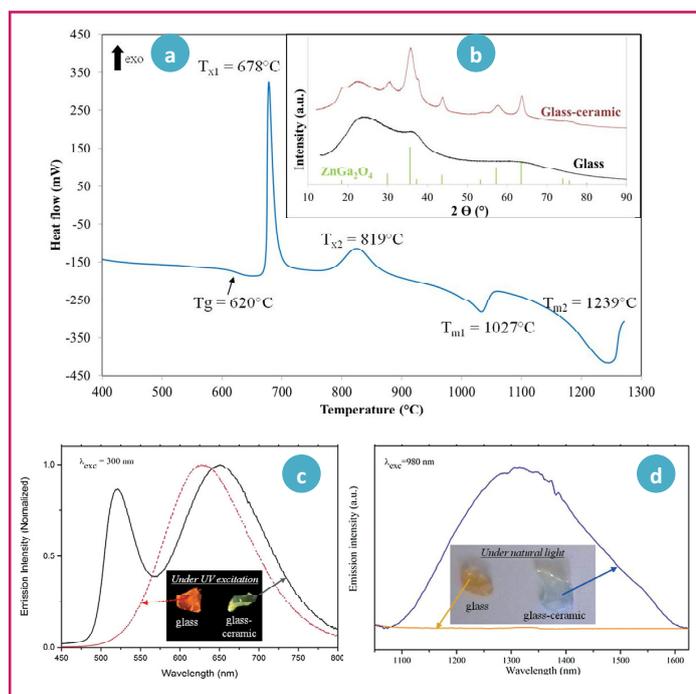


Figure 5 - (a) Thermogramme DSC du verre nanostructuré de composition  $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{ZnO}\text{-}15\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}2,5\text{Na}_2\text{O}$ . (b) Diffractogramme RX du verre et de la vitrocéramique cristallisée à  $700^\circ\text{C}$ . Spectres de luminescence du verre et de la vitrocéramique dans le cas d'un dopage (c)  $0,1\%$   $\text{Mn}^{2+}$  montrant des émissions différentes dans le visible sous excitation à  $300\text{ nm}$  et (d)  $0,1\%$   $\text{Ni}^{2+}$  montrant une émission dans l'infrarouge dans le cas de la vitrocéramique sous excitation à  $980\text{ nm}$ . Reproduit avec autorisation de [13], © 2014, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

avec une haute cristallinité (figure 6a et c). Un outil de pointe comme la microscopie électronique en transmission en mode balayage (METB) permet alors d'identifier la nature des phases cristallines et vitreuses mises en jeu et de cartographier chimiquement la vitrocéramique à l'échelle nanométrique (figure 6b). De manière remarquable, des propriétés de luminescence persistante sont observées dans ce matériau dopé avec du chrome. La transparence du matériau permet notamment une excitation et une émission en volume, contrairement à des céramiques classiques opaques seulement actives en surface (figure 6e).

Une étude couplant la diffraction des rayons X *in situ* avec la METB nous a également permis de détailler le processus de cristallisation dans des verres montrant une démixtion spinodale (figure 7). Le mécanisme consiste principalement en la diffusion des espèces démixées vers la matrice, menant à la formation de nanocristaux métastables dont la composition va progressivement évoluer vers la phase cristalline  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . En choisissant précisément la température et le temps de cristallisation, il est possible de stabiliser des matériaux hautement transparents montrant des tailles de cristallites relativement homogènes (figure 7d). À plus haute température, la croissance cristalline se poursuit par coalescence, ce qui finit par nuire à la transparence de la vitrocéramique (figures 6d et 7d).

Comme nous l'avons vu dans les exemples ci-dessus, les vitrocéramiques transparentes apparaissent comme des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications optiques. Cependant, certaines de ces applications requièrent un très haut degré de cristallinité, ce qui ne peut être atteint qu'à haute température, traitement thermique malheureusement peu compatible avec une bonne transparence. D'autre part, il n'est pas toujours possible de conserver

de la matrice) plus hautes comparées à une matrice germanate, pouvant mener à une cristallinité plus élevée. Nous nous sommes ainsi intéressés à cristalliser sélectivement des nanocristaux de spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , qui sont connus pour émettre de remarquables propriétés de luminescence persistante rouge pendant des dizaines d'heures lorsqu'ils sont dopés au chrome [15-16]. Tout comme dans le cas des germanates, les matériaux vitreux de type  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  présentent une séparation de phase modulable en taille (les propriétés de transparence sont ainsi ici aussi ajustables). Cette démixtion est cependant de type spinodal pour des teneurs en silice autour de  $50\text{-}60\%$  (figure 7a). Nous avons focalisé nos travaux sur la composition  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}17\text{ZnO}\text{-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ , qui permet une synthèse vitreuse classique à  $1600^\circ\text{C}$  et une cristallisation de la seule phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .

