



HAL
open science

Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale

Salaheddine Alahraché

► **To cite this version:**

Salaheddine Alahraché. Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale. Autre. Université d'Orléans, 2011. Français. NNT : 2011ORLE2074 . tel-00831691

HAL Id: tel-00831691

<https://theses.hal.science/tel-00831691v1>

Submitted on 7 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Laboratoire CEMHTI

THÈSE présentée par :
Salaheddine ALAHRACHÉ

soutenue le : **01 Décembre 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Sciences des matériaux

**Vitrocéramiques transparentes d'aluminates :
mécanismes de cristallisation et étude
structurale**

THÈSE dirigée par :

Guy MATZEN

Directeur de recherche, CNRS – Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Lionel MONTAGNE Professeur, Université de Lille

Philippe THOMAS Directeur de recherche, Université de Limoges

JURY:

Xianghua ZHANG Directeur de recherche, Université de Rennes,
Président du jury

Lionel MONTAGNE Professeur, Université de Lille

Philippe THOMAS Directeur de recherche, Université de Limoges

Thierry CARDINAL Chargé de recherche, Université de Bordeaux

Mathieu ALLIX Chargé de recherche, Université d'Orléans

Guy MATZEN Directeur de recherche, Université d'Orléans

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du groupe "Verres d'Oxydes: Vitriification, Cristallisation" du laboratoire CEMHTI (Orléans). Je remercie Monsieur Dominique Massiot, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier chaleureusement Guy Matzen, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet passionnant et pour m'avoir encadré et fait confiance pendant ces trois années. Merci pour vos conseils précieux, votre soutien, votre disponibilité. Merci également de m'avoir aidé à valoriser mes résultats.

Je remercie également Mathieu Allix qui a aussi encadré mes travaux, pour sa précieuse contribution à l'évolution positive de ma thèse, pour les discussions scientifiques intéressantes que nous avons eues et pour son aide notamment en MET et en cristallographie. Qu'il reçoive ici toute ma sympathie pour sa disponibilité permanente, sa pédagogie et ses conseils.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Xiang Hua Zhang, Directeur de recherche à l'Université de Rennes 1, pour avoir bien voulu présider le jury. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Lionel Montagne, Professeur à l'Université Lille 1, et Monsieur Philippe Thomas, Directeur de recherche à l'Université de Limoges, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Monsieur Thierry Cardinal, Chargé de recherche à l'Université de Bordeaux, d'avoir examiné mon travail.

Cette thèse est le résultat de nombreuses collaborations. Je tiens à remercier Michael Deschamps et Valérie Montouillout pour l'étude RMN. Merci d'avoir enrichi les résultats de ma thèse et pour vos disponibilités. Je remercie également Pierre Florian et Franck Fayon pour les calculs DFT. Je suis reconnaissant à Dominique Massiot pour les précieux conseils et contributions dans le sujet d'aluminate d'yttrium. Un grand merci à Domingos de Sousa Meneses pour les mesures de transmission en IR. Merci à Emmanuel Veron pour les images de MEB, son aide en diffraction des rayons X et merci également à Sandra Ory pour son aide précieuse dans les analyses thermiques. Je tiens à remercier Francis Millot pour ses divers conseils scientifiques et ses qualités humaines. Un grand merci à Thierry Cardinal, Alain Garcia et Yannick Petit du laboratoire ICMCB pour leurs contributions enrichissantes à l'étude de la luminescence des matériaux élaborés dans cette thèse. Merci à Matthew Suchomel du Laboratoire national d'Argonne (Etats Unis) pour les études de diffraction synchrotron, sa motivation et les discussions intéressantes que nous avons eues.

J'ai passé trois années agréables au CEMHTI grâce à des amis que j'ai eu la chance de rencontrer durant ma thèse. Merci à Julien, Romain, Ophélie et Mounesha pour les jolies discussions et les sorties.

Mes remerciements ultimes s'adressent à mes parents qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les vitrocéramiques : présentation générale, nos travaux et l'état de l'art	8
I.1 Système d'aluminosilicate d'yttrium.....	12
I.2 Système d'aluminoborates de lanthanides	14
I.3 Système d'aluminates d'alcalino-terreux	14
I.3.a Système d'aluminates de baryum	15
I.3.b Système d'aluminates de strontium	16
I.4 Notre approche expérimental	16
Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques expérimentale	25
II.1 Elaboration de verres	26
II.2 Elaboration de vitrocéramiques	27
II.3 Analyse thermique	28
II.4 Diffraction sur poudre des rayons X, synchrotron et neutrons	28
II.5 Interaction RX et neutrons avec la matière	32
II.6 Affinement structuraux par la méthode Le Bail et la méthode de Rietveld	33
II.7 Résolution structurale <i>ab initio</i>	37
II.8 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	38
II.9 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.10 Microscopie électronique en transmission (MET).....	45
II.11 Polissage	48
II.12 Mesure de la densité	48
II.13 Mesure de la transmittance	49
II.14 Spectrofluorométrie	49

Chapitre III : Etude de la cristallisation des verres d'aluminoborosilicates de terres rares	54
Partie A : Etude de la cristallisation de verres d'aluminates d'yttrium : Synthèse de vitrocéramique	54
III.A.1 Domaine de vitrification du système $3Y_2O_3-5Al_2O_3-SiO_2$	55
III.A.2 Homogénéité du système	57
III.A.3 Analyse thermique	58
- Détermination de la température de transition vitreuse du mélange d'oxydes	59
- Effet de l'ajout d'agents nucléants	59
- Applicabilité du modèle de Johnson-Mehl-Avrami	60
III.A.4 Etude de la cristallisation	62
III.A.5 Absorbance des vitrocéramiques dans l'IR	65
III.A.6 Etude structurale par RMN	69
-Etude par RMN ^{27}Al	69
-Etude par RMN ^{29}Si	71
III.A.7 Détermination du site de substitution par RMN	72
III.A.8 Effet de l'insertion des ions Si^{4+} sur la structure cristalline du YAG	73
-Réduction de la maille cristalline du YAG	73
-Evolution des distances interatomiques du YAG substitué	75
-Dépolymérisation des tétraèdres substitué	78
Partie B : Etude de la cristallisation de verres d'aluminoborates de lanthanides	81
III.B.1 Domaines de vitrification	81
III.B.2 Etude de la cristallisation du verre de 50% La_2O_3 -50% Al_2O_3	82
III.B.3 Cristallisation surfacique et effets d'ajout d'agents de nucléation	84
III.B.4 Etude de la cristallisation du verre de 50% La_2O_3 -50% B_2O_3	86
III.B.5 Cristallisation surfacique	87

Chapitre IV : Etude de la cristallisation des verres d'aluminates d'alcalino-terreux :

élaboration de céramiques transparentes	91
---	----

Partie étude de la cristallisation des verres d'aluminates de baryum:

élaboration de céramiques transparentes	94
IV.1 Etude des comportements des matériaux d'aluminates de baryum à hautes température	94
IV.2 Elaboration des céramiques d'aluminates de baryum transparentes	98
IV.3 Taille des cristaux de $BaAl_4O_7$ dans les céramiques	99
IV.4 Détermination des indices de réfraction	101
IV.5 Etude de la phase secondaire $BaAl_2O_4$	102
IV.6 Discussion de la transparence des vitrocéramiques et céramiques d'aluminates de baryum	104
IV.7 Transparence en fonction de la composition	106
IV.8 Mesure de la densité	107

Partie étude de la cristallisation des verres d'aluminates de strontium:

élaboration de céramiques transparentes	110
Etude de la composition $(SrO)_{50} (Al_2O_3)_{50}$	110
Etude de la composition $(SrO)_{75} (Al_2O_3)_{25}$	114

Chapitre V : Résolution structurale, structure locale et propriétés de luminescence de $BaAl_4O_7$

V.1 Résolution structurale : phase haute température	121
-Synthèse de la phase haute température	121
-Etude par microscopie électronique en transmission	121
-Résolution structurale ab initio	123
V.2 Résolution structurale : phase basse température	127
V.3 Etude structurale par résonance magnétique nucléaire	132
-Etude par RMN ^{27}Al du verre d'aluminate de baryum	133
-Etude par RMN ^{27}Al de la phase $BaAl_4O_7$ (I)	134
-Etude par RMN ^{27}Al de la phase $BaAl_4O_7$ (II)	136
-Etude par RMN de l'environnement de l'oxygène	138
V.4 Etude de la luminescence	142
-Spectres d'absorption	142
-Spectres d'émission	143

-Spectres d'excitation	144
-Quantification de la luminescence	146
-Etude de la durée de vie de l'état excité	147

Conclusion générale et perspectives.....	157
---	------------

Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale

Cette thèse porte sur l'étude du processus de cristallisation de verres et l'élaboration de vitrocéramiques transparentes dans le visible. Ce travail a permis d'élaborer plusieurs vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes, ce qui constitue un résultat exceptionnel pour ce type de matériaux qui perd habituellement la transparence lors de la cristallisation. Ces matériaux originaux ont fait l'objet d'un brevet sur des "Céramiques transparentes" (dépôt en France N° 1161025 et extension internationale PCT N° EP2012/074171) et de plusieurs articles (cf. page 162).

Plusieurs verres dans les systèmes oxydes de terres rares-oxydes d'alcalino-terreux- Al_2O_3 - SiO_2 ont été élaborés au moyen d'un lévitateur aérodynamique couplé à un chauffage par laser puis étudiés.

Une recherche de la composition optimale du verre d'aluminosilicate d'yttrium parent qui permettrait d'avoir un maximum de cristaux de YAG sans formation d'impuretés lors de la cristallisation a été menée. L'étude de la cristallisation du YAG à partir des verres d'aluminosilicates d'yttrium choisis, réalisée principalement par RMN et diffraction des rayons X, a montré que les ions de silicium initialement présents dans la matrice vitreuse se trouvent incorporés dans les cristaux de YAG formés, en substitution des ions d'aluminium des sites tétraédriques. Les conséquences structurales de cette incorporation dans le YAG ont été étudiées. En particulier, la réduction de la maille cubique du YAG et des liaisons des sites tétraédriques a été mise en évidence par DRX et affinement Rietveld. Par RMN, la présence d'aluminium en coordinence IV, V et VI a été détectée dans le verre parent. Pour ce système, il est remarquable que la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium puisse avoir lieu au-dessous de sa température de transition vitreuse. Ce phénomène rarement rapporté pourrait être expliqué par la tendance élevée du verre à cristalliser et par la capacité de Si^{4+} à s'incorporer dans les cristaux de YAG comme cette étude le démontre. L'avancement de la cristallisation par recuit du verre au-dessous de T_g a été suivi ainsi que l'absorbance et la diffusion de l'irradiation IR par les vitrocéramiques en se basant sur le modèle de Rayleigh-Guns-Debye. Cette étude a révélé l'influence de la différence de l'indice de réfraction entre le verre et les cristaux sur la diffusion de la lumière. Les images MET et MEB de ces vitrocéramiques montrent des cristaux de YAG de tailles comprises entre 500 nm et 1300 nm.

La cristallisation d'une autre famille de verres de terres rares a été étudiée. Il s'agit de verres d'aluminate de lanthane et de borate de lanthane. Dans les deux cas, une cristallisation démarrante à partir de la surface a été observée et étudiée. La cristallisation des phases LaAlO_3 et LaBO_3 dans ces verres a été suivie par DRX (Haute Température). L'ajout de SiO_2 à la composition La_2O_3 - Al_2O_3 a été nécessaire pour élaborer un verre avec un four classique.

Une étude de cristallisation poussée a été également menée sur de nouveaux verres d'aluminates d'alcalinoterreux. Cette étude a compris une caractérisation des vitrocéramiques formées ainsi que la résolution de la structure de deux nouveaux

polymorphes de $BaAl_4O_7$ formés par cristallisation des verres en se servant de la diffraction électronique, neutronique et synchrotron. Une étude par RMN de l'évolution de l'environnement de l'oxygène durant le recuit a été réalisée et a permis de mettre en évidence la présence des entités d'oxygène tri-coordinées dans les verres d'aluminate de baryum.

Ce travail nous a finalement permis d'élaborer plusieurs vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes, ce qui constitue un résultat exceptionnel. La luminescence de ces vitrocéramiques a été caractérisée et les raisons de leur transparence sont discutées à la lumière de leurs microstructures.

Mots clés : verres d'aluminosilicates, vitrocéramiques, cristallisation, études structurales, DRX, RMN, MEB, transparence, luminescence.
--

**Laboratoire CEMHTI-Site Haute température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071, Orléans**

Transparent aluminate glass-ceramics : Crystallization mechanisms and structural study

This thesis concerns the crystallization and the structural study of different aluminosilicate glasses. This study has led to several completely crystallized and transparent glass-ceramics, which is an original result for this type of material that usually loses transparency during crystallization. These innovative materials were the subject of a patent entitled "Transparent ceramics" (French deposit number: N° 1161025 and international extension number : PCT N° EP2012/074171) and different articles (cf. page 162).

Numerous glasses in the systems rare earth oxides, alkaline earth oxides- Al_2O_3 - SiO_2 were prepared by an aerodynamic levitator coupled to a laser heating system and studied.

The study of the YAG crystallization from the yttrium aluminosilicate glasses was achieved mainly by double-resonance $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ NMR spectroscopy and by (lab and synchrotron) X-ray diffraction. This study showed that the silicon ions that are initially present in the glassy matrix are incorporated during crystallization in the formed YAG crystals on the 4-fold coordination Al site. The structural consequences of this incorporation were studied. In particular, the reduction of the YAG cubic lattice and the bonds of the tetrahedral sites have been evidenced. Upon post synthesis annealing, the glass was observed to exhibit crystallization below the glass transition temperature. This unusual behaviour was examined using XRD and infrared spectroscopy to follow crystallinity and optical absorbance as a function of annealing treatment. This rarely reported phenomenon could be explained by the high tendency of our glass to crystallize compared to glasses elaborated by classical furnaces and by the ability of Si^{4+} to be accommodated into the YAG crystal structure as we have demonstrated. This study also revealed the influence of the refractive index difference between the glass and the crystals on the scattering of light. TEM and SEM images show that the YAG crystals sizes range between 500 nm and 1300 nm.

Furthermore, the crystallization of a family of lanthanum aluminate and lanthanum borate glasses was studied. In both cases, the crystallization started from the surface. The formation of LaAlO_3 LaBO_3 phases in these glasses was followed by XRD (High Temperature). The addition of SiO_2 to the Al_2O_3 - La_2O_3 composition was found necessary for the vitrification with a conventional oven.

Finally, a crystallization study was also conducted on new alkaline-earth aluminate glasses. This study included a characterization of the parent glasses with the formed glass-ceramics and the structure resolution of two new polymorphs of BaAl_4O_7 formed by crystallization, using electron neutron and synchrotron diffraction. An NMR study of the environment evolution of the oxygen during annealing was performed. This allowed to evidence the presence of tri-coordinated oxygen entities in the parent glasses. This work has finally allowed us to develop fully crystallized and transparent glass-ceramics, which is an

exceptional result. The luminescence of these glass-ceramics was characterized and the reasons for their transparency were discussed in light of their microstructures.

Keywords : aluminosilicate glasses, glass-ceramics, crystallization, structural study, XRD, NMR, SEM, transparency, luminescence.

**Laboratoire CEMHTI-Site Haute température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071, Orléans**

Introduction générale

Cette thèse avait pour objectif initial l'étude du processus de cristallisation de verres d'aluminates et l'élaboration de vitrocéramiques transparentes dans le visible. L'intérêt de choisir les verres d'aluminates réside dans le fait qu'ils cristallisent facilement par recuit souvent en formant des phases de structure cubique (YAG, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, LaAlO_3 , $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) type spinelle ou grenat [1]. Ces systèmes cubiques sont isotropes optiquement, ce qui favorise la formation de vitrocéramiques transparentes [2]. De plus, de nombreuses phases cristallines d'aluminates présentent des propriétés luminescentes importantes lorsqu'elles sont dopées. Nous pouvons citer comme exemple la phase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (connue sous le nom de YAG) qui est utilisée en tant que milieu amplificateur pour les lasers (YAG:Nd³⁺) [3] et dans les diodes électroluminescentes (YAG:Ce³⁺) [4-5], la phase SrAl_2O_4 qui est connue comme étant un des meilleurs phosphorescents et les autres phases d'aluminates d'alcalino-terreux qui sont également intéressantes pour leurs propriétés fluorescentes et phosphorescentes [6-9].

L'autre raison qui explique le choix des verres d'aluminates, c'est qu'il existe relativement peu d'études sur la cristallisation de ces compositions [10-11]. La grande majorité des travaux a porté sur des verres silicatés ou aluminosilicatés (avec un pourcentage élevé en silice), leur synthèse étant relativement facile dans un four classique, ce qui n'est pas le cas pour les aluminates. Pour élaborer ceux-ci, nous nous sommes servis d'un lévitateur aérodynamique [12-14], un excellent outil de vitrification, parfaitement adapté aux oxydes réfractaires (Y_2O_3 , SrO, BaO, La_2O_3 , Al_2O_3) : température de fusion élevée (jusqu'à 3000°C) grâce à un chauffage laser et vitesse de trempe importante (500 K/sec, en moyenne). Nous avons pu ainsi vitrifier de nouvelles compositions de verre puis obtenir de nouvelles phases cristallines par recuit en étudiant leur processus de cristallisation.