Nous avons ainsi pu élaborer une vitrocéramique hautement transparente par un simple traitement thermique de ce verre effectué à  $1000^\circ\text{C}$  (figure 6a et d). La microstructure obtenue présente de nombreux nanocristaux de taille relativement monodisperse et

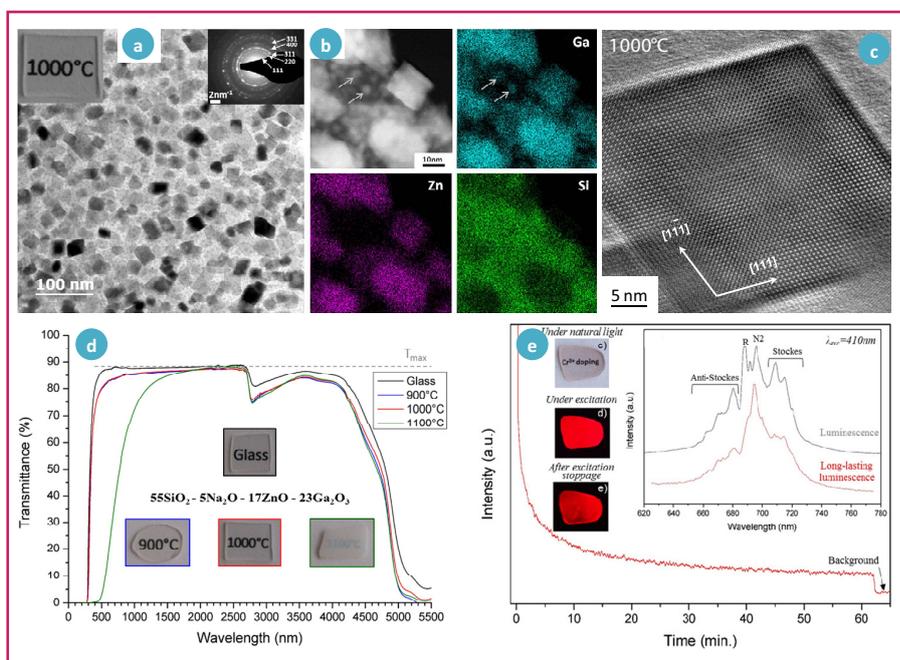


Figure 6 - (a) Image MET d'une vitrocéramique de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenue par cristallisation à  $1000^\circ\text{C}$  du verre de composition  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}17\text{ZnO}\text{-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$ . (b) Image de microscopie électronique à balayage par transmission de la vitrocéramique nanostructurée montrant la cartographie chimique à l'échelle nanométrique. (c) Image MET haute résolution montrant la haute cristallinité des nanocristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  élaborés à  $1000^\circ\text{C}$ . (d) Courbes de transmittance mesurées sur des échantillons de  $1,5\text{ mm}$ . (e) Une émission de luminescence persistante rouge est observée dans la vitrocéramique transparente dopée au chrome. Reproduit avec autorisation de [14], © 2014, The Royal Society of Chemistry.

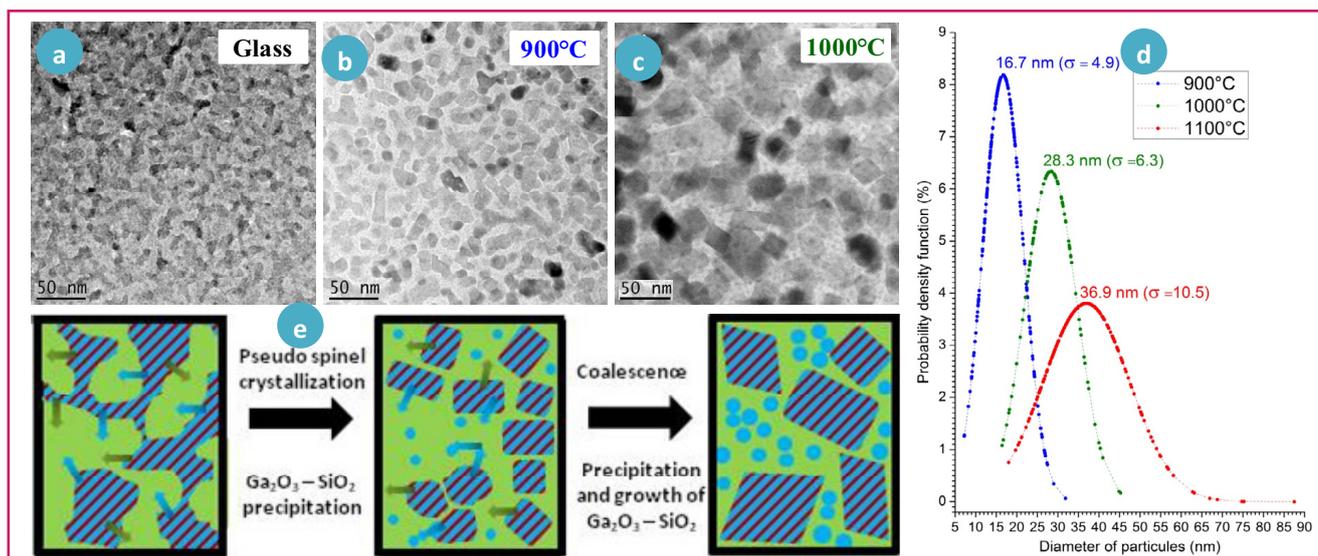


Figure 7 - Images MET (a) du verre et des vitrocéramiques cristallisées à (b) 900 °C et (c) 1 000 °C. (d) Distribution de la taille des domaines nanostructurés. (e) Schéma du mécanisme de cristallisation intervenant dans un verre à démixtion de phase de type spinodale.

Reproduit avec autorisation de [14], © 2014, The Royal Society of Chemistry.

la transparence lors de la cristallisation, certaines compositions de verre parent ne permettant pas un type de nucléation/croissance favorable. Enfin, le taux de cristallisation limité des vitrocéramiques reste un inconvénient majeur au niveau des propriétés optiques actives, notamment dans la compétition avec la technologie monocristal. Face à ces limitations, il nous est alors apparu prometteur de pouvoir pousser la cristallisation des vitrocéramiques transparentes afin de développer une nouvelle famille de matériaux : des céramiques polycristallines transparentes élaborées par cristallisation complète du verre.

## Nouvelles céramiques transparentes par cristallisation complète et congruente du verre

Comme nous l'avons abordé en début d'article, les céramiques polycristallines transparentes actuelles sont classiquement élaborées par frittage à haute température et à haute pression (SPS, HIP) de poudres nanométriques (figure 2e). Les matériaux développés sont quasi exclusivement cubiques (ou nanocristallins) pour éviter tout problème de biréfringence qui viendrait compromettre une transparence déjà difficilement atteignable à cause de la présence de porosité résiduelle difficile à éviter. L'utilisation d'un verre massif parfaitement dense comme précurseur apparaît donc comme une alternative intéressante. Cependant dans ce cas, la cristallisation totale du verre doit s'effectuer de manière congruente afin d'obtenir une céramique polycristalline monophasique (le verre à élaborer doit avoir une composition identique à la phase cristalline visée). Afin d'élargir l'éventail des compositions vitreuses accessibles, nous avons alors utilisé un procédé de synthèse vitreuse par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser [17].

Nous avons ainsi pu démontrer qu'il est effectivement possible de synthétiser, par cristallisation complète d'un verre de même composition, des céramiques polycristallines transparentes malgré des cristaux de taille micrométrique et de symétrie non cubique (donc non isotrope) [7, 18-19]. Ce

travail a été réalisé dans le cas d'une composition d'aluminat de baryum  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ . En partant d'une bille vitreuse synthétisée par chauffage laser et lévitation aérodynamique, nous avons pu réaliser une cristallisation complète par recuit autour de 1 000 °C pendant quelques heures, tout en conservant une très bonne transparence (figure 7a) [7]. La phase cristalline  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  ainsi élaborée existe sous la forme de deux polymorphes dont les structures cristallines ont été déterminées *ab initio* à partir de jeux de données de diffraction sur poudre synchrotron et neutron. De manière intéressante, ces nouvelles phases cristallines, stables jusqu'à 1 300 °C, ne peuvent être synthétisées que par cristallisation du verre. En effet, une synthèse par voie solide classique ne permet pas de les élaborer étant donnée la trop haute température de réaction nécessaire. Il est surprenant de noter que les deux polymorphes  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  sont de symétrie orthorhombique et montrent des tailles de cristallites micrométriques. Jusqu'à présent, il était admis qu'une symétrie cubique ou une taille nanométrique des cristallites était requise afin d'éviter toute diffusion de la lumière incidente qui conduit à une perte de transparence.