Etudier la cristallisation d'un système vitreux est l'étape nécessaire pour en comprendre les mécanismes et les effets sur les propriétés, de manière à pouvoir ensuite contrôler les caractéristiques et les propriétés (optiques, mécaniques, électriques, etc...) des vitrocéramiques correspondantes. Les propriétés recherchées et étudiées dans ce travail sont la transparence et la luminescence. L'intérêt des vitrocéramiques transparentes réside dans la facilité et le faible coût de leur élaboration, ce qui en fait de bons candidats pour remplacer dans certaines applications les nano-céramiques, voire les monocristaux qui sont beaucoup plus coûteux à produire. .

Dans ce travail, nous avons élaboré plusieurs compositions de verres dans les systèmes oxydes de terres rares/ Al_2O_3 et oxydes d'alcalino-terreux / Al_2O_3 . Les phases formées par cristallisation sont $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), LaAlO_3 , LaBO_3 , BaAl_4O_7 , SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. La caractérisation des verres et des vitrocéramiques ainsi que l'étude de la cristallisation ont été réalisées par différentes techniques : diffraction des rayons X (laboratoire et synchrotron), spectroscopie RMN (^{27}Al , ^{29}Si , ^{17}O), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge, spectrofluorométrie, méthodes d'analyses thermiques (calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermique différentielle (ATD)). Cette étude nous a finalement permis d'élaborer plusieurs vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes (Figure a), ce qui constitue un résultat exceptionnel pour ce type de matériaux : à notre connaissance, c'est la première fois que des vitrocéramiques transparentes et complètement cristallisées (avec des grains micrométriques) sont élaborées. Généralement, le taux de cristallinité des vitrocéramiques transparentes rapportées en littérature est compris entre 5-70% [15-21]. Pour des taux de cristallinité plus élevés, ces vitrocéramiques perdent leur transparence.

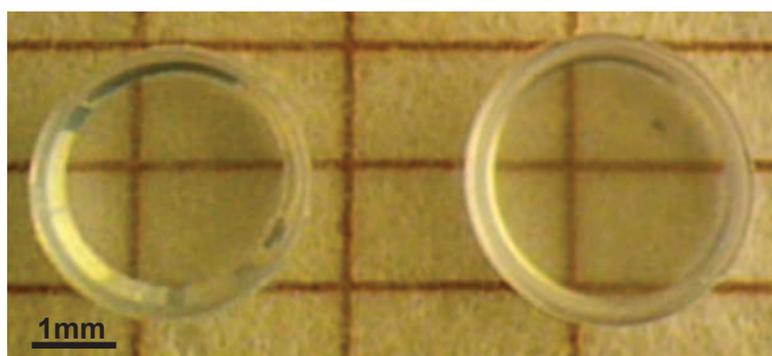


Figure a. Deux vitrocéramiques de BaAl_4O_7 transparentes et complètement cristallisées.

Une fois dopées par un ion de terre rare, ces vitrocéramiques deviennent fortement luminescentes (Figure b).

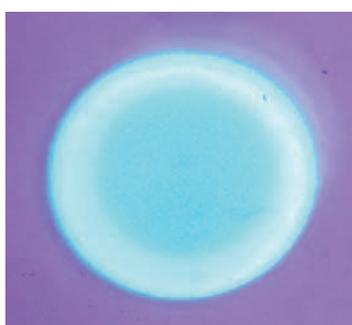


Figure b. Vitrocéramique de BaAl_4O_7 dopée europium complètement cristallisée, sous UV.

L'étude de la cristallisation des verres d'aluminates d'yttrium et des vitrocéramiques du YAG a donné lieu à un article publié au Journal of Physical Chemistry C [22]. Les verres et les (vitro)céramiques de $BaAl_4O_7$, $SrAl_2O_4$ et $Sr_3Al_2O_6$ font l'objet d'une demande de brevet avant d'être publiés.

Le manuscrit est constitué de cinq chapitres.

Chapitre I : Ce chapitre présente les vitrocéramiques et leurs propriétés, l'état de l'art sur les compositions et les aspects étudiés, enfin notre apport par rapport à cet état de l'art.

Chapitre II : Diverses techniques ont été utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux vitreux et cristallins. Dans ce chapitre, nous présentons les principes de ces techniques et leurs apports à notre étude.

Chapitre III : La première partie de ce chapitre est consacrée à la cristallisation des verres d'aluminates d'yttrium. Plusieurs aspects ont été étudiés.

- ♦ Détermination du domaine de vitrification du système $3Y_2O_3-5Al_2O_3-SiO_2$ (par lévitation aérodynamique et au moyen d'un four classique)
- ♦ Analyse thermique du verre d'aluminate d'yttrium par DSC et ATD
- ♦ Etude de l'effet de différents oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , WO_3) sur la nucléation
- ♦ Suivi par DRX de l'avancement de la cristallisation du verre par recuit au-dessous de sa température de transition vitreuse
- ♦ Mesure de l'absorbance et calcul de la diffusion de l'irradiation IR par les vitrocéramiques
- ♦ Etude de la structure locale du verre et des cristaux de YAG par RMN (^{27}Al , ^{29}Si)
- ♦ Détection de l'insertion des ions Si^{4+} dans les cristaux de YAG et détermination du site d'insertion
- ♦ Etude de l'effet de l'incorporation de Si^{4+} sur la structure cristalline du YAG (paramètre de maille et distances des liaisons) par diffraction des rayons X (laboratoire et synchrotron)

A partir des résultats obtenus, une hypothèse est proposée pour expliquer la cristallisation au-dessous de T_g dans le cas du verre d'aluminate d'yttrium.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la cristallisation des verres binaires de lanthanide (Ln), notamment des verres d'aluminate de lanthane et de borate de lanthane.

Les points traités sont les suivants.

- ♦ Recherche des compositions vitrifiables par lévitation aérodynamique dans les systèmes $50\%Ln_2O_3-50\%Al_2O_3$ et $50\%Ln_2O_3-50\%B_2O_3$.

- ♦ Etude par DRX (Haute Température) et DSC de la cristallisation des verres d'aluminate et de borate de lanthane.
- ♦ Etude de l'effet d'ajout d'agents de nucléation (ZrO_2 , TiO_2) sur la cristallisation en volume du verre.

Chapitre IV : Dans ce chapitre, nous présentons notre étude de la cristallisation des verres d'aluminates d'alcalino-terreux. Cette étude a conduit à l'élaboration de vitrocéramiques transparentes dans le visible et complètement cristallisées que nous allons d'ailleurs considérer comme des céramiques puisqu'elles sont complètement cristallisées. Le terme vitrocéramique sera donc réservé, dans cette partie et le chapitre suivant, aux matériaux biphasés contenant du verre et des cristaux. L'étude effectuée a porté sur les verres parents, les céramiques obtenues et la cristallisation.

- ♦ Détermination du domaine de vitrification dans les systèmes $BaO-Al_2O_3$ et $SrO-Al_2O_3$ par lévitation aérodynamique.
- ♦ Analyses thermiques par ATD et DSC
- ♦ Etude du comportement du verre d'aluminate de baryum à haute température par DRX (HT)
- ♦ Processus d'élaboration des céramiques transparentes à partir des verres d'aluminates de baryum
- ♦ Mesure de la transparence des céramiques d'aluminates de baryum en fonction de la composition et de la longueur d'onde
- ♦ Mesure des indices de réfraction et des densités du verre et des céramiques d'aluminates de baryum
- ♦ Discussion sur la transparence des vitrocéramiques et céramiques d'aluminates de baryum
- ♦ Elaboration et caractérisation des céramiques quasi monocristallines transparentes de $SrAl_2O_4$
- ♦ Elaboration et caractérisation des céramiques transparentes de $Sr_3Al_2O_6$

Chapitre V : Ce chapitre traite les aspects suivants

- ♦ Résolution structurale des deux polymorphes de $BaAl_4O_7$ formés par cristallisation des verres d'aluminates de baryum.
- ♦ Etude RMN de l'environnement de ^{27}Al et de ^{17}O dans les verres d'aluminates de baryum et les céramiques de $BaAl_4O_7$.

♦Etude de la luminescence : détermination des spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des céramiques de BaAl_4O_7 dopées, quantification de la luminescence et étude de la durée de vie de l'état excité

Conclusion générale et perspectives

Dans cette partie finale, un résumé des principaux résultats est présenté suivi d'une discussion globale de ces résultats et des perspectives.

■ Références :

1. Shackelford, J.F., Doremus, R.H., *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*, p. 49,, ed. Springer, 2008.
2. Beall, G.H., Duke, D.A., *Transparent glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 1969. **4**(4): p. 340-352.
3. Koechner, W., Bass, M., *Solid state lasers*, ed. Springer-Verlag. 2003.
4. Fujita, S., Sakamoto, A., Tanabe, S., *Luminescence Characteristics of YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2008. **14**(5): p. 1387-1391.
5. Tanabe, S., et al., *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II) : Luminescence characteristics*. 2005. **5941**
6. Tang, Z., et al., *Luminescent properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy material prepared by the gel method*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(12): p. 2129-2132.
7. Qiang, R.F., et al., *Red emission in B³⁺ and Li⁺ doped SrAl₂O₄:Eu³⁺ phosphor under UV excitation*. Journal of Luminescence, 2009. **129**(8): p. 826-828.
8. Zhang, P., et al., *The new red luminescent Sr₃Al₂O₆:Eu²⁺ phosphor powders synthesized via sol-gel route by microwave-assisted*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **456**(1-2): p. 216-219.
9. Lou, Z., et al., *Luminescence studies of BaAl₂O₄ films doped with Tm, Tb, and Eu*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35**(21): p. 2841.
10. Marquis, P.M., *The Crystallization Of Calcium Aluminate Glasses*. Journal of Microscopy-Oxford, 1981. **124**(Dec): p. 257-264.
11. Johnson, B.R., Kriven, W.M., *Crystallization kinetics of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(6): p. 1795-1805.
12. Weber, J.K.R., *The Containerless Synthesis of Glass*. International Journal of Applied Glass Science, 2010. **1**(3): p. 248-256.
13. Pack, A., et al., *Description of an aerodynamic levitation apparatus with applications in Earth sciences*. Geochemical Transactions, 2010. **11**(1): p. 4.
14. Winborne, D., et al., *Aerodynamic levitation technique for containerless high temperature studies on liquid and solid samples*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1976. **7**(4): p. 711-713.
15. Berthier, T., Fokin, V.M., Zanotto, E.D., *New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(15-16): p. 1721-1730.
16. Pannhorst, W., *Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics*. 2004, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology.
17. Dejneka, M.J., *The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics*. 1998, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 227.

18. Morimoto et al., *Optical properties of Cr[3+] ion in lithium metasilicate $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ transparent glass-ceramics*. Vol. 354. 2008, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 5.
19. Borrelli, N.F., Smith, D.W., *Quantum confinement of PbS microcrystals in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **180**(1): p. 25-31.
20. Löser, C., Rüssel, C., *The crystallization of indium containing semiconductive phases from a soda–lime–aluminosilicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **282**(2-3): p. 228-235.
21. Pinckney, L.R., *Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals*. Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2006. **47**(2): p. 127-130.
22. Alahraché, S., Deschamps, M., Lambert, J., Suchomel, M., De Sousa Meneses, D., Matzen, G., Massiot, D., Véron, E., Allix, M., *Crystallization of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Rich Glasses: Synthesis of YAG Glass-Ceramics*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(42): p.20499-20506.

Chapitre I

Les vitrocéramiques : présentation générale, nos travaux et l'état de l'art

Les vitrocéramiques sont des solides polycristallins constitués d'une matrice vitreuse contenant des cristaux dont la taille est très variable (5 nm – 200 µm). Le développement de ces matériaux est relativement récent. La première vitrocéramique a été élaborée accidentellement, en 1954, par Stanley Donald Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works. Lors d'un traitement thermique d'une plaque de verre de disilicate de lithium contenant des particules d'argent, le régulateur du four est tombé en panne et l'échantillon est resté à une température de 900°C au lieu de 700°C. A sa grande surprise le verre est devenu complètement opaque sans montrer de signe de ramollissement [1]. Depuis, de nombreuses études ont été effectuées, mettant en évidence les propriétés exceptionnelles de cette nouvelle famille de matériaux. L'évolution du nombre de publications sur ce sujet ces dernières années témoigne d'un sujet en plein développement (Figure I. 1) et promis à un brillant avenir [2].

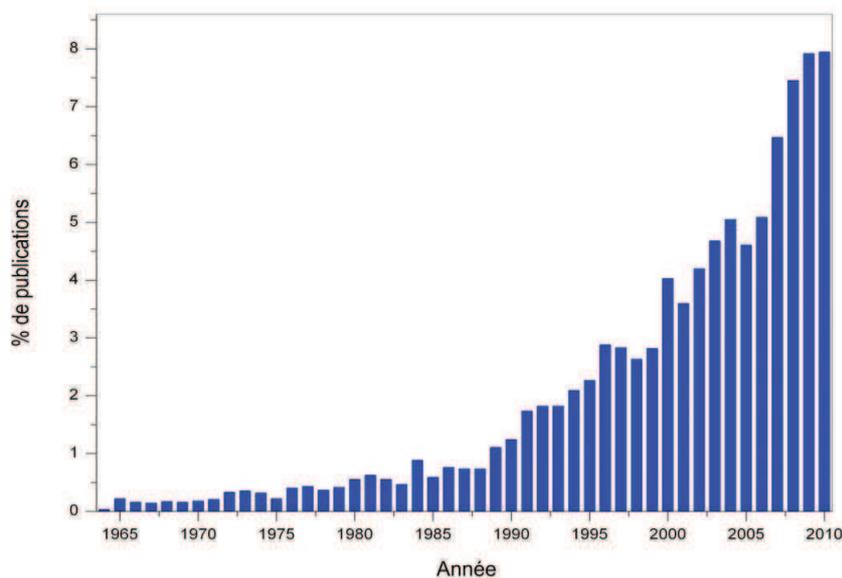


Figure I. 1 Evolution du pourcentage des publications annuelles sur les vitrocéramiques (calculé par rapport au nombre total de publications sur les vitrocéramiques) en fonction du temps, d'après Web of Knowledge [3]

Le principal intérêt des vitrocéramiques réside dans l'association des avantages du verre (procédés d'élaboration et de formage de type verrier, absence de porosité...) avec ceux des céramiques (propriétés des matériaux cristallisés supérieures à celles du verre) et dans leurs diverses propriétés.

Propriétés thermiques

Les vitrocéramiques basées sur le système LAS (aluminosilicates de lithium) dont la phase majoritaire est le β -quartz présentent une excellente résistance aux chocs thermiques du fait de leur coefficient de dilatation nul ou très proche de zéro [4-5]. Cette propriété ainsi que leur transparence en font le matériau idéal pour les plaques de cuisson, les vitres pare-feu et les miroirs de télescope [6].

Propriétés électriques

Certaines vitrocéramiques isolantes électriquement comme les vitrocéramiques de disilicate de lithium (Corning) sont utilisées dans les disques durs [1-2]. D'autres vitrocéramiques dans le système $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sont conductrices et peuvent être utilisées comme électrolytes solides dans les batteries au lithium [2].

Résistance mécanique

Les verres sont des matériaux fragiles alors que les vitrocéramiques ont de meilleures propriétés mécaniques dues aux cristaux qu'elles contiennent. Comme exemple, citons les vitrocéramiques de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ élaborées à partir des verres de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$ et qui sont utilisées comme prothèses osseuses et pour les reconstructions dentaires : biocompatibilité et bonnes propriétés mécaniques [7-8].

Propriétés luminescentes

Les vitrocéramiques de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) émettent dans le jaune lorsqu'elles sont dopées par les ions Ce^{3+} et irradiées par une lumière bleue. Cette propriété de luminescence en fait de bons candidats pour les diodes électroluminescentes blanches [9-10]. Un autre type de vitrocéramiques luminescentes sont les vitrocéramiques de mullite dopées d'ions chrome, utilisées comme concentrateur solaire [1].

Transparence dans le visible

C'est la propriété que nous avons cherchée à obtenir pour les vitrocéramiques élaborées dans le cadre de ce travail. Selon la taille de leurs cristaux, les vitrocéramiques peuvent être divisées en deux groupes.

1- Les vitrocéramiques contenant des cristaux plus petits que les longueurs d'onde du visible. Dans ce cas, la théorie de la diffusion Rayleigh peut être utilisée pour expliquer la diffusion de la lumière.

C'est le cas par exemple des vitrocéramiques transparentes de YLiF_4 (8nm) [11], de ZnO (5-20nm) [12] et de CaF_2 (65nm) [13]. Cette théorie est exprimée par la relation [14] :

$$I \propto I_0 \frac{r^6}{\lambda^4} \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2$$

Avec I l'intensité du faisceau de la lumière diffusée, I_0 l'intensité du faisceau incident, r le rayon des cristallites et M le rapport entre l'indice de réfraction du cristal et celui de son environnement.

Selon cette relation, pour avoir une vitrocéramique transparente, il faut que la taille des cristallites (r) soit bien inférieure à la longueur d'onde (λ) de la lumière incidente et/ou le rapport d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux (M) soit faible. En se basant sur la relation précédente, nous pouvons considérer que pour obtenir la transparence, le diamètre des cristallites des vitrocéramiques doit être inférieur à un dixième de la longueur d'onde minimale du spectre (<40nm pour la transparence dans le visible) si la différence des indices de réfraction entre les cristaux et le verre est inférieure à 0.3 [15].