Afin de comprendre l'origine de la conservation de la transparence lors de la cristallisation du verre, nous avons observé la microstructure des céramiques  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  par MET. Outre une cristallisation totale, aucune porosité n'est détectée et les joints de grain apparaissent très minces. La cristallisation du verre, précurseur totalement dense, apparaît donc comme une méthode performante pour s'affranchir des problèmes de porosité qui sont une contrainte majeure dans le cas des céramiques élaborées classiquement. Suite à ces observations, nous avons déterminé la biréfringence de ces matériaux par calcul DFT<sup>(1)</sup> à partir des modèles structuraux établis par détermination structurale par diffraction sur poudre. De relativement faibles valeurs ( $\sim 0,01$ ) ont été obtenues pour les deux polymorphes (figure 8b).

La synthèse de ce nouvel aluminat de baryum  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ , sous la forme de deux polymorphes orthorhombiques, démontre ainsi la possibilité d'élaborer des céramiques polycristallines transparentes avec des tailles de grain

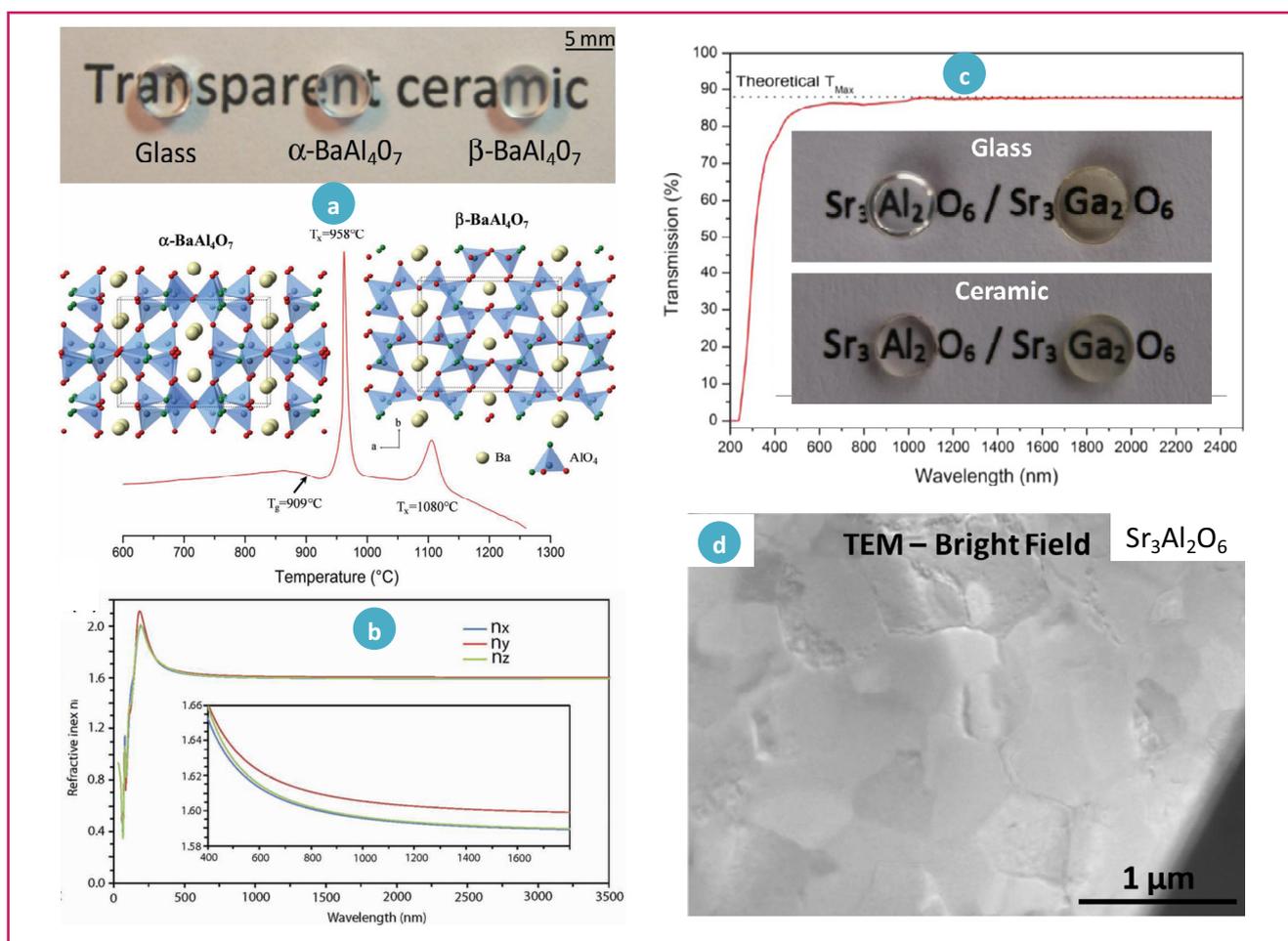


Figure 8 - (a) Verre et céramiques de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Les structures cristallines des deux polymorphes cristallisés sont représentées, ainsi que le thermogramme du verre. (b) Représentation des composantes des indices de réfraction calculées par DFT en fonction de la longueur d'onde. (c) Verres et céramiques de Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La courbe de transmittance correspond aux céramiques. (d) Image MET de la microstructure de ces céramiques polycristallines.

Figures reproduites avec autorisation : (a) et (b) de [7], © 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ; (c) et (d) de [21], © 2013, American Chemical Society.

micrométriques directement à partir de l'état vitreux. L'absence de porosité et la faible épaisseur des joints de grain, conséquences de ce mode de préparation original, permettent d'accommoder de faibles biréfringences et donc d'accéder à des céramiques transparentes de symétrie non cubique. L'éventail des possibilités ainsi offertes ouvre la voie à de nouvelles et nombreuses compositions. Le mode d'élaboration économique de ces matériaux, couplé à leur intérêt technologique, offre non seulement une alternative aux coûteux monocristaux, mais également une ouverture vers de nouvelles propriétés optiques, notamment de scintillation [20].

Afin de démontrer la possibilité d'obtenir de très hautes transparences, recherchées notamment pour des applications laser, nous avons alors cherché à transposer notre procédé innovant sur des matériaux isotropes optiquement (ne montrant pas de biréfringence). Nous nous sommes ainsi focalisés sur les compositions Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub> cristallisant dans une maille de symétrie cubique. La transparence des céramiques obtenues après cristallisation des billes de verres est effectivement quasiment parfaite depuis le domaine visible jusque dans l'infrarouge à 6  $\mu\text{m}$  (figure 8c). La microstructure observée au MET est similaire à celle de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : cristallisation totale, absence de

porosité, taille de grains micronique et joints de grain très fins (figure 8d). L'isotropie structurale des compositions Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (absence de biréfringence) permet ici de conserver la parfaite transparence du verre tout au long du processus de cristallisation, ouvrant la voie vers des applications photoniques [21].

Le principal frein au développement de ces céramiques transparentes réside dans la faible taille des matériaux élaborés. Notre procédé de laboratoire par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser est l'outil idéal pour atteindre les hautes températures et vitesses de trempe nécessaires pour la vitrification de ces aluminates. Il ne permet cependant que l'élaboration de billes vitreuses de quelques millimètres de diamètre. Bien que des moyens industriels à grande échelle tels que des procédés de fusion à induction ou à arc électrique soient envisageables pour transposer cette étape de fusion/vitrification, il reste important de prouver la possibilité de synthétiser des céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre sur des échantillons de grandes tailles via un procédé verrier conventionnel.

Pour ce faire, nous avons focalisé nos travaux sur des compositions à base de silice afin de faciliter l'étape de vitrification (abaissement de la température de fusion et de la