2- Les vitrocéramiques contenant des cristaux de taille égale ou supérieure aux longueurs d'onde du visible. Dans ce cas, la théorie Rayleigh n'est pas applicable et c'est la théorie de Mie qui permet de décrire la diffusion [16-17]. Comme dans le cas précédent, les facteurs influençant la transparence sont la taille des cristaux et le rapport des indices de réfraction du verre et des cristaux [18]. En général ce type de vitrocéramiques n'est pas transparent dans le visible puisque la taille des cristaux est égale ou supérieure aux longueurs d'onde de la lumière. Cependant, quelques rares vitrocéramiques transparentes de ce type sont rapportées dans la littérature comme par exemple les vitrocéramiques de $\text{Na}_{4+2x}\text{-Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (5-7 μm) [18]. La transparence dans ce cas est expliquée par la faible différence entre l'indice de réfraction du verre et celui des cristaux et par la basse biréfringence de ces derniers.

Il faut noter qu'il existe également des vitrocéramiques transparentes dans d'autres domaines spectraux, notamment dans l'infrarouge avec des applications intéressantes dans le domaine des systèmes à vision nocturne [19-20].

Une comparaison entre les monocristaux, les verres et les vitrocéramiques transparentes (Tableau I. 1) montre que ces dernières présentent les nombreux avantages des monocristaux et des verres, sans en avoir les inconvénients.

Tableau. I. 1 Comparaison entre les propriétés des monocristaux, des verres et des vitrocéramiques («+» représente un avantage et «-» un inconvénient).

	Monocristaux	Verres	Vitrocéramiques
Facilité de la synthèse	--	++	++
Coût de la synthèse	--	++	+
Taille et mise en forme des matériaux	--	++	++
Taux et homogénéité de dopage	--	++	++
Propriétés optiques	++	--	de + à +++

En particulier, les vitrocéramiques transparentes sont caractérisées par une synthèse relativement aisée comparée aux monocristaux, qui est basée essentiellement sur des procédés verriers et qui permet la réalisation de vitrocéramiques à un coût peu élevé comparé à celui d'un monocristal.

Le but de notre travail était d'étudier les mécanismes de cristallisation dans une famille de verres (aluminates essentiellement) et leurs conséquences sur la structure et la transparence. Nous avons pu valoriser cette étude en développant des vitrocéramiques transparentes. Nous avons principalement élaboré des verres et vitrocéramiques d'aluminates d'yttrium, de lanthane et d'alcalino-terreux. En fonction des spécificités de chacun de ces systèmes, une étude sur la cristallisation a été menée. Nous pouvons ainsi proposer soit des résultats complémentaires aux travaux déjà publiés (cas du YAG), soit des résultats totalement originaux sur des systèmes jamais étudiés jusqu'à ce jour (cas des aluminates de baryum). L'élaboration des verres a été réalisée au moyen d'un lévitateur aérodynamique équipé de deux lasers [21-24]. Cette technique de vitrification permet à la fois une température de fusion élevée ($T_{\max} \approx 3000^{\circ}\text{C}$) et une grande vitesse de trempe (500 K/s, en moyenne). C'est donc une méthode d'élaboration parfaitement adaptée pour les verres d'aluminates difficiles à vitrifier comme c'est le cas de nos verres, des verres d'aluminates de calcium [25-27] et des verres d'aluminates de terres rares [28-29]. En ce qui suit, une présentation de nos études et de celles déjà réalisées sur les systèmes étudiés dans ce travail.

I.1. Système d'aluminate d'yttrium

Le verre parent élaboré et étudié dans ce travail est un verre riche en aluminate d'yttrium avec $Y/Al = 0.6$ ce qui correspond à la stœchiométrie du YAG. Comme cette composition cristallise partiellement malgré la vitesse de trempe élevée, un petit pourcentage de SiO_2 , de l'ordre de 4% massique, a été ajouté au mélange initial $Y_2O_3-Al_2O_3$ ($Y/Al = 0.6$). Des verres d'aluminates d'yttrium ont été élaborés dans la gamme $0.24 \leq Y/Al \leq 0.72$ par lévitation aérodynamique ou dans un four à filaments d'iridium [30-33]. D'autres verres d'aluminates d'yttrium ont été élaborés dans un four de trempe classique ($T_{max} = 1750^\circ C$) en ajoutant une quantité importante de SiO_2 (24% massique) [34], également de SiO_2 combiné à CaO [35], afin de faciliter la vitrification et d'obtenir un verre. Les aluminates d'yttrium fondus ainsi que les verres correspondants ont été le sujet de nombreuses études sur l'existence d'un polymorphisme [31, 36-40]. En effet, dans ces systèmes, deux phases de même composition mais de structure et densité différentes peuvent coexister. Ce phénomène est appelé polymorphisme. Les premiers à rapporter ce phénomène dans les verres d'aluminate d'yttrium sont Aasland et McMillan [41] pour des compositions dans la gamme $0.32 \leq Y/Al \leq 0.47$, et une élaboration dans un four à filaments d'iridium. Pour chacun des verres élaborés dans cette gamme, des inclusions amorphes de plusieurs micromètres ont été détectées dans la matrice vitreuse par imagerie BSE (back-scattered electron) en microscopie électronique. Par Microsonde de Castaing, ces auteurs ont vérifié que les inclusions et la matrice avaient la même composition et par Micro-Raman, ils ont démontré la différence structurale entre les deux phases. Dans les verres d'aluminates d'yttrium élaborés par lévitation aérodynamique le polymorphisme a aussi été détecté [31, 36]. Par contre, le polymorphisme dans le mélange fondu d'aluminate d'yttrium est un sujet controversé [38, 42]: des études montrent son existence [40, 43], une autre semble indiquer son absence [37].

La phase $Y_3Al_5O_{12}$ que nous formons par cristallisation de notre verre d'aluminate d'yttrium, existe sous forme de monocristaux, de vitrocéramiques, de poudres phosphorescentes et de céramiques. De nombreuses études [44-52] ont été effectuées sur ces systèmes vu l'importance de leurs propriétés de luminescence. Par exemple, les monocristaux de YAG : Nd^{3+} sont connus et utilisés largement comme milieu amplificateur pour les lasers [53]. Les vitrocéramiques de YAG sont de très bons candidats pour les diodes électroluminescentes blanches en raison de leur stabilité thermique et de leur luminescence dans le jaune lorsqu'elles sont dopées par Ce^{3+} et irradiées dans le bleu. La coloration blanche résulte en effet de la combinaison du spectre bleu et du large spectre jaune [9, 45] (Figure I. 2 a et b).

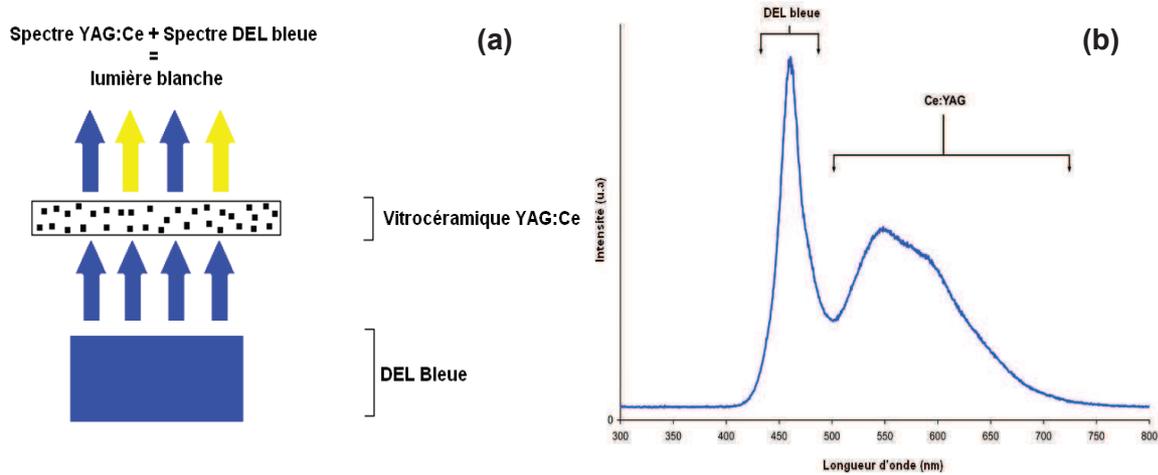


Figure I. 2 Principe de la diode électroluminescente blanche (a) et spectres d'émission de la diode bleue et du YAG dopé Ce^{3+} (b)

Des études antérieures ont été réalisées sur les vitrocéramiques de YAG : Tanabe et al. ont étudié la luminescence des vitrocéramiques de YAG dopées cérium, gadolinium et erbium [9, 35]. Tarafder et al. ont étudié la formation, la taille, la morphologie et la photoluminescence des cristaux de YAG dopés Eu^{3+} [54]. Le verre parent de leur étude ($\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) est de composition différente du nôtre. Johnson et al. ont déterminé l'énergie d'activation et le coefficient d'Avrami pour un verre d'aluminate d'yttrium ($\text{Y}/\text{Al}=0.6$) partiellement cristallisé [55].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à d'autres aspects : nous avons étudié par RMN les environnements du silicium et de l'aluminium dans le verre parent et nous avons suivi leur évolution durant la cristallisation. Nous avons ainsi montré que les ions silicium de la matrice sont incorporés dans les cristaux de YAG formés lors du recuit. La présence de Si^{4+} dans les monocristaux du YAG [56] et dans les cristaux du YAG élaborés par voie solide [57] a été déjà rapportée. Par contre, il n'existe aucun article sur la présence d'ions Si^{4+} dans des cristaux de YAG formés dans un verre contenant du silicium. Il faut noter que la présence de Si^{4+} dans la structure du YAG a des conséquences sur sa luminescence lorsqu'il est dopé par un ion de terre rare [56]. Nous avons également mis en évidence une cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium au-dessous de sa température de transition vitreuse. Ce phénomène est rarement observé dans le cas des verres d'oxydes. A notre connaissance, l'unique cas semblable est le cas d'un verre de phosphate de calcium étudié par Yoshihiro Abe [58]. Pour les verres métalliques, la cristallisation au-dessous de T_g est plus commune vue la faiblesse des liaisons dans ce type de verre [59-60]. D'autres aspects de la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium ont été étudiés.

Nous avons suivi par DRX l'avancement de la cristallisation par recuit du verre au-dessous de T_g . Nous avons également mesuré l'absorbance et calculé la diffusion de l'irradiation IR par les vitrocéramiques, sur la base du modèle de Rayleigh-Guns-Debye [61-62]. Enfin, une étude de

l'effet de l'incorporation de Si^{4+} sur la structure cristalline du YAG (paramètre de maille et distances des liaisons) a été réalisée par diffraction des rayons X (laboratoire et synchrotron) et par affinement Rietveld. Cette étude a fait l'objet d'un article que nous avons publié dans le Journal of Physical Chemistry C [63].

I.2. Système d'aluminoborates de lanthanides

Nous avons également étudié les phénomènes de vitrification et de cristallisation dans les systèmes d'aluminoborates de lanthanides. Diverses compositions dans ce système ont déjà été vitrifiées et rapportées dans la littérature. Citons en particulier la synthèse des verres de compositions $3\text{La}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ [64], $\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ [65], $3\text{Er}_2\text{O}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3$ [29] et les verres dans les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [66], $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [66] et $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ [67]. Dans le cadre de notre travail, nous avons élaboré des verres de compositions $\text{La}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$ par fusion/trempe rapide dans un lévitateur aérodynamique équipé de deux lasers CO_2 . Nous avons ensuite étudié la cristallisation de ces verres par DRX (HT) et DSC et testé l'influence des agents de nucléation sur cette cristallisation. Il existe dans la littérature quelques études sur ces systèmes [67] mais d'autres aspects de la cristallisation y sont traités (détermination de l'énergie d'activation de la cristallisation et de l'exposant d'Avrami).

I.3. Système d'aluminates d'alcalino-terreux

Concernant le système d'aluminates d'alcalino-terreux, notre étude porte essentiellement sur l'élaboration de vitrocéramiques complètement cristallisées (céramiques) et transparentes de BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, à partir de verres de compositions nouvelles ainsi que sur l'élaboration d'un matériau transparent et cristallisé de SrAl_2O_4 par trempe rapide d'un mélange fondu de $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$. Ce matériau peut être constitué d'un ou de quelques gros cristaux. Nous le considérons dans cette étude comme un quasi monocristal ou une céramique.

La grande originalité des vitrocéramiques (BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) élaborées est leur transparence malgré une complète cristallisation et la taille micrométrique de leurs cristaux (notamment des cristaux de BaAl_4O_7). Généralement, dans les vitrocéramiques transparentes rapportées dans la littérature la fraction volumique des cristaux est inférieure à 70% et leur taille doit être nanométrique (<100nm) [68-73].

Concernant les quasi monocristaux de SrAl_2O_4 , nous les avons élaborés comme déjà mentionné par trempe rapide du mélange fondu $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$, dans un lévitateur aérodynamique. Généralement, le matériau obtenu dans ces conditions après trempe est soit un verre [29, 74], soit un solide polycristallin opaque [75-76]. C'est la première fois que l'obtention d'un quasi monocristal

transparent élaboré dans ces conditions est rapportée. Classiquement, les monocristaux sont élaborés par la méthode de Chokral'sky [77-79], les monocristaux de SrAl_2O_4 sont élaborés par la technique de la zone fondue (LHPG : Laser Heated Pedestal Growth) [80-82].

Le niveau élevé de transparence de nos vitrocéramiques d'aluminates ainsi que leurs propriétés de luminescence sont à l'origine d'un dépôt de brevet en cours. Notre recherche bibliographique a porté sur les aluminates de baryum et de strontium brevetés ou rapportés dans des articles. Nous avons notamment cherché quels étaient les matériaux (verres, vitrocéramiques, céramiques, monocristaux, poudres luminescentes) transparents dans cette grande famille d'aluminates et nous avons comparé leurs avantages et inconvénients à ceux de nos matériaux. Des verres d'aluminates de calcium ont été élaborés avec un four de trempe classique [83-84] et par lévitation aérodynamique [27, 85] dans la gamme $50\% < \% \text{ molaire CaO} < 70\%$. Des vitrocéramiques à base d'aluminate de calcium ont déjà été brevetées par Corning [83]. Parallèlement, pour le système aluminate de magnésium, des céramiques de MgAl_2O_4 transparentes ont également été brevetées [86]. Concernant les aluminates des deux autres alcalino-terreux, Sr et Ba, sur lesquels porte notre étude, nous avons trouvé quelques brevets et articles, mais rien sur des céramiques transparentes.

I.3.a. Système d'aluminates de baryum

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de verres appartenant au binaire d'aluminates de baryum proches ni de nos compositions ni des céramiques d'aluminates de baryum transparentes. Concernant les vitrocéramiques, celles qui sont rapportées contiennent des cristaux d'aluminosilicate de baryum ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et ne sont transparentes une fois cristallisées complètement. Citons deux exemples représentatifs : " Glass-ceramic containing a stabilized hexacelsian crystal structure " [87] et " Baryum aluminosilicate glass-ceramics " [88]. Dans les deux cas, les compositions des verres de départ sont très différentes des nôtres et contiennent un pourcentage élevé de silice (33-50% massique de SiO_2). A ce jour, aucune poudre luminescente d'aluminate de baryum ayant la même composition que nos céramiques (BaAl_4O_7) n'a été préparée à notre connaissance. Les poudres d'aluminate de baryum phosphorescentes qui sont rapportées sont principalement des phases de BaAl_2O_4 dopées par différents ions de terres rares [89-90] ou bien des phases d'aluminates de baryum et de magnésium dopés europium [91-93]. Il existe également des monocristaux de BaAl_2O_4 [94], mais pas de BaAl_4O_7 (jamais rapporté).

I.3.b. Système d'aluminates de strontium

Comme dans le cas des verres d'aluminates de baryum, les compositions de nos verres d'aluminates de strontium sont bien distinctes de celles rapportées dans la littérature. En effet, les verres d'aluminates de strontium déjà élaborés contiennent un pourcentage élevé de silice (30-75 % massique de SiO_2) [95-97]. Concernant les céramiques, nous n'avons trouvé aucun brevet ou article sur des céramiques d'aluminate de strontium transparentes. Les travaux publiés portent sur l'élaboration d'un verre (ou d'un polymère) auquel des cristaux de SrAl_2O_4 ont été incorporés [98-100]. Les aluminates de strontium (SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) existent sous forme de monocristaux [80, 101]. Nos céramiques transparentes de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ étant beaucoup moins chères à élaborer, elles pourraient remplacer les monocristaux de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ pour certaines applications. Le monocristal de SrAl_2O_4 rapporté dans la littérature est élaboré selon la méthode de la zone flottante (LHPG) [80]. Concernant les poudres luminescentes d'aluminate de strontium, celles qui sont connues sont des poudres de SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ dopées par des ions de terres rares [102-103]. Certaines de ces poudres sont commercialisées notamment la phase SrAl_2O_4 [104] qui est connue comme étant l'un des meilleurs phosphorescents (une fois dopée) (durée d'émission de 16h après une courte excitation) [105-106]. Les composites utilisés habituellement (poudres dans résines, verres etc...) pourraient être remplacés avantageusement par des éléments massifs de nos matériaux cristallisés. Ceux-ci contiennent en effet 100 % de phase active optiquement, contre quelques pourcents dans les composites.