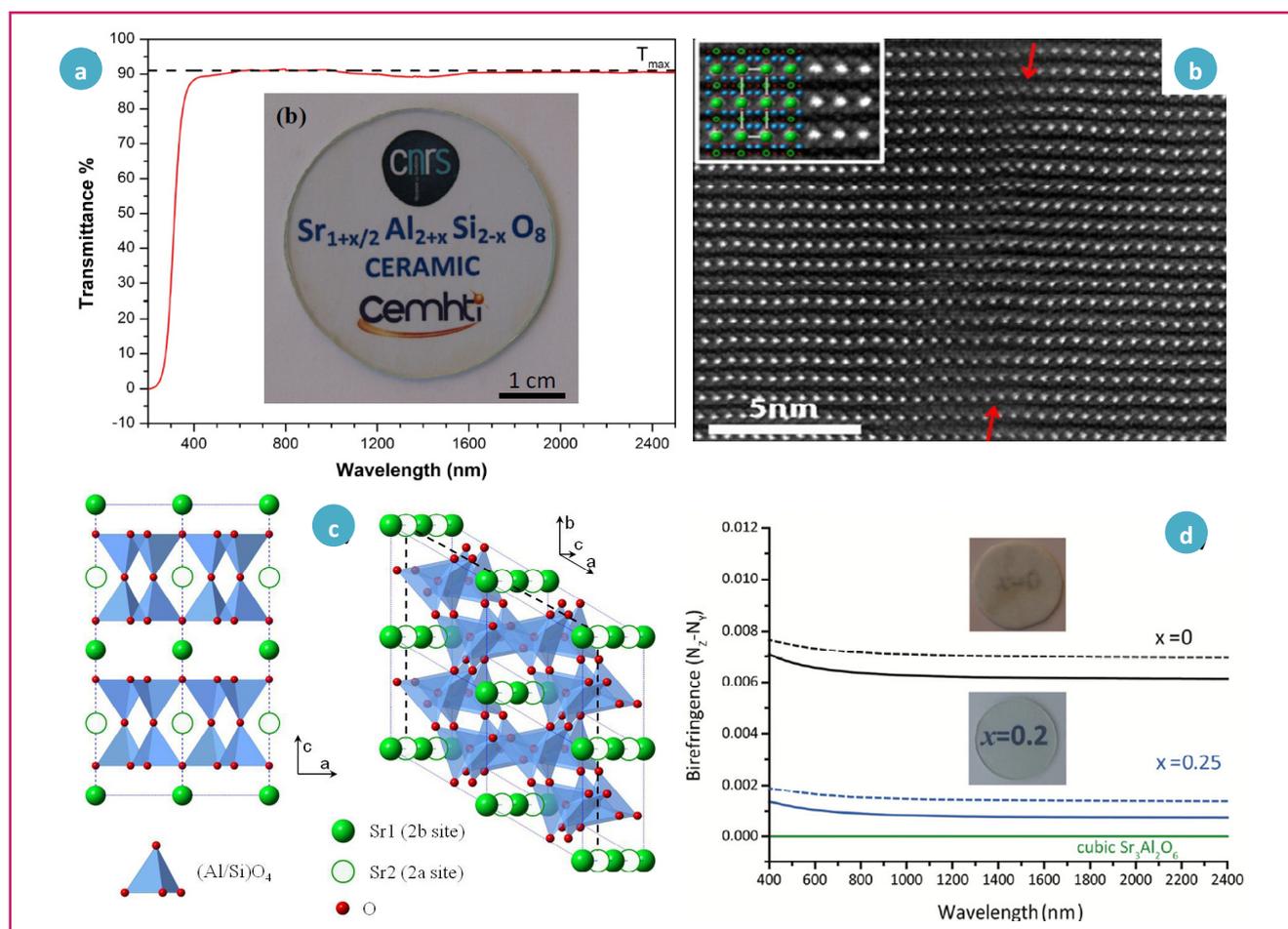


Figure 9 - (a) Photographie et courbe de transmittance des céramiques  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ . (b) Image de microscopie électronique à balayage en transmission haute résolution d'un joint de grain. (c) Structure cristalline hexagonale de la solution solide. (d) Biréfringence calculée par DFT pour les compositions  $x = 0$  et  $x = 0,25$ .

Reproduit avec autorisation, © 2014, American Chemical Chemistry.

vitesse de trempe nécessaire). Nous avons ainsi pu mettre en évidence la possibilité d'élaborer des céramiques polycristallines à base d'aluminosilicates hautement transparentes et de taille conséquente (figure 9a) [8]. Des échantillons de plusieurs dizaines de grammes ont été réalisés au laboratoire, démontrant la possibilité de développements à grande échelle. Ces matériaux totalement cristallisés constituent une nouvelle solution solide,  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 < x \leq 0,4$ ), localisée sur le joint entre  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  et  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  dans le diagramme ternaire  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Les valeurs de transmission de ces céramiques atteignent la limite théorique de 90 % dans les domaines visible et proche infrarouge, ce qui constitue un record pour des céramiques transparentes à base d'oxydes. La microstructure de ces céramiques montre des tailles de grains de quelques dizaines de microns et une absence totale de porosité due au procédé de cristallisation à partir du verre. Les joints de grain sont extrêmement fins, comme en témoigne l'image METB champ sombre annulaire aux grands angles (STEM-HAADF) haute résolution présentée figure 9b. La détermination structurale des phases cristallines  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 < x \leq 0,4$ ) réalisée à partir de jeux de données de diffraction sur poudre a abouti à une symétrie hexagonale (figure 9c). Cette anisotropie structurale est surprenante étant donné la transparence quasi parfaite et donc l'isotropie optique apparente de ces matériaux.

La structure cristalline de cette solution solide est cependant assez complexe. La substitution du silicium  $\text{Si}^{4+}$  par de l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  induit l'apparition d'un site cristallographique  $\text{Sr}^{2+}$  supplémentaire. Les méthodes de diffraction ne « voient » que des occupations mixtes  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  et une occupation statistique des sites  $\text{Sr}^{2+}$  supplémentaires, et ne peuvent donc décrire précisément les environnements locaux. L'apport d'une spectroscopie locale comme la RMN du solide est alors majeur. En couplant les résultats RMN donnant des informations sur les connectivités entre les polyèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  avec des calculs DFT réalisés sur différents modèles structuraux possibles, nous avons pu mettre en évidence le rôle des désordres chimiques (substitution  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ) et structuraux (localisation des  $\text{Sr}^{2+}$  supplémentaires) sur la biréfringence de nos matériaux (figure 9d). Il en résulte que le contrôle du désordre induit par la substitution  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  tout au long de la solution solide  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  permet de minimiser la biréfringence dans ces matériaux de symétrie hexagonale, et ainsi de mener à une isotropie optique.

Cette dernière étude a ainsi permis de proposer un concept innovant qui consiste à insérer un désordre contrôlé dans des structures cristallines non isotropes afin de tendre vers l'isotropie optique et donc d'améliorer la transparence des matériaux visés. Cette nouvelle direction de recherche

devrait permettre de faciliter le développement de futures céramiques transparentes.

## Conclusions et perspectives

Au cours de cet article, nous avons démontré que la cristallisation dans les verres est une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux cristallins transparents. Les différents exemples de vitrocéramiques et céramiques transparentes présentés révèlent l'étendue des possibilités offertes en termes d'élaboration de matériaux à applications optiques et photoniques. La compréhension fine des mécanismes de nucléation et de croissance nous a tout d'abord permis de contrôler précisément la microstructure et donc la transparence de vitrocéramiques nanostructurées. Ensuite, grâce à un choix de compositions vitreuses adéquates, nous avons pu mener à bien l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète et congruente du verre, notamment dans le cas de nouvelles phases cristallines. Nous avons alors pu proposer un concept innovant et prometteur qui consiste à induire un désordre chimique et structural contrôlé au sein de composés non isotropes afin d'obtenir la transparence.

Le mode d'élaboration économique de ces matériaux, couplé à leur intérêt technologique, offre ainsi non seulement une alternative aux coûteux monocristaux, mais également une ouverture vers de nouvelles propriétés optiques et photoniques. Enfin, s'il est difficile de prévoir quels seront les développements futurs des matériaux transparents, les possibilités d'élaboration de nouvelles phases cristallines offertes par la technologie (vitro)céramique devraient permettre le développement de futures propriétés originales.

L'auteur souhaite associer à cet article les personnes qui ont contribué aux travaux et résultats présentés : Emmanuel Véron, Franck Fayon, Sébastien Chenu, Cécile Genevois, Kholoud Al-Saghir, Salaheddine Alahrache, Sandra Ory et Guy Matzen. Il remercie tous ses collègues du laboratoire CEMHTI, la direction passée et actuelle pour la liberté d'action, et tout particulièrement Guy Matzen qui lui a permis de rejoindre le laboratoire. Il remercie également l'ANR, le CRMD, METSA et enfin Dominique Massiot, l'Institut de chimie et le CNRS pour l'attribution de la Médaille de bronze.

## Note et références

- (1) Le principe de la détermination de la biréfringence par calcul DFT repose sur le calcul des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique à partir du modèle de structural proposé. Ce calcul DFT est effectué sur un modèle optimisé. La biréfringence est alors obtenue par différence entre les composantes de l'indice de réfraction, elles-mêmes calculées à partir de la fonction diélectrique selon les axes cristallographiques de la structure. Pour plus de précisions, voir [7].
- [1] Ikesue A., Aung Y.L., Ceramic laser materials, *Nature Photonics*, **2008**, 2, p. 721.
- [2] Won R., View from... ASSP 2008: ceramic future, *Nature Photonics*, **2008**, 2, p. 216.
- [3] Allix M., Cormier L., Vitrocéramiques, *Techniques de l'Ingénieur, Matériaux à propriétés thermiques. Matériaux pour l'énergie*, **2013**, base documentaire TIB536DUO (article N4802).