I.4. Notre approche expérimentale

Pour élaborer nos matériaux d'aluminates d'alcalino-terreux, une étude de la cristallisation ainsi que de la structure et de la luminescence des verres et des céramiques a été réalisée. Dans la littérature, plusieurs études sur des phases proches de BaAl_4O_7 ont été rapportées : les phases BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_4O_7 et SrAl_4O_7 ont été synthétisées [107-110] et leur luminescence a été étudiée comme il s'agit de phases à propriétés luminescentes intéressantes [110-112]. Par contre, la phase BaAl_4O_7 n'a jamais été synthétisée avant et ses caractéristiques (structure, luminescence, stabilité) n'ont donc jamais été déterminées avant ce travail. Nous avons synthétisé et isolé deux polymorphes orthorhombiques de BaAl_4O_7 ($\text{Pm}2_1\text{b}$ et $\text{Pm}2_1\text{n}$) par cristallisation du verre d'aluminate de baryum de même composition à des températures différentes. Pour comparaison, la phase CaAl_4O_7 existe sous la forme monoclinique ($\text{C}2/c$) [113] et la phase SrAl_4O_7 sous la forme orthorhombique ($\text{C} m m a$) [114] et monoclinique ($\text{C} 1 2/c 1$) [115].

Un des points forts de notre étude du système $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est la détection par RMN d'oxygènes tricoordinés dans les verres d'aluminate de baryum. Ces triclusters d'oxygène sont très difficilement observables par RMN dans le verre. Seul D. Luga semble avoir réussi à les mettre en

évidence dans un verre d'aluminate de calcium [116]. Nous avons étudié également par RMN, la structure locale de l'oxygène dans les deux polymorphes de BaAl_4O_7 . Une étude similaire a été effectuée par J.F. Stebbins sur les oxygènes de la structure cristalline de CaAl_4O_7 [117].

Nos études structurales et optiques citées précédemment sur les systèmes $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été réalisées en nous appuyant sur des techniques parfaitement adaptées aux matériaux vitreux ou cristallisés : diffraction des rayons X (laboratoire et synchrotron) et de neutrons, RMN du solide, MEB, MET, spectroscopie infrarouge, spectrofluométrie, et techniques d'analyse thermique (DSC, ATD). Les principes de ces techniques et leurs apports à nos études sont développés dans le chapitre suivant.

■ Références :

1. Holand, W., Beal, G.H., *Glass Ceramic Technology* ed. Wiley. 2002: Wiley-Blackwell.
2. Zanotto, E.D., *A bright future for glass-ceramics*. American Ceramic Society Bulletin **89**: p. 19-27.
3. Lien du site Web of Knowledge: <http://wokinfo.com/>.
4. Holand, W., V. Rheinberger, and M. Schweiger, *Nucleation and crystallization phenomena in glass-ceramics*. Advanced Engineering Materials, 2001. **3**(10): p. 768-774.
5. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*, ed. Masson. 1982.
6. Hu, A.M., Li, M., Mao, D.L., *Crystallization of spodumene-diopside in the las glass ceramics with CaO and MgO addition*. Vol. 90. 2007, Dordrecht, PAYS-BAS: Springer. 5.
7. Wondraczek, L., Pradeau, P., *Transparent Hafnia-Containing β -Quartz Glass Ceramics: Nucleation and Crystallization Behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(6): p. 1945-1951.
8. Guo, X.-z., et al., *Crystallinity and crystallization mechanism of lithium aluminosilicate glass by X-ray diffractometry*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. **16**(3): p. 593-597.
9. Tanabe, S., et al., *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II) : Luminescence characteristics*. 2005. **5941**.
10. Tanabe, S., et al., *Glass ceramic phosphors for solid state lighting*. Glass Science and Technology, 2005. **78**: p. 33-38.
11. Takenobu, S., Shin-ichiro, M., Kento, M., Yasutake, O., *Synthesis and Luminescent Properties of Transparent Oxyfluoride Glass-Ceramics Containing Er^{3+} : YLi_4 Nanocrystals*. Applied Physics Express, 2010. **3**(7): p. 3.
12. Pinckney, L.R., *Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals*. Vol. 47. 2006, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology. 4.
13. Polosan, S., Secu, C.E., *Optical properties of $CaF_2:Eu^{3+}$ nanocrystals embedded in transparent oxyfluoride glass ceramic*. Vol. 10. 2008, Bucuresti: INOE 2000. 4.
14. Beall, G.H., Duke, D.A., *Transparent Glass-Ceramics*. Journal of Materials Science, 1969. **4**(4): p. 340
15. Dantelle, G., *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides, Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μ m*. 2006, Université Paris VI.
16. Van de Hulst, H.C., *Light Scattering by Small Particles* 1981: Dover Publications
17. Mie, G., *Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions*. Annalen Der Physik, 1908. **25**(3): p. 377-445.
18. Berthier, T., Fokin, V.M., Zanotto, E.D., *New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(15-16): p. 1721-1730.

19. Zhang, X., Hongli, M.A., Lucas, J., *A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **337**(2): p. 130-135.
20. Calvez, L., et al., *Selenium-based glasses and glass ceramics transmitting light from the visible to the far-IR*. Advanced Materials, 2007. **19**(1): p. 129.
21. Nordine, P., Atkins, R., *Aerodynamic levitation of laser-heated solids in gas jets*. Review of Scientific Instruments, 1982. **53**: p. 1456 - 1464.
22. Oran, W., Berge, L., *Containerless melting and solidificating of materials with an aerodynamic levitation system*. Review of Scientific Instruments, 1982. **53**: p. 851 - 853.
23. Weber, J.K.R., *The Containerless Synthesis of Glass*. International Journal of Applied Glass Science, 2010. **1**(3): p. 248-256.
24. Winborne, D., et al., *Aerodynamic levitation technique for containerless high temperature studies on liquid and solid samples*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1976. **7**(4): p. 711-713.
25. Weber, J.K.R., Tangeman, J.A., Key, T.S., Hiera, K.J., Paradis, P.F., Ishikawa, T., Yu, J., Yoda, S., *Novel synthesis of calcium oxide-aluminum oxide glasses*. Vol. 41. 2002, Tokyo, JAPON: Japanese journal of applied physics. 2.
26. Paradis, et al., *Contactless density measurement of liquid Nd-doped 50%CaO-50%Al₂O₃*. Vol. 86. 2003, Malden,MA, ETATS-UNIS: Wiley. 3.
27. Benmore, C.J. and et al., *A neutron and x-ray diffraction study of calcium aluminate glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(31): p. S2413.
28. Zhang, Y.H., Navrotsky, A., *Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **341**(1-3): p. 141-151.
29. Weber, J.K.R., et al., *Glass formation and polyamorphism in rare-earth oxide-aluminum oxide compositions*. J. Am. Ceram. Soc, 2000. **83**: p. 868-872.
30. Skinner, et al., *Phase separation, crystallization and polyamorphism in the Y₂O₃-Al₂O₃ system*. 2008. **20**(20).
31. Nasikas, N.K., Sen, S., Papatheodorou, G.N., *Structural Nature of Polyamorphism in Y₂O₃-Al₂O₃ Glasses*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(11): p. 2860-2868.
32. Weber, R.J.K., Hixson, A.D., Abadie, J.G., Nordine, P.C., Jerman, G.A., *Liquid-liquid Phase Transition and Polyamorphism in Undercooled Rare Earth-Alumina Compositions*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**: p. 1868-1872.
33. Tangeman, J.A., Phillips, B.L., Nordine, P.C, Weber, J.K.R., *Thermodynamics and Structure of Single- and Two-Phase Ytria-Alumina Glasses*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(30): p. 10663-10671

34. Fujita, S., Umayahara, Y., Tanabe, S., *Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce:YAG glass-ceramic phosphor*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010. **118**(1374): p. 128-131.
35. Nishi, M., Tanabe, S., Fujita, K., Hirao, K., Pezzoti, G., *Phase-selective cathodoluminescence spectroscopy of Er:YAG glass-ceramics*. 2004. **132**(1): p. 5.
36. Wilding, M.C., McMillan, P.F., Navrotsky, A., *Thermodynamic and structural aspects of the polyamorphic transition in yttrium and other rare-earth aluminate liquids*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2002. **314**(1-4): p. 379-390.
37. Barnes, A.C., et al., *Liquid-Liquid Phase Transition in Supercooled Yttria-Alumina*. Physical Review Letters, 2009. **103**(22).
38. Greaves, G.N., et al., *Comment on "Liquid-Liquid Phase Transition in Supercooled Yttria-Alumina"*. Physical Review Letters, 2011. **106**(11).
39. Greaves, G.N., et al., *Detection of first-order liquid/liquid phase transitions in yttrium oxide-aluminum oxide melts*. Science, 2008. **322**(5901): p. 566-570.
40. Greaves, G.N., et al., *Composition and polyamorphism in supercooled yttria-alumina melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(2): p. 435-441.
41. Aasland, S., McMillan, P.F., *Density-driven liquid-liquid phase separation in the system Al_2O_3 - Y_2O_3* . Nature, 1994. **369**(6482): p. 633-636.
42. Barnes, A.C., et al., *Comment on "Liquid-Liquid Phase Transition in Supercooled Yttria-Alumina" Reply*. Physical Review Letters, 2011. **106**(11).
43. Greaves, et al., *Detection of First-Order Liquid/Liquid Phase Transitions in Yttrium Oxide-Aluminum Oxide Melts*. Vol. 322. 2008, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Association for the Advancement of Science. 5.
44. Ren, Y.Y., et al., *Swift nitrogen ion irradiated waveguide lasers in Nd:YAG crystal*. Optics Express, 2011. **19**(6): p. 5522-5527.
45. Fujita, S., Sakamoto, A., Tanabe, S., *Luminescence Characteristics of YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2008. **14**(5): p. 1387-1391.
46. Yang, H.K., Jeong, J.H., *Synthesis, Crystal Growth, and Photoluminescence Properties of YAG:Eu³⁺ Phosphors by High-Energy Ball Milling and Solid-State Reaction*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(1): p. 226-230.
47. Liu, W.B., et al., *Synthesis of Nd:YAG powders leading to transparent ceramics: The effect of MgO dopant*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(4): p. 653-657.
48. Lupei, V., et al., *The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd : YAG ceramics*. Physical Review B, 2001. **64**(9).
49. Vomacka, P., Babushkin, O., *Crystallization of $Y_3Al_5O_{12}$ from an oxynitride glass monitored by high-temperature X-ray diffractometry*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(11): p. 1263-1269.

50. Lu, C.H., Hong, H.C., Jagannathan, R., *Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of cerium-ion doped yttrium aluminium garnet powders*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(8): p. 2525-2530.
51. Kasuya, R., Isobe, T., Kuma, H., Katano, J., *Photoluminescence Enhancement of PEG-Modified YAG:Ce³⁺ Nanocrystal Phosphor Prepared by Glycothermal Method*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005 **109**(47): p. 22126-22130
52. Lee, J.W., Lee, J.H., Woo, E.J., Ahn, H., Kim, J.S., Lee, C.H., *Synthesis of Nanosized Ce³⁺,Eu³⁺-Codoped YAG Phosphor in a Continuous Supercritical Water System*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2008. **47**(16): p. 5994-6000
53. Koechner, W., Bass, M., *Solid state lasers*, ed. Springer-Verlag. 2003.
54. Tarafder, A., Molla, A.R., Karmakar, B., *Processing and Properties of Eu³⁺-Doped Transparent YAG (Y₃Al₅O₁₂) Nanoglass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(10): p. 3244-3251.
55. Johnson, B.R., Kriven, W.M., *Crystallization kinetics of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(6): p. 1795-1805.
56. Baccaro, et al., *Influence of si-codoping on YAG:Ce scintillation characteristics*. Vol. 52. 2005, New York, NY, ETATS-UNIS: Institute of Electrical and Electronics Engineers. 4.
57. Sheng-Yan, X., et al., *Influence of Si⁴⁺ substitution on the temperature-dependent characteristics of Y₃Al₅O₁₂:Ce*. Chinese Physics B, 2011. **20**(3): p. 037804.
58. Abe, Y., *Abnormal characteristics in crystallisation of Ca(PO₃)₂ glass*. Nature, 1979. **282**(5734): p. 55-56.
59. Freed, R.L., Vander Sande, J.B., *A study of the crystallization of two non-crystalline Cu-Zr alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1978. **27**(1): p. 9-28.
60. Köster, U., *Micromechanisms and Kinetics of Crystallization below the Glass Transition Temperature*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1986. **484**(1): p. 39-53.
61. Aman, et al., *Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina*. Vol. 29. 2009, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 8.
62. Pecharromán, C., et al., *On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres*. Opt. Express, 2009. **17**(8): p. 6899-6912.
63. Alahraché, S., Deschamps, M., Lambert, J., Suchomel, M., De Sousa Meneses, D., Matzen, G., Massiot, D., Véron, E., Allix, M., *Crystallization of Y₂O₃-Al₂O₃ Rich Glasses: Synthesis of YAG Glass-Ceramics*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(42): p. 20499-20506.
64. Weber, R., et al., *Rare earth-aluminum oxide glasses for optical applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 359-365.
65. Zhang, Y., Navrotsky, A., *Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **341**(1-3): p. 141-151.

66. Kolitsch, et al., *Phase relationships in the systems RE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (RE = rare earth element, Y, and Sc)*. Vol. 19. 1998, Materials Park, OH, ETATS-UNIS: American Society for Metals.
67. Chen, et al., *Crystallization kinetics of La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ glass-ceramic composites*. Vol. 26. 2006, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 10.
68. Pinckney, L.R., *Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals*. Vol. 47. 2006, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology. 4.
69. Liu, F., et al., *Infrared luminescence of transparent glass ceramic containing Er³⁺:NaYF₄ nanocrystals*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **467**(1-2): p. 317-321.
70. Wang, X.F., et al., *Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing SrF₂ nanocrystals*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(11-13): p. 2290-2293.
71. Wu, B., et al., *Transparent Ni²⁺-doped silicate glass ceramics for broadband near-infrared emission*. Optical Materials, 2008. **30**(12): p. 1900-1904.
72. Mendez-Ramos, J., et al., *Up-conversion in nanostructured Yb³⁺-Tm³⁺ co-doped sol-gel derived SiO₂-LaF₃ transparent glass-ceramics*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2008. **205**(2): p. 330-334.
73. Wu, B.T., et al., *Transparent Ni²⁺-doped MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics with broadband infrared luminescence*. Chinese Physics Letters, 2006. **23**(10): p. 2778-2781.
74. Babin, et al., *Aerodynamic trapping and laser heating for containerless glass processing in microgravity*. Vol. 11. 1997, Reston, VA, ETATS-UNIS: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
75. Gandhi, et al., *Containerless processing of ceramics by aerodynamic levitation*. Vol. 221. 1996, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
76. Gervais, et al., *Crystallization of Y₃Al₅O₁₂ garnet from deep undercooled melt Effect of the Al-Ga substitution*. Vol. 45. 1997, Amsterdam, PAYS-BAS: Elsevier.
77. Scheel, H.J., *The Development of Crystal Growth Technology*, in *Crystal Growth Technology*. 2004, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-14.
78. Weber, M.J., et al., *Czochralski Growth And Properties Of Yal₃ Laser Crystals*. Applied Physics Letters, 1969. **15**(10): p. 342-&.
79. Kvapil, J., et al., *Czochralski Growth Of YAG-Ce In A Reducing Protective Atmosphere*. Journal of Crystal Growth, 1981. **52**(APR): p. 542-545.
80. Jia, W., et al., *Crystal growth and characterization of Eu²⁺, Dy³⁺: SrAl₂O₄ and Eu²⁺, Nd³⁺: CaAl₂O₄ by the LHPG method*. Journal of Crystal Growth, 1999. **200**(1-2): p. 179-184.
81. Tissue, B.M., et al., *Laser-Heated Pedestal Growth Of Laser And IR-Upconverting Materials*. Journal of Crystal Growth, 1991. **109**(1-4): p. 323-328.
82. Jia, D., et al., *Temperature-dependent photoconductivity of Ce³⁺-doped SrAl₂O₄*. 2006, Amsterdam, PAYS-BAS: Elsevier. 4.

83. John MacDowcll, H.R., *Silica-free calcium aluminate glass-ceramic articles*, US 3635739 A. 1969.
84. Sung, Y.M., Kwon, S.J., *Glass-forming ability and stability of calcium aluminate optical glasses*. Journal of Materials Science Letters, 1999. **18**(15): p. 1267-1269.
85. Weber, J.K.R., Tangeman, J.A., Key, T.S., Hiera, K.J., Paradis, P.F., Ishikawa, T., Yu, J., Yoda, S., *Novel synthesis of calcium oxide-aluminum oxide glasses*. Vol. 41. 2002, Tokyo, JAPON: Japanese journal of applied physics. 2.
86. Nahum, F., Moshe, D., Shai, M., Sergei, K., *Single-stage thermal process for manufacturing transparent sintered spinel*, WO 2009144733 A2. 2009.
87. Beall, G.H., Holland, H.J., Kohli, J.T., *Glass-ceramic containing a stabilized hexacelsian crystal structure* , US5910459 A. 1999.
88. Busdiecker, R.A., *Barium aluminosilicate glass-ceramics*, US 3837978 A. 1974.
89. Sun, F., Zhao, J., *Blue-green BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation*. Journal of Rare Earths, 2011. **29**(4): p. 326-329.
90. Roh, H.S., et al., *Enhanced photoluminescence property of Dy³⁺ co-doped BaAl₂O₄:Eu²⁺ green phosphors*. Ceramics International, (0).
91. Buissette, V., Le Mercier, T., Thiers, L., Montardi, Y., Le Roux, O., *Submicronic barium and magnesium aluminate, method for making same and use thereof as a phosphor*, WO 2009115435 A1. 2009.
92. Masaki, A., Hiroyuki, K., Shigeo, S., Hiroyuki, K., Mitsuhiro, O., *Phosphor material, phosphor material powder, plasma display panel, and method of producing the same*, EP 1261013 A1. 1998.
93. Choi, K., Ryoo, C., Kim, D., Kwak, I., Kwon, T. , *Method for preparing blue-emitting barium magnesium aluminate (BAM) phosphor for backlight unit lamp, and blue-emitting BAM phosphor prepared by the method*, US 2006169950 A1. 2006.
94. Arlett, R.H., White, J.G., Robbins, M. *Single crystals of BaAl₂O₄*. Acta Crystallographica, 1967. **22**(2): p. 315.
95. Qiu, J., Shimizugawaa, Y., Kojimaa, K., Tanakaa, K., Hiraoa, K., *Relaxation of ultraviolet-radiation-induced structure and long-lasting phosphorescence in Eu²⁺-doped strontium aluminosilicate glasses*. Journal of Materials Research, 2001: p. pp 88-92.
96. Dumbaugh, Jr.; William, H., *Strontium aluminosilicate glass substrates for flat panel display devices*, US 4634684 (A). 1987.
97. Alpha, J.W., Dumbaugh, W.H., *Thin silicon film electronic device* US 4180618 (A) 1979.
98. Marcel, F., *Photoluminescent material made of glass containing strontium aluminate doped with europium for the fabrication of a wide range of photoluminescent objects*, FR 2886310 A1. 2005.
99. Barry, R., *Agregats plastiques phtoluminescents*, WO 0240421 A1. 2002.

100. Marcel, F., *Matière photoluminescente*, FR 2909096 A1. 2006.
101. Katsumata, T., Sasajima, K., Nabae, T., Komuro, S., Morikawa, T. , *Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors*. Vol. 81. 1998, Malden,MA, ETATS-UNIS: Wiley.
102. Yoneichi, H., et al., *Phosphorescent Phosphor and Method of Manufacturing Thereof*, EP 1690913 A1. 2004.
103. Jacob, P., Mari, V., Petronellah, D., *Method of preparing a luminescent Eu^{2+} activated strontium aluminate, aluminate obtained by said method and low-pressure mercury vapour discharge lamp provided with such an aluminate*, EP 0286180 A1. 1988.
104. http://www.modsthatglow.com/product_info.php?products_id=55
105. Tang, Z., et al., *Luminescent properties of SrAl_2O_4 : Eu, Dy material prepared by the gel method*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(12): p. 2129-2132.
106. Qiang, R.F., et al., *Red emission in B^{3+} - and Li^+ -doped SrAl_2O_4 : Eu^{3+} phosphor under UV excitation*. Journal of Luminescence, 2009. **129**(8): p. 826-828.
107. Zhang, L.W., Wang, L., and Zhu, Y.F., *Synthesis and performance of BaAl_2O_4 with a wide spectral range of optical absorption*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3781-3790.
108. Periercamby, L., Thomas, G., *Solid Way Synthesis Of Barium Aluminate - Kinetic-Study Of The Formation Of Intermediate Compounds*. Solid State Ionics, 1993. **63-5**: p. 128-135.
109. Yuan, X., Xu, Y.B., He, Y.Y., *Synthesis of CaAl_4O_7 via citric acid precursor*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **441**(1-2): p. 251-254.
110. Preethi, K.R.S., et al., *SrAl_4O_7 : Eu_{2+} nanocrystals: synthesis and fluorescence properties*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2004. **37**(19): p. 2664-2669.
111. Ryu, H., Singh, B.K., Bartwal, K.S., *Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+}* . Physica B-Condensed Matter, 2008. **403**(1): p. 126-130.
112. Jia, D.D., Zhu, J., Wu, B.Q., *Luminescence and energy transfer in CaAl_4O_7 : Tb^{3+} , Ce^{3+}* . Journal of Luminescence, 2001. **93**(2): p. 107-114.
113. Li, X.P., Dong, H.J., Xiang-Jun, J., *Structure and luminescence properties of pure CaAl_4O_7 : Eu^{3+} by self-propagating combustion synthesis*. Optoelectronics and advanced materials, 2009. **3**: p. 1276 - 1279.
114. Machida, K.-I., et al., *Structure of strontium tetraaluminate [β]- SrAl_4O_7* . Acta Crystallographica Section B, 1982. **38**(3): p. 889-891.
115. Lindop, A.J.G., et al. *The refined structure of $\text{SrO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$* . Acta Crystallographica B, 1972. **28**
116. Iuga, D., et al., *NMR Heteronuclear Correlation between Quadrupolar Nuclei in Solids*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(33): p. 11540-11541.
117. Stebbins, J.F. et al., *Oxygen triclusters in crystalline CaAl_4O_7 (grossite) and in calcium aluminosilicate glasses: ^{17}O NMR*. American Mineralogist, 2001. **86**.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques expérimentales

Pour élaborer les verres, étudier leur cristallisation en vitrocéramiques et caractériser les propriétés de ces matériaux, nous avons utilisé diverses techniques de notre laboratoire et nous avons collaboré avec d'autres laboratoires. Nous avons en particulier utilisé les techniques suivantes :

- ▶ La lévitation aérodynamique couplée à un chauffage par laser pour élaborer les verres d'alumino-borates de terres rares et les aluminates d'alcalino-terreux.
- ▶ L'analyse thermique par DSC et ATD afin de déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse, de cristallisation et de transition de phase des systèmes étudiés.
- ▶ La diffraction des rayons X pour identifier et quantifier les phases cristallines par la méthode Rietveld.
- ▶ La diffraction sur synchrotron (ligne 11BM, APS, Argonne, IL, USA [1]) et la diffraction de neutrons (ligne 3T2, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France [2]) pour l'étude structurale des phases cristallines.
- ▶ La RMN pour l'étude de la structure locale de l'aluminium, de l'oxygène et du silicium dans le verre et les vitrocéramiques.
- ▶ La microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) afin d'observer les cristaux et les matrices vitreuses et déterminer leur composition chimique par analyse EDX. La diffraction électronique au MET pour déterminer les paramètres de maille et les groupes d'espace possibles pour les deux polymorphes de $BaAl_4O_7$.
- ▶ La spectrofluométrie pour étudier la fluorescence des verres et des vitrocéramiques dopés : spectres d'absorption, d'émission, d'excitation, détermination de la durée de l'état excité (collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux [3]).
- ▶ La spectroscopie IR afin de mesurer le pouvoir diffusant de la lumière des vitrocéramiques.

Ces techniques sont brièvement présentées dans la partie suivante.

II.1 Elaboration des verres

Les mélanges d'oxydes à partir desquels nous avons élaboré nos verres d'aluminates de terres rares et d'alcalino-terreux ont une température de fusion relativement élevée (1900-2200°C) et /ou une forte tendance à cristalliser durant la trempe. Pour pallier à ces deux problèmes et assurer la vitrification, nous nous sommes servis d'un lévitateur aérodynamique (Figure II. 1) équipé de deux lasers CO₂ qui permet d'atteindre de hautes températures ($T_{\max} \approx 3000^{\circ}\text{C}$) et des vitesses de trempe élevées (500 K/s, en moyenne) permettant de vitrifier des compositions ayant une forte tendance à cristalliser. Ces deux caractéristiques nous ont permis d'élaborer de nouveaux verres de compositions très différentes de celles couramment étudiées dans la littérature. Dans un four classique, la température maximale que l'on peut atteindre est limitée à 1750°C et la vitesse de trempe est relativement faible, ce qui rend cette technique d'élaboration de verre inadéquate dans notre cas.

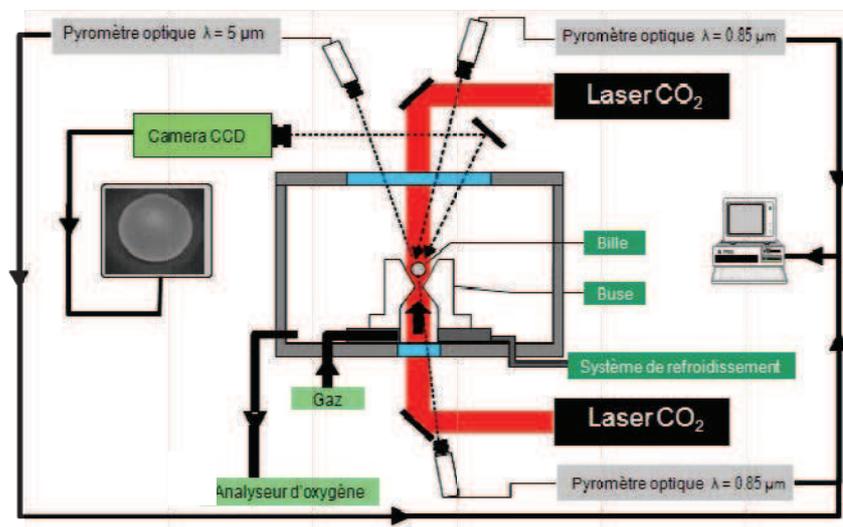


Figure II. 1 Schéma d'un lévitateur aérodynamique équipé de deux lasers CO₂

L'élaboration des verres par lévitation aérodynamique est réalisée selon le protocole suivant :

- Mélange des oxydes sous forme de poudre, avec un mortier et un pilon.
- Compression du mélange à l'aide d'une pastilleuse. Un petit morceau (approximativement de 30 mg) de la pastille obtenue est placé dans la buse conique du lévitateur (Figure II. 1).
- Irradiation de l'échantillon par le haut et par le bas par deux lasers CO₂ afin de fondre le mélange d'oxydes). Un flux de gaz ascendant fait léviter la bille de liquide formée. L'absence de contact de celle-ci avec la buse permet d'éviter la cristallisation.

Il faut noter qu'avec le lévitateur aérodynamique il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée, ce qui permet de contrôler les degrés d'oxydation de certains éléments, notamment les terres rares que nous avons utilisées pour le dopage (exemples : l'euporium ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$), le cérium ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)).

- Coupure instantanée des deux lasers. Deux pyromètres permettent de suivre l'évolution de la température du matériau durant la trempe. Une petite bille de verre de 2 à 3 mm de diamètre est ainsi obtenue (Figure II. 2). Des billes plus grosses (de diamètre allant jusqu'à 7mm) peuvent être élaborées.

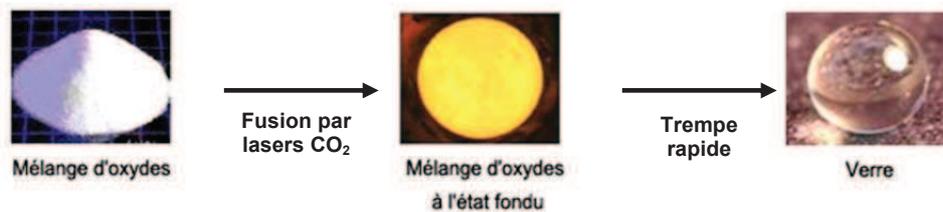


Figure II. 2 Etapes d'élaboration d'un verre par chauffage laser et lévitation aérodynamique

Nous avons vitrifié des borates et des aluminates de terres rares. Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium Sc, l'yttrium Y et les lanthanides : La, Ce, Pr, Nd, ..., Yb, Lu. Nous avons également élaboré des verres d'aluminates de baryum et d'aluminates de strontium.

II.2 Elaboration des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques présentées dans ce travail ont été élaborées par cristallisation contrôlée de verres, par recuits sous air ou sous argon (cas des verres contenant de l'euporium divalent), dans un four tubulaire (Figure II. 3).



Figure II. 3 Verre parent (à l'extrême gauche) et vitrocéramiques correspondantes obtenues pour des temps de recuit croissants

Nous avons étudié l'évolution de plusieurs paramètres durant la cristallisation, en fonction de la température et du temps de recuit : le pourcentage massique des cristaux formés, l'environnement local de l'aluminium, du silicium et de l'oxygène (par RMN), la transmittance (par spectroscopie infrarouge), les paramètres de maille (par DRX), la densité, l'indice de réfraction.

II.3 Analyse thermique

Nous avons analysé nos échantillons par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermique différentielle (ATD). Ces techniques permettent d'étudier le comportement des matériaux à hautes températures : il est possible de suivre la transition vitreuse, la cristallisation, les transitions de phase, la fusion (Figure II. 4) et de déterminer le taux de cristallinité et les chaleurs latentes de fusion et de cristallisation.

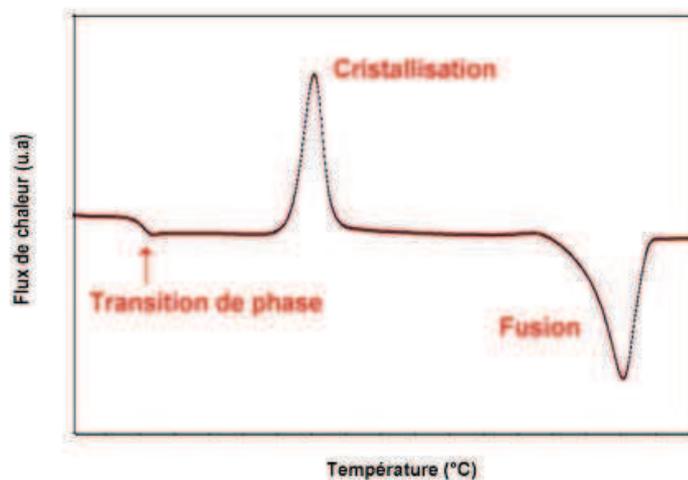


Figure II. 4 Exemple d'un thermogramme obtenu par DSC avec les divers signaux observés classiquement dans le cas de la montée en température d'un échantillon vitreux

II.4 Diffraction sur poudre des rayons X, synchrotron et neutrons

Nous nous sommes servis de la diffraction sur poudre des rayons-X, du rayonnement synchrotron et des neutrons pour effectuer diverses études structurales sur nos phases cristallines d'aluminates d'yttrium et de baryum.

► Diffraction des rayons-X

L'analyse par diffraction RX a été réalisée avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano (θ - θ). Les rayons X sont générés dans un tube sous vide, par l'interaction des électrons accélérés par une différence de potentiel avec une anticathode en cuivre (Figure II. 5. a). Les rayons X ainsi produits sortent du tube par des fenêtres en béryllium choisies pour leur étanchéité au vide et leur perméabilité aux rayons X. La radiation K_{α} ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$) est sélectionnée en éliminant les autres radiations par un filtre de nickel. L'échantillon irradié par $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ réfléchit ces derniers et un détecteur linéaire Vantec les détecte.

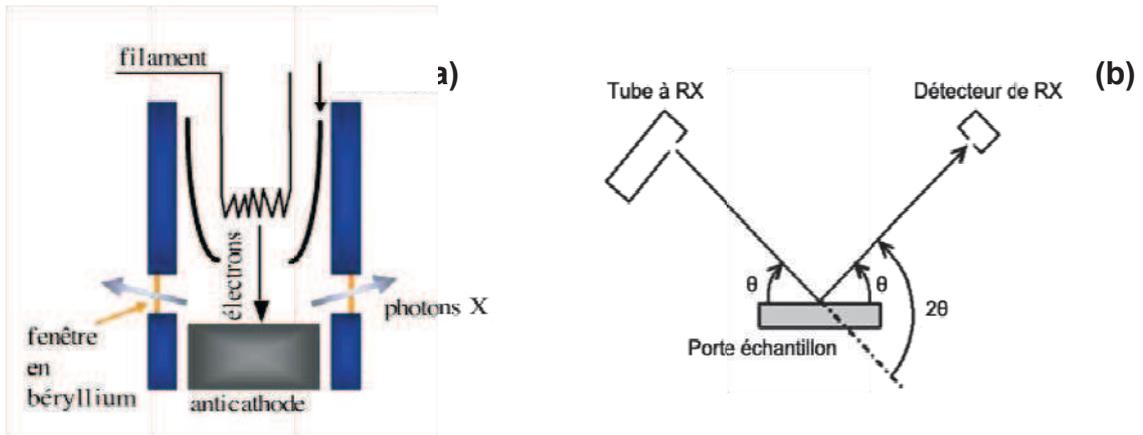


Figure II. 5 Tube de rayons X (a) et positions du tube des rayons X, du porte échantillon et du détecteur (géométrie Bragg-Brentano (θ - θ)) (b)

Le tube générateur des rayons X, le porte échantillon et le détecteur sont placés dans la configuration dite « θ - θ » : le porte échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement de façon à ce que l'angle entre l'horizontal et le tube reste égal à celui entre l'horizontal et le détecteur (Figure II. 5. b). Les échantillons analysés sont sous forme de poudre dispersée/déposée sur un porte échantillon (sauf contre indication).

Les expériences de diffraction des rayons X in situ en température (DRX-HT) sont effectuées sur le même diffractomètre en équipant le porte échantillon d'un four Anton Paar modèle HTK 1200N (Figure II. 6). Ce four possède des éléments résistifs en Kanthal® permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à une température de 1200°C et des fenêtres en Kapton transparentes aux rayons X, qui permettent l'acquisition de diffractogrammes en cours de chauffage.