- [4] Höland W., Beall G.H., *Glass-Ceramic Technology*, Wiley, **2012**.
- [5] Du verre au cristal - Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications, D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne (dir.), EDP Sciences, **2013**.
- [6] Véron E., Garaga M.N., Pelloquin D., Cadars S., Suhomel M., Suard E., Massiot D., Montouillout V., Matzen G., Allix M., Synthesis and structure determination of  $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$ : a new calcium borosilicate, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, p. 4250.
- [7] Allix M., Alahrache S., Fayon F., Suhomel M., Porcher F., Cardinal T., Matzen G., Highly transparent  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, p. 5570.
- [8] Al Saghir K., Chenu S., Véron E., Fayon F., Suhomel M., Porcher F., Matzen G., Allix M., Record transparency in innovative and large scale polycrystalline oxide ceramics, soumis.
- [9] Strutt J., On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky, *Philosophical Magazine series 5*, **1899**, 47, p. 375.
- [10] Mortier M., Bensalah A., Dantelle G., Patriarche G., Vivien D., Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: synthesis and optical properties, *Opt. Mater.*, **2007**, 29, p. 1263.
- [11] Calvez L., Transparent chalcogenide glass-ceramics, in *Chalcogenide Glasses*, Chap. 10, J.-L. Adam, X. Zhang (eds), Woodhead Publishing, **2014**, p. 310-343.
- [12] Chenu S., Allix M., Véron E., Matzen G., Cardinal T., *Verres et vitrocéramiques nanostructurés transparents dans le visible et l'infrarouge*, Brevet n° 1351795, **2013**.
- [13] Chenu S., Véron E., Genevois C., Matzen G., Cardinal T., Etienne A., Massiot D., Allix M., Tuneable nanostructuring of highly transparent zinc gallogermanate glasses and glass-ceramics, *Adv. Optic. Mater.*, **2014**, 2, p. 364.
- [14] Chenu S., Véron E., Genevois C., Garcia A., Matzen G., Allix M., Long-lasting luminescent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  transparent glass-ceramics, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, p. 10002.
- [15] Bessière A., Sharma S.K., Basavaraju N., Priolkar K.R., Binet L., Viana B., Bos A.J.J., Maldiney T., Richard C., Scherman D., Gourier D., Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 1365.
- [16] Allix M., Chenu S., Véron E., Poumeyrol T., Kouadri-Boudjelthia E.A., Alahrache S., Porcher F., Massiot D., Fayon F., Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 1600.
- [17] High temperature aerodynamic levitation, [www.cemhti.cnrs-orleans.fr/instruments/levitation.aspx](http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/instruments/levitation.aspx)
- [18] Allix M., De nouvelles céramiques transparentes par cristallisation complète du verre, « En direct des laboratoires de l'Institut de chimie », INC-CNRS, [www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/allix.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/allix.htm)
- [19] Alahrache S., Allix M., Matzen G., Millot F., Licheron M., Cardinal T., Garcia A., Al Saghir K., Verres, vitrocéramiques et céramiques d'aluminates transparents, Brevet WO 2013079707 A1, **2013**.
- [20] Patton G., Moretti F., Belsky A., Al Saghir K., Chenu S., Matzen G., Allix M., Dujardin C., Light yield sensitization by X-ray irradiation of the  $\text{BaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  ceramic scintillator obtained by full crystallization of glass, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 24824.
- [21] Alahrache S., Al Saghir K., Chenu S., Veron E., Meneses D.D., Becerro A.I., Ocana M., Moretti F., Patton G., Dujardin C., Cusso F., Guin J.P., Nivard M., Sangleboeuf J.C., Matzen G., Allix M., Perfectly transparent  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  polycrystalline ceramic elaborated from glass crystallization, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 4017.



### Mathieu Allix

est chargé de recherche au CNRS au laboratoire CEMHTI (Conditions extrêmes et matériaux : haut température et irradiation)\*.

**Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2013.**

\* Laboratoire CEMHTI, site HT, 1D avenue de la Recherche scientifique, CS 90055, F-45071 Orléans Cedex 2.  
Courriel : [mathieu.allix@cnrs-orleans.fr](mailto:mathieu.allix@cnrs-orleans.fr)

Retrouvez-nous en ligne !

**lactualitechimique.org**

Archives, actus, photothèque...