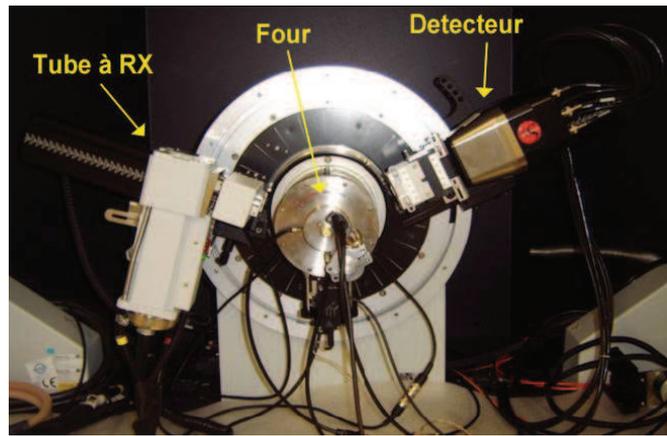


Figure II. 6 diffractomètre Bruker AXS D8 Advance équipé d'un four Anton Paar modèle HTK 1200N

Apports de la diffraction des RX

- Identification des phases formées par recuit des verres et détection des transitions de phase. L'identification est réalisée par comparaison des diffractogrammes obtenus expérimentalement à des diffractogrammes de référence issus de la base de données PDF (= Powder Diffraction File) établie par le « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) et l'« International Center for Diffraction Data » (ICDD).
- Suivi de l'évolution de la taille des cristallites (exemple de LaAlO_3) formés durant le recuit du verre parent, par affinement de Le Bail des diffractogrammes obtenus en DRX-HT.
- Suivi de l'évolution du pourcentage massique et des paramètres de maille des cristaux (cas du YAG par exemple) formés durant le recuit du verre en utilisant la méthode Rietveld.

► Diffraction synchrotron sur poudre

Pour les expériences de diffraction où une très haute résolution et/ ou une intensité de rayons X élevée est nécessaire, l'utilisation des rayons X synchrotron est la solution.

Nous nous sommes servis de la diffraction sur synchrotron pour :

- La détermination de l'influence de l'incorporation de Si^{4+} dans les cristaux de YAG sur la longueur des liaisons et le paramètre de maille de la structure cristalline.
- La résolution de la structure des deux nouveaux polymorphes d'aluminate de baryum que nous avons élaborés.

Pour générer le rayonnement synchrotron, des électrons accélérés sont injectés dans un anneau de stockage où ils vont faire plusieurs centaines de milliers de tours par seconde. Cet anneau n'est pas parfaitement circulaire mais constitué d'une trentaine de segments rectilignes. À la jonction entre deux segments, un aimant de courbure dévie les électrons et les aligne dans l'axe du segment suivant. La trajectoire des électrons est donc un polygone de forme quasiment circulaire. Au niveau de ces aimants, les électrons subissent une accélération ce qui se traduit par un rayonnement: c'est le rayonnement synchrotron. Ce rayonnement est polychromatique: son spectre est relativement large et s'étend de l'infrarouge lointain aux rayons X durs. Il est néanmoins utilisé principalement comme source monochromatique, un monochromateur (cristal diffracteur, réseau) est donc placé entre le dispositif expérimental et la source de lumière synchrotron. Selon l'angle d'incidence du faisceau sur le monochromateur, on obtient un faisceau d'une longueur d'onde désirée. Les analyses de diffraction sur synchrotron que nous avons réalisées ont été faites au Laboratoire national d'Argonne (Illinois-Etats unis) [1], sur la ligne 11-BM [4]. Les caractéristiques de cette ligne sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau. II. 1 Caractéristiques de la ligne 11-BM du laboratoire national d'Argonne.

Gamme d'énergie	15 - 35 keV ($\lambda \approx 1.0 - 0.34 \text{ \AA}$)
Flux	$\sim 5 \times 10^{11}$ phs/sec @ 30 keV
Monochromateur	Si(111)
Dimensions du rayonnement	1.5 mm (horizontal) x 0.5 mm (vertical)
Domaine angulaire	$2\theta: 0.5^\circ - 130^\circ$
Résolution	$\Delta Q/Q \approx 2 \times 10^{-4}$

L'échantillon analysé est une poudre placée dans un capillaire puis positionnée sur le diffractomètre (Figure II.9).

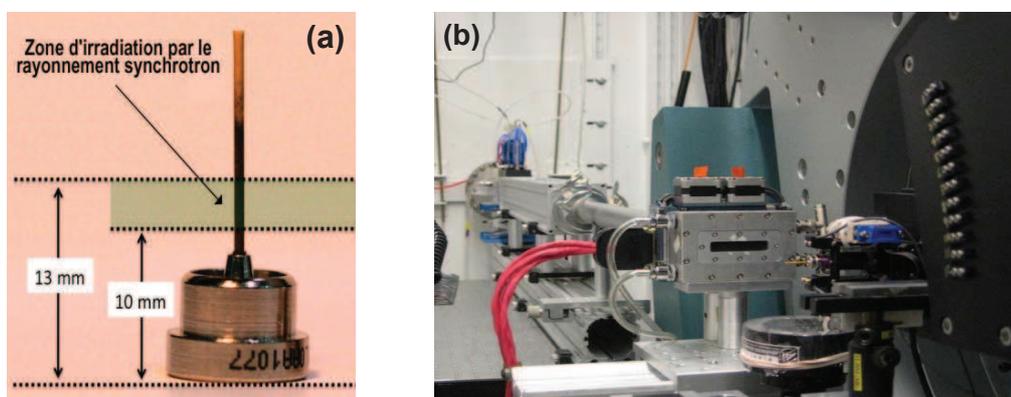


Figure II. 7 Capillaire rempli de poudre, pour l'analyse par diffraction synchrotron (a) et diffractomètre sur synchrotron (source de RX, échantillon en capillaire, détecteur) (Ligne 11-BM) (b)

► Diffraction de neutrons

La diffraction de neutrons sur poudre nous a servi pour résoudre la structure des deux nouvelles phases d'aluminate de baryum. Les expériences de diffraction ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin (LLB) [2] associé au réacteur ORPHEE. Ce réacteur est essentiellement destiné à fournir des faisceaux de neutrons pour les besoins de la recherche fondamentale. Une réaction de fission en chaîne dans son cœur libère des neutrons à haute énergie cinétique (1 MeV environ) qui sont ralentis par la suite. Un monochromateur est utilisé afin de prélever les neutrons dont la longueur d'onde se situe à l'intérieur d'une bande plus ou moins étroite et de les diriger sur l'échantillon.

II.5 Interaction RX et neutrons avec la matière

Comme toute particule, les neutrons ont un caractère ondulatoire qui obéit aux lois de la diffraction. Comme c'est le cas des rayons X, lorsqu'ils irradient un échantillon cristallin, une superposition cohérente des ondes diffusées est observée dans certaines directions engendrant une onde plane de grande amplitude : c'est la loi de Bragg (Figure II. 8).

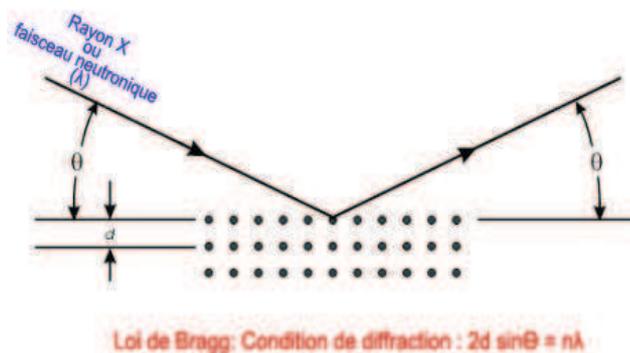


Figure II. 8 Diffraction des rayons X et des neutrons selon la loi de Bragg

Les neutrons n'ont pas d'interaction avec le nuage électronique de l'atome comme c'est le cas des rayons X. Ils interagissent avec les noyaux des atomes. Du fait de leurs faibles interactions avec la matière, ils possèdent un grand pouvoir pénétrant contrairement aux RX qui ne pénètrent que de quelques μm à partir de la surface.

L'interaction neutron-noyau dépend du nombre de nucléons du noyau et des niveaux d'énergie qu'ils occupent. Le pouvoir de diffusion de neutrons par un atome (exprimé par la longueur de diffusion) varie sans corrélation avec le numéro atomique Z alors que le pouvoir de diffusion des RX par un atome (exprimé par le facteur de diffusion) est proportionnel au nombre d'électrons présents. Les neutrons permettent ainsi de « voir » certains atomes légers peu visibles par les RX. Pour cette raison, dans la partie résolution structurale des deux polymorphes d'aluminate de

baryum, nous nous sommes servis essentiellement de la diffraction neutronique pour déterminer les positions des atomes d'oxygène. En effet la longueur de diffusion de l'oxygène est de valeur comparable aux autres éléments Ba et Al, alors que son facteur de diffusion est nettement inférieur à celui de Ba^{2+} (Figure II. 9). La détermination des positions des cations Ba^{2+} et Al^{3+} (et d'une partie des oxygènes) a été effectuée à partir des données de diffraction collectées par rayonnement synchrotron (Figure II.9).

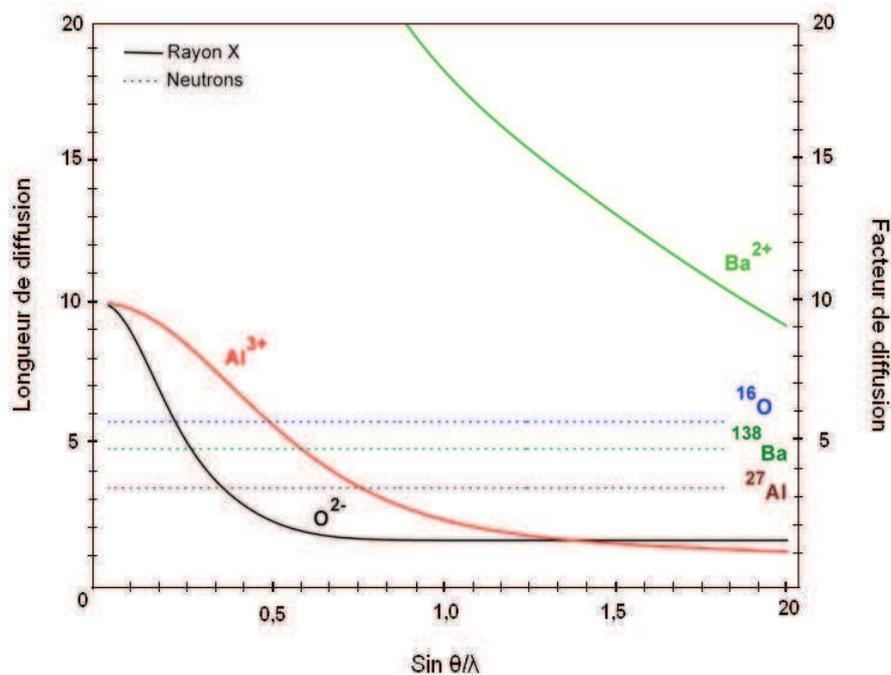


Figure II. 9 Variation de la longueur de diffusion en fonction de $\sin \theta / \lambda$, dans le cas des rayons X (en trait plein) et des neutrons (en pointillés) pour les éléments Ba, Al et O (avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde diffusé).

La diffraction synchrotron et de neutrons sur poudre nous ont donc donné des informations complémentaires concernant la structure cristalline des polymorphes de $BaAl_4O_7$.

II.6 Affinements structuraux par la méthode Le Bail et la méthode Rietveld

Nous avons utilisé les deux programmes FullProf [5-6] et Topas [7] pour affiner les divers paramètres caractéristiques de nos phases cristallines : taille des cristallites (avec la méthode de Le Bail), pourcentage massique des cristaux, paramètre de maille et distances des liaisons (avec la méthode Rietveld).

■ Méthode de Le Bail

La méthode de Le Bail (full pattern matching) permet d'affiner les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Ce type d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille mais ne nécessite pas la connaissance d'autres paramètres structuraux (ex. natures et positions des atomes), comme c'est le cas de la méthode Rietveld.

Nous avons déterminé avec cette méthode la taille des cristallites de LaAlO_3 dans les vitrocéramiques d'aluminate de lanthane. En effet, le profil des raies d'un diffractogramme de LaAlO_3 peut être décrit par une fonction de type pseudo-Voigt (PV) qui s'écrit comme une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne (Figure II. 10) :

$$PV = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$$

avec L et G les composantes lorentzienne et gaussienne, η la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne, 2θ l'angle de diffraction et H la largeur à mi-hauteur.

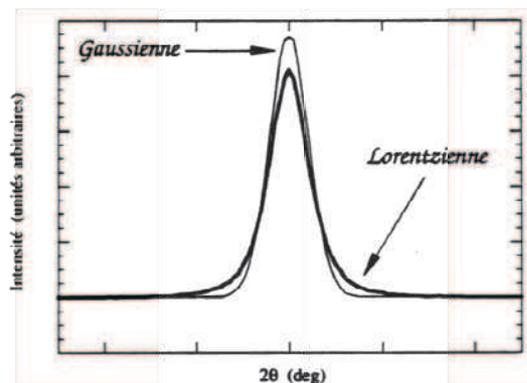


Figure II. 10 Comparaison du profil gaussien et lorentzien

La largeur à mi-hauteur de la composante gaussienne (H_G) et celle de la composante lorentzienne (H_L) du profil de la raie de diffraction sont données par :

$$H_G = 0.5 (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)$$

$$H_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta$$

η , U, V, W, X, Y et Z sont les paramètres à ajuster. U et X sont reliés aux défauts, Y et Z à la taille des cristaux, V et W à l'instrument. Ces deux derniers paramètres sont obtenus à partir de l'ajustement d'un échantillon standard de LaB_6 ou de quartz. La taille moyenne des cristallites est obtenue à partir de Y et Z.

■ Méthode de Rietveld

En se basant sur cette méthode, nous avons déterminé le pourcentage de YAG cristallisé dans les vitrocéramiques d'aluminate d'yttrium, le paramètre de maille (a) des cristaux cubiques de YAG ainsi que les distances interatomiques dans la structure du YAG et les deux polymorphes de $BaAl_4O_7$.

Il s'agit d'une méthode proposée par Hugo Rietveld en 1969 [8-9]. Elle consiste à simuler un diffractogramme expérimental à partir d'un modèle structural et à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme expérimental et celui simulé soient en accord. L'algorithme d'ajustement de paramètres vise à minimiser l'écart quadratique entre ces deux diffractogrammes. Plus précisément, la convergence du calcul est atteinte en minimisant le facteur

$$\sum_i w_i (Y_{i \text{ calc}} - Y_i)^2$$

Dans cette expression, w_i est le poids statistique de chaque réflexion ($w_i = 1 / Y_{i \text{ calc}}$), $Y_{i \text{ calc}}$ et Y_i sont respectivement l'intensité calculée et observée pour l'angle $2\theta_i$. Chaque contribution $Y_{i \text{ calc}}$ est obtenue par la sommation des différentes contributions du fond continu et de Bragg :

$$Y_{i \text{ calc}} = Y_{i \text{ b}} + \sum_{j=1}^N S_j + \sum_{k=k_2}^{k_2} J_{jk} L_{p_{jk}} O_{jk} M |F_{jk}|^2 \Omega_{ijk}$$

Avec

$Y_{i \text{ b}}$: intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$

S_j : facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase j

J_{jk} : facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion

$L_{p_{jk}}$: facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité

O_{jk} : facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle

M : fonction empirique de la correction de la micro absorption

$|F_{jk}|$: module du facteur de structure. Ce facteur comprend les positions et les facteurs de diffusion atomiques, les taux d'occupation des sites et les paramètres d'agitation thermique.

Ω_{ijk} : fonction de profil des pics

Tous ces paramètres peuvent être affinés et nous pouvons obtenir diverses informations sur la phase cristalline étudiée (fraction cristalline, paramètres de maille, positions des atomes, taux de substitution, etc...).

En général, la pertinence de l'affinement (par la méthode de le Bail ou Rietveld) est donnée par le diffractogramme différence qui représente la différence entre le diagramme expérimentale et celui calculé et par les facteurs de reliabilité traduisant cette différence :

Le facteur de profil R_p :

$$R_p = \frac{\sum |Y_i - Y_{i \text{ calc}}|}{\sum Y_i}$$

Le facteur de profil pondéré R_{wp} :

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (Y_i - Y_{i \text{ calc}})^2}{\sum w_i Y_i^2} \right)^{1/2}$$

Le facteur de Bragg R_{Bragg} :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_k I_k}$$

où I_k et I_k^{calc} sont respectivement l'intensité intégrée observée et calculée de la $K^{\text{ième}}$ réflexion.

L'accord entre R_{wp} et le facteur de profil observé (R_{exp}) est représenté par χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

La valeur de χ^2 doit être la plus proche possible de l'unité. R_{exp} est donné par la relation :

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P + C}{\sum w_i Y_i^2} \right)^{1/2}$$

avec N le nombre de points du diffractogramme (sur la partie affinée), P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes entre les paramètres affinés ($N - P + C$ représente le nombre de degrés de liberté).

Durant l'affinement, à chaque étape, il faut modifier un ou plusieurs paramètres et regarder si cela provoque une diminution ou une augmentation des facteurs de reliabilité. Le jeu de paramètres retenu pour l'étape suivante est celui qui donne la plus faible valeur des facteurs de reliabilité. Le calcul s'arrête lorsqu'il n'est plus possible de diminuer ces facteurs. Il peut arriver que le programme converge vers un minimum local de R qui n'est pas le minimum absolu. Pour éviter cette situation, il est possible de faire varier les paramètres d'une certaine valeur et recommencer le processus pour voir si le programme arrive à converger vers un autre jeu de paramètres ayant des facteurs de reliabilité plus faibles.

II.7 Résolution structurale *ab initio*

La première étape de la Résolution structurale *ab initio* consiste à indexer le diffractogramme de la phase étudiée par un programme d'indexation automatique comme DICVOL [10] ou TREOR [11]. Ces programmes proposent une ou plusieurs mailles élémentaires possibles pour la phase en question qui permettent d'attribuer à chaque réflexion les indices hkl de Miller. Les figures de mérite indiquent la qualité de l'indexation proposée.

L'étape suivante consiste à réaliser un affinement du profil total du diffractogramme de la phase étudiée par la méthode Le Bail. Le logiciel Checkgroup de la suite Fullprof permet à ce niveau de proposer un ou plusieurs groupes d'espace possibles en se basant sur les familles de réflexions absentes.

Pour la résolution structurale des deux nouveaux polymorphes de BaAl_4O_7 , les étapes précédentes ont été réalisées puis suivies par la détermination des positions des cations Ba^{2+} et Al^{3+} ainsi que d'une partie des ions O^{2-} par la méthode de charge flipping [12-13] à l'aide du logiciel SUPERFLIP [14-15] implémenté dans JANA [16]. Cette méthode est basée sur un algorithme itératif qui permet à partir des amplitudes des facteurs de structure de reconstruire des densités électroniques. Les positions des atomes d'oxygène restants ont été déterminées grâce à des cartes de Fourier différence ($F_{\text{observé}} - F_{\text{calculé}}$) établies à partir des données neutrons plus sensibles aux éléments légers (atomes d'aluminium et d'oxygène). Des affinements Rietveld ont ensuite été menés sur les données synchrotron et neutron à partir du modèle obtenu en ajustant progressivement les paramètres structuraux des différents atomes (positions et paramètres de déplacement atomique isotrope).

II.8 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de caractériser la structure locale d'un matériau (amorphe ou cristallin), en sondant l'environnement des noyaux au travers des interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques. Un noyau est observable par RMN s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul. Lorsque ces noyaux sont placés dans un champ magnétique statique, B_0 , un couplage entre le moment magnétique nucléaire associé au spin I et le champ externe statique B_0 a lieu (interaction Zeeman). Cette interaction provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire en $(2I+1)$ niveaux distincts et équidistants, séparés par la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau observé). Les noyaux observables et étudiés dans ce manuscrit sont le ^{29}Si , l' ^{27}Al et l' ^{17}O (Tableau. II. 2).

Tableau. II. 2 Spin, abondance naturelle et rapport gyromagnétique du ^{29}Si , ^{27}Al et ^{17}O

Isotope	Spin	Abondance (%)	γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
^{29}Si	1/2	4,7	-5,314
^{27}Al	5/2	100	6,976
^{17}O	5/2	0.04	-3.628

Outre l'interaction Zeeman, d'autres interactions traduisant l'influence du milieu environnant sur le noyau observé se produisent :

► **Interaction de déplacement chimique** : Le déplacement chimique traduit l'écrantage du champ magnétique principal par les électrons de liaison, il est donc lié au nombre et nature des premiers voisins et aux angles et distances de liaisons. En effet, sous l'influence de B_0 , les électrons de liaison d'un atome vont entrer en mouvement et produire un champ s'opposant à B_0 (Figure II. 11). Le déplacement de la résonance s'exprime comme suit :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

où σ est le tenseur d'écran.

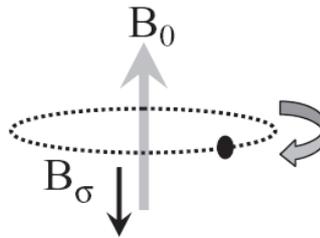


Figure II. 11 Précession du nuage électronique créant un champ B_σ s'opposant au champ B_0

► **Interaction dipolaire** : L'interaction dipolaire correspond à la perturbation du champ magnétique au site du noyau observé due à la proximité spatiale d'autres noyaux porteurs d'un spin nucléaire non nul. L'interaction dipolaire dépend de la distance (r) entre les deux noyaux et du nombre de noyaux environnants (Figure II. 12).

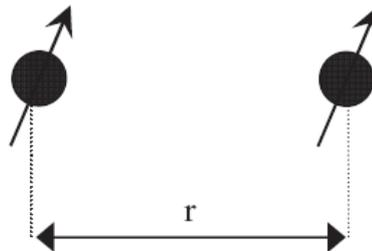


Figure II. 12 Couplage dipolaire entre deux noyaux proches (distants de r), de spins non nuls

► **Couplage J** : Cette interaction traduit le couplage avec un noyau voisin porteur d'un spin nucléaire via les électrons de liaison (Figure II. 13). Son observation indique l'existence d'une liaison chimique.

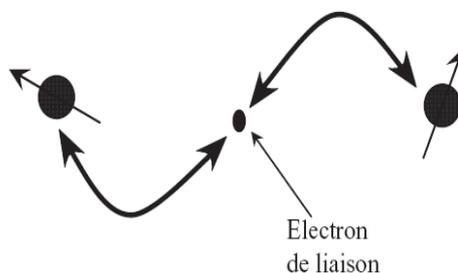


Figure II. 13 Interaction scalaire via les électrons de liaison

► **L'interaction quadripolaire** : L'interaction quadripolaire concerne uniquement les noyaux de spins nucléaires supérieurs à $\frac{1}{2}$ (ex. ^{27}Al , ^{17}O). Un noyau de ce type possède un moment quadripolaire électrique qui peut interagir avec le gradient de champ électrique produit par les charges qui l'entourent. Si l'on considère l'interaction quadripolaire comme une perturbation de l'interaction Zeeman, l'Hamiltonien quadripolaire est défini comme le produit scalaire du moment nucléaire quadripolaire avec les gradients de champs électriques, et peut s'approximer par les termes de 1^{er} et 2nd ordre $H_Q^{(1)}$, $H_Q^{(2)}$:

$$H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$$

L'interaction quadripolaire est souvent dominante et dépend fortement de la symétrie de l'environnement. Elle peut donner des spectres très complexes puisqu'elle éclate le spectre en plusieurs raies (Figure II. 14).

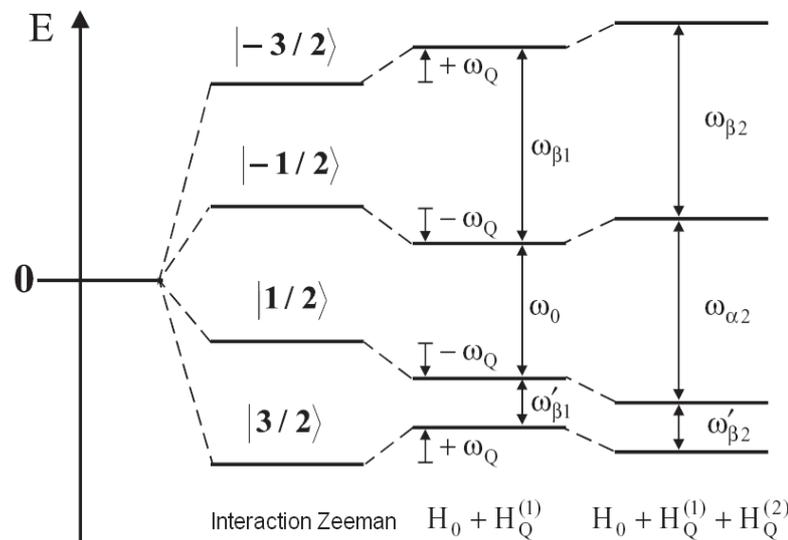


Figure II. 14 Niveaux d'énergie pour un noyau de spin $I=3/2$

Dans les solides, les expressions spectrales de ces interactions dépendent de l'orientation du motif structural et donc de l'orientation de la cristallite qui les contient dans le champ magnétique principal. Si l'échantillon est sous forme de poudre, l'orientation des cristallites est aléatoire. Ainsi, les spectres statiques de poudres sont composés de raies larges correspondant à la somme de toutes les raies correspondant à l'ensemble des orientations possibles. Pour les noyaux quadripolaires ayant un spin demi-entier, la transition centrale est affectée uniquement par l'interaction quadripolaire de second ordre, et c'est donc la transition centrale de l' ^{27}Al que nous avons observée dans ce travail. Les transitions satellites donnent lieu à des bandes de rotation visibles sur certains spectres.

Pour améliorer la résolution spectrale dans les solides, l'échantillon sous forme de poudre est placé dans un rotor en zircone de 1,3 à quelques millimètres de diamètre (Figure II. 15. a) et mis en rotation autour d'un angle dit angle magique (MAS: Magic Angle Spinning) [17-18] correspondant à un angle $\theta = 54,7^\circ$, c'est-à-dire à la « grande diagonale du cube » (axe du rotor par rapport au champ B_0 , Figure II. 15. b). Ceci permet de moyenniser certaines interactions anisotropes car lors de la rotation autour de cet axe, chaque cristallite passe un temps équivalent autour des axes x, y et z du laboratoire. Cette stratégie est efficace à condition que la rotation s'effectue plus rapidement que l'action de l'interaction à moyenniser sur le système de spins.

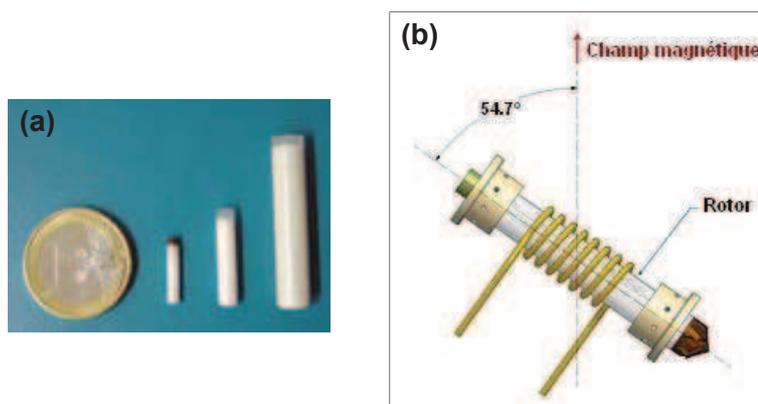


Figure II. 15 Différentes tailles de rotors utilisés en RMN (a) et rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle $\theta = 54.74^\circ$ (l'angle magique) par rapport au champ magnétique statique (b)

Pour les interactions qui restent très faibles par rapport au champ magnétique principal (anisotropie de déplacement chimique, couplage dipolaire), cette rotation permet de moyenniser totalement ou de moduler la partie anisotrope des interactions sous forme de raies fines. Le résultat est un spectre de bien meilleure résolution (Figure II. 16) permettant une étude précise des différents environnements de l'élément étudié.

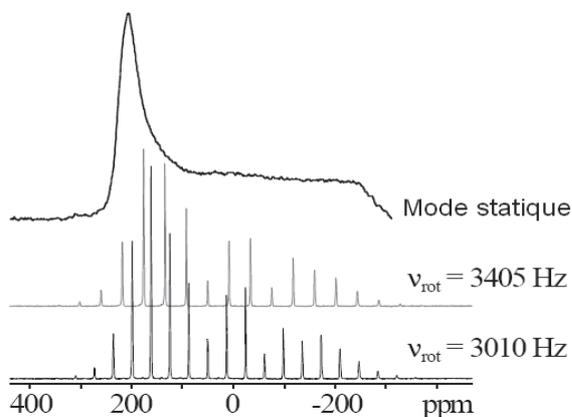


Figure II. 16 Comparaison d'un spectre RMN obtenu en mode statique avec des spectres obtenus par RMN en rotation à l'angle magique pour deux vitesses : 3405Hz et 3010Hz

Durant la rotation de l'échantillon dans le champ magnétique B_0 , un émetteur d'onde électromagnétique envoie une ou plusieurs impulsions autour de la fréquence de Larmor du spin que l'on veut étudier. Cette impulsion permet de basculer l'aimantation dans le plan xy et sa précession autour du champ magnétique durant son retour à l'état de l'équilibre génère un signal de « précession libre » (Free Induction Decay, FID) (Figure II. 17).

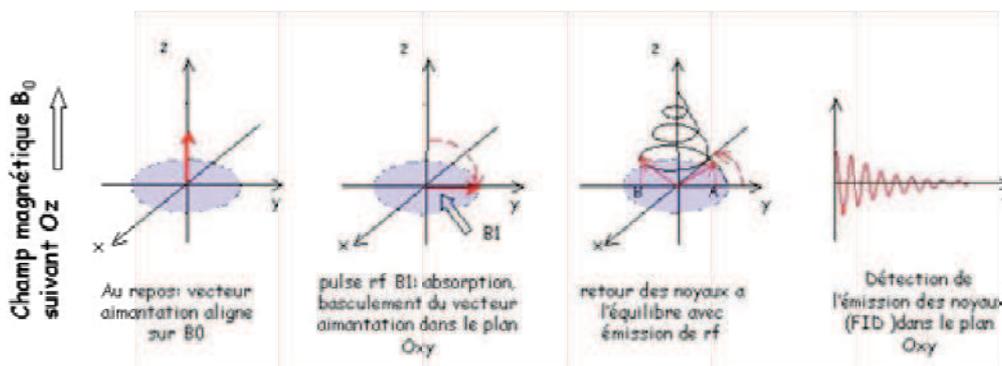


Figure II. 17 Acquisition d'un signal en RMN

Dans une expérience, cette procédure est répétée un grand nombre de fois pour améliorer le rapport signal/bruit par la sommation des FIDs. Cela peut aller de quelques minutes pour les noyaux abondants comme le proton, le phosphore, à quelques heures pour le carbone et le silicium, ou plus si l'échantillon est très dilué. Des noyaux dont l'isotope à spin non nul est très peu abondant comme ^{17}O , peuvent nécessiter un enrichissement isotopique pour avoir des temps d'analyse raisonnables. Ensuite, une transformée de Fourier sur la somme des signaux enregistrés permet d'obtenir un spectre RMN interprétable. Les positions des pics du spectre obtenu traduisent les interactions présentes. Elles se mesurent par rapport à une référence standard et s'expriment en parties par million (ppm) ce qui permet de s'affranchir de la valeur du champ magnétique statique. Le déplacement chimique est donné par la relation suivante :

$$\delta = 10^6 \times \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}}$$

avec ν est la fréquence de résonance du noyau sondé, ν_{ref} celle d'un noyau de référence. Le déplacement chimique isotrope donne des informations structurales importantes. Dans le cas du noyau ^{29}Si le déplacement chimique est sensible au degré de polymérisation des tétraèdres SiO_4 représenté par la notation Q^n avec n le nombre d'atomes d'oxygène pontants [19]. La Figure II. 18 donne les gammes de déplacement chimique isotrope des différentes unités Q^n dans des silicates cristallins. Le remplacement d'un atome d'oxygène pontant par un autre non-pontant se traduit par une augmentation du déplacement chimique de l'ordre de 10 ppm (Figure II. 18) et la substitution d'un atome silicium par un atome aluminium en second voisin du noyau ^{29}Si observé entraîne une

modification du déplacement chimique de ce noyau comme le montre la Figure II. 19 [19]. Dans cette figure, la notation $Q^n(mAl)$ utilisée correspond au tétraèdre SiO_4 avec n est le nombre d'oxygène pontant et m le nombre d'aluminium second voisin ($m \leq n$). Concernant le déplacement chimique du noyau ^{27}Al , ce dernier est sensible au degré de coordination de l'aluminium qui peut être IV, V ou VI.

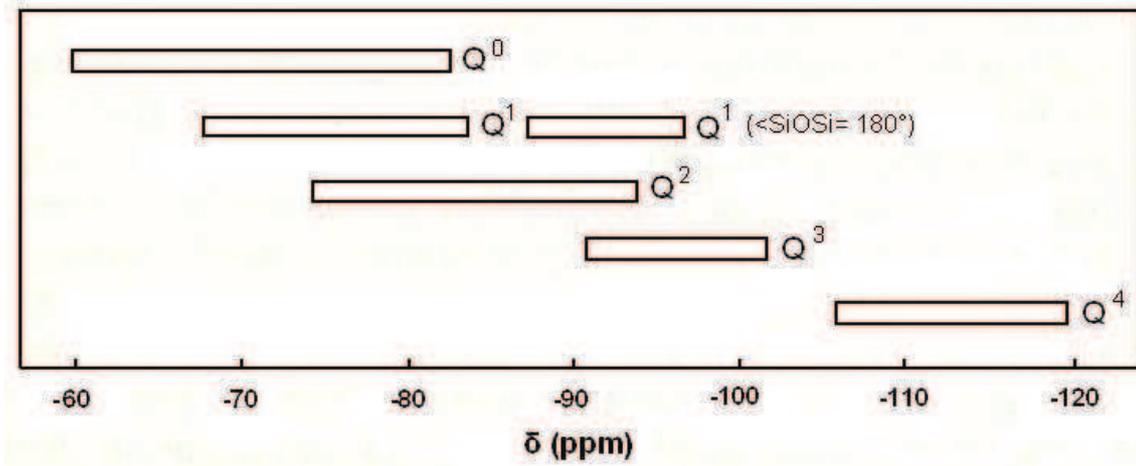


Figure II. 18 Gammes de déplacements chimiques de ^{29}Si des unités Q^n dans des silicates cristallins (d'après les travaux d'Engelhardt & Michel, 1987[19]).

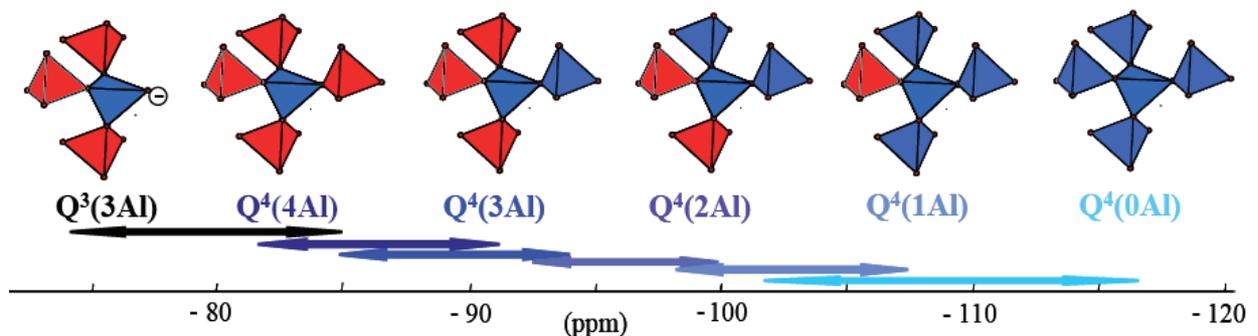


Figure II. 19 Gammes de déplacements chimiques de ^{29}Si des unités $Q^n(mAl)$ dans des aluminosilicates (d'après les travaux d'Engelhardt & Michel, 1987[19]).

II.9 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons par une cathode et la détection de signaux résultant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons émis sont produits par une cathode de tungstène parcourue par un courant, puis accélérés par un champ électrique avant de traverser un système de lentilles électromagnétiques qui les focalise sur l'échantillon (Figure II. 20. a). Les signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon sont présentés dans la Figure II. 20. b.

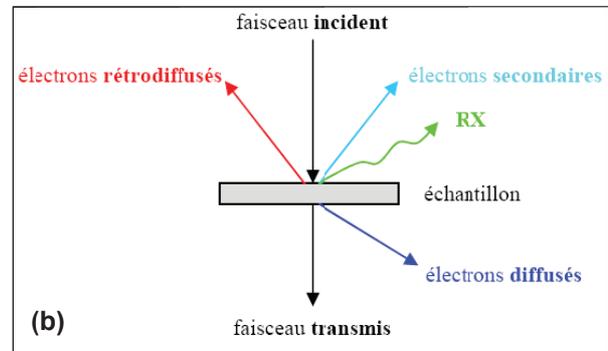
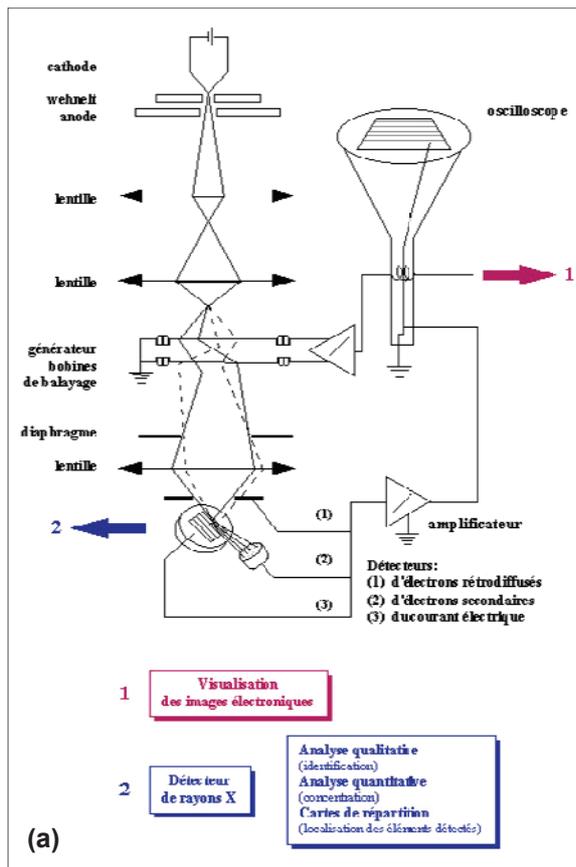


Figure II. 20 Schéma d'un microscope électronique à balayage (a) et signaux résultants de l'interaction des électrons avec l'échantillon (b)

Ces signaux peuvent donner des informations sur la topographie, le contraste chimique et la composition chimique de l'échantillon.

► Les électrons secondaires

Les électrons incidents peuvent transmettre une partie de leur énergie aux électrons peu liés de la bande de conduction provoquant ainsi leur éjection. Les électrons éjectés sont nommés électrons secondaires. Le volume d'émission de ces électrons est limité à quelques dizaines ou centaines d'angströms. Ils sont détectés par un ensemble scintillateur-photomultiplicateur-amplificateur connu sous le nom de détecteur d'Everhart-Thornley. Un collecteur placé avant le scintillateur et porté à une tension positive permet de les attirer. La quantité des électrons secondaires collectés est sensible à la topographie d'où la possibilité d'avoir des données sur les variations topographiques de l'échantillon par la détection des électrons secondaires.

► Les électrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons incidents qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux de l'échantillon. Le détecteur de ces électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau. La production des paires électron-trou formés au sein du détecteur par l'impact des électrons fournit un courant qui après amplification sert à former l'image. Comme la quantité des électrons rétrodiffusés est sensible aux numéros atomiques des atomes constitutifs de l'échantillon, l'image obtenue est contrastée en fonction des variations de composition chimique de la surface.

► Les Rayons X

Quand un électron d'une couche interne d'un atome est éjecté suite à un choc avec un électron incident, un électron d'une couche plus externe comble la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Possédant une énergie caractéristique propre à l'élément qui les a émis, l'ensemble de ces photons donnent des informations sur la composition de l'échantillon.

Dans ce travail, nous avons utilisé le MEB pour :

- Observer les cristaux de YAG dans la matrice vitreuse. Un traitement de l'échantillon par l'acide fluorhydrique était nécessaire pour révéler les cristaux.
- Déterminer la taille des cristaux de BaAl_4O_7 dans les céramiques d'aluminate de baryum.

II.10 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission utilise les électrons pour analyser les échantillons, ce qui permet de révéler de fines structures et d'étudier la structure cristalline par diffraction électronique. Un faisceau d'électrons est extrait d'un monocristal de LaB_6 par chauffage et accéléré par une forte tension (200kV dans notre cas) au niveau du canon. Ce faisceau est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla (Figure II. 21). Après interaction avec l'échantillon, plusieurs signaux sont engendrés (Figure II. 20. b).

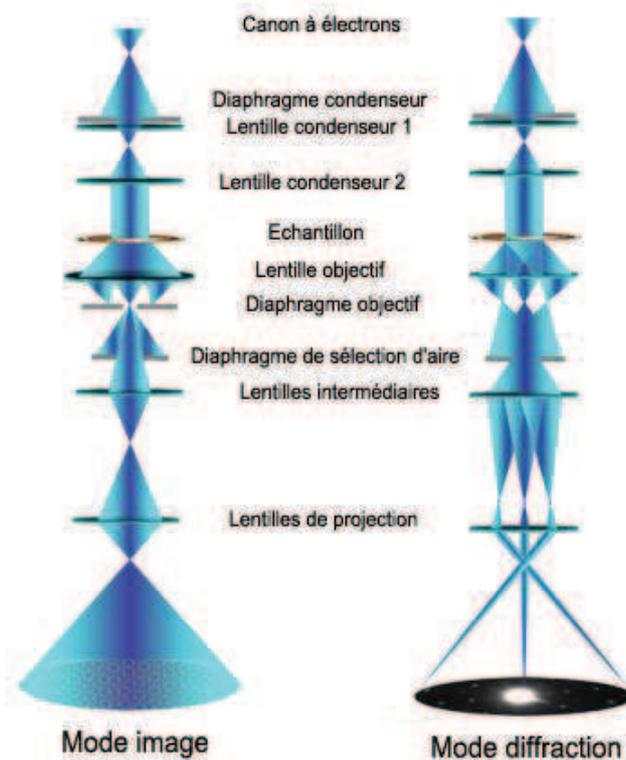


Figure II. 21 Schémas de fonctionnement du MET en mode image et en mode diffraction.

Deux modes de fonctionnement sont possibles.:

- **Mode image** : Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. Une intensité plus faible sur l'image correspond à des points de l'objet où la matière a diffusé les électrons (Figure II. 21 et Figure II. 22).

- **Mode diffraction** : Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image (le cliché de diffraction), grâce aux lentilles magnétiques (Figure II. 21 et Figure II. 23).

Comme dans le cas du MEB, les rayons X engendrés par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon servent à identifier les éléments présents et à les quantifier.

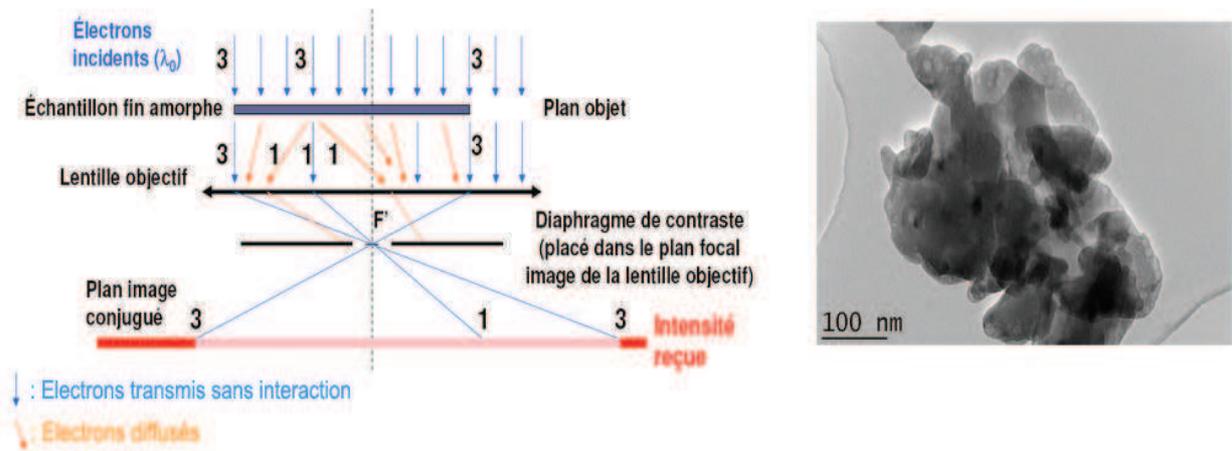


Figure II. 22 Principe de formation d'image en mode image avec un exemple (droite).

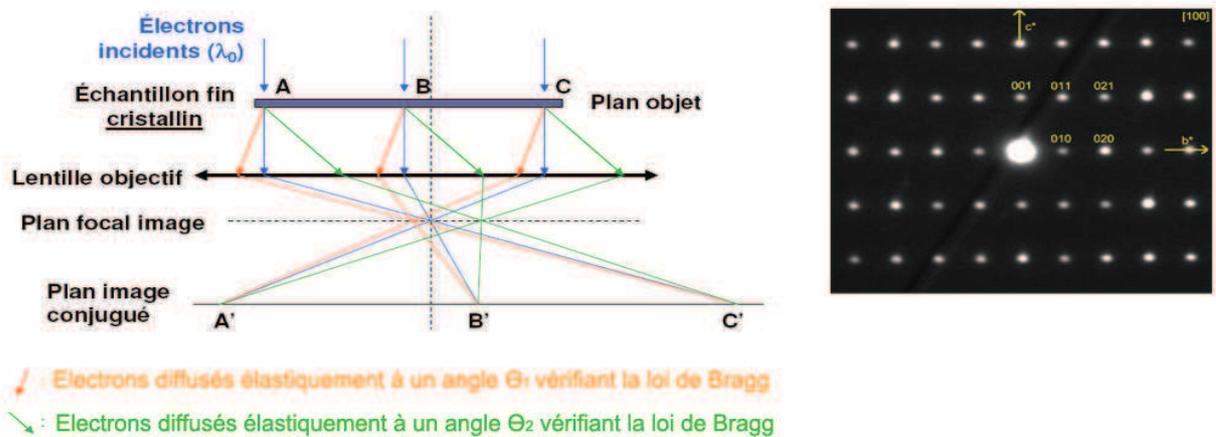


Figure II. 23 Principe de formation d'une image en mode diffraction. Exemple de cliché de diffraction électronique (droite).

L'analyse par MET nous a notamment permis :

- D'observer les cristaux nanométriques du YAG et de l'aluminate de baryum ainsi que la matrice vitreuse (présence ou non de pores, de séparation de phases, de polymorphisme) (mode image).
- De déterminer les paramètres de maille et les groupes d'espace possibles des deux nouvelles phases cristallines d'aluminate de baryum à partir de la reconstruction du réseau réciproque en se basant sur les clichés de diffraction (mode diffraction).

II.11 Polissage

Les verres et les vitrocéramiques que nous élaborons correspondent à de petites billes. L'étude de leur transmission (dans l'IR proche et le visible, cf. paragraphe II.13 «Mesure de la transmittance») nécessite une étape de polissage optique afin de former deux surfaces planes, polies et parallèles. Nous avons utilisé une polisseuse automatique (Mécapol P320), des papiers abrasifs de SiC et des suspensions diamantées pour cette opération.

II.12 Mesure de densité

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer la densité des verres et céramiques d'aluminates de baryum est basée sur le principe d'Archimède. Cette méthode nécessite de mesurer la masse des billes (vitreuses ou cristallisées) dans l'air et leur masse dans un solvant (le toluène dans notre cas) (Figure II. 24). Nous pouvons démontrer que la densité (μ) du matériau est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{\text{masse des billes} \times \mu_0}{\text{masse des billes} - \text{masse des billes dans le toluène}}$$

avec μ_0 la densité du toluène ($\mu_0 = 0.87$).

Pour déterminer μ , il suffit donc de peser les billes dans l'air, puis de les mettre dans un petit creuset tenu par un fil et d'immerger l'ensemble dans le toluène de façon à ne pas toucher les parois du récipient et mesurer la masse des billes dans cet état (Figure II. 24).

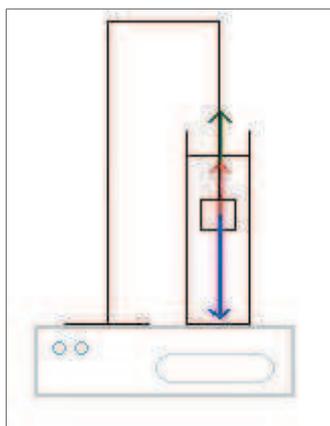


Figure II. 24 Mesure de la masse des billes immergées dans le toluène

II.13 Mesure de la transmittance

Nous avons réalisé des mesures de transmittance (T) de nos matériaux dans l'infrarouge proche et dans le visible afin de quantifier leur transparence. Les échantillons étudiés ont été polis de façon à avoir deux faces parallèles, dépourvues de rayures. La transmittance T est définie comme étant égale à I/I_0 où I_0 est l'intensité de l'onde incidente et I est l'intensité de l'onde transmise (Figure II. 25).

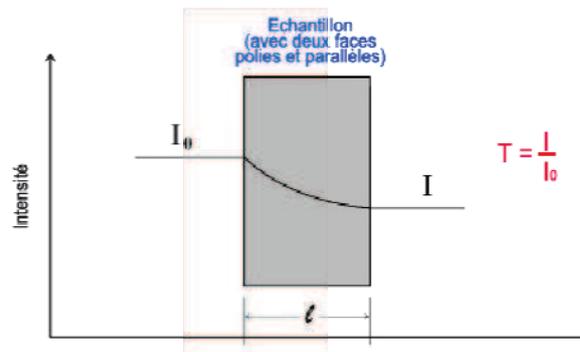


Figure II. 25 Transmission d'une onde d'intensité I_0 à travers un échantillon de largeur l .

I est inférieure à I_0 comme une partie de l'onde incidente n'est pas transmise (réflexion, absorption et diffusion par l'échantillon).

Dans le domaine de l'infrarouge : Nous avons mesuré la transmittance de nos vitrocéramiques de YAG dans l'IR proche, entre 500 et 12000 cm^{-1} avec un spectromètre Bruker Vertex 70.

Dans le domaine UV-Visible : Nous avons mesuré la transmittance de nos (vitro)céramiques d'aluminates de baryum pour une longueur d'onde de 633 nm, générée par un laser HeNe. Nous avons, en plus, mesuré la transmittance de ces matériaux dans le domaine spectral 250-800 nm, en utilisant un spectrophotomètre double faisceau Varian Cary 5000.

II.14 Spectrofluorométrie

► Mesure des spectres d'émission et d'excitation

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre SPEX FL212. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet une excitation en continu de 200 nm à 1000 nm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs de distance focale 22 cm. Le signal d'émission est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU R298P. Les spectres d'émission sont corrigés du profil de réponse de l'ensemble du système de détection grâce à un fichier de correction obtenu à l'aide

d'une lampe étalon tungstène calibrée. Les spectres d'excitation sont corrigés du profil d'émission de la lampe grâce à un système de détection de l'intensité d'excitation (Rhodamine β + P.M. de référence) situé en sortie de monochromateur d'excitation (Figure II. 26).

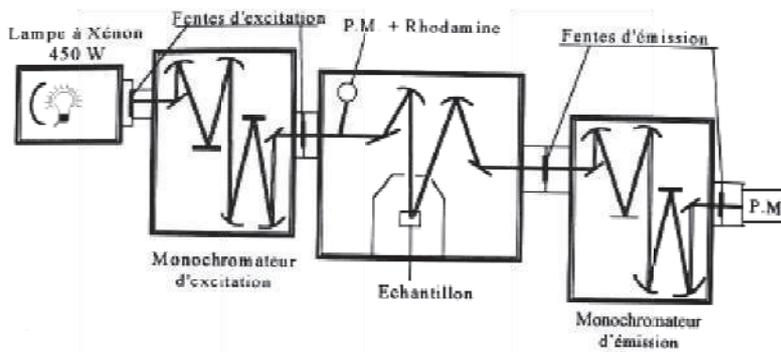


Figure II. 26. Schéma du spectrofluorimètre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission

► Quantification de la luminescence

Nous avons quantifié en intensité la luminescence des céramiques d'aluminates de baryum dopés 2.5% Eu^{2+} par comparaison avec un échantillon de calibration du National Bureau of Standards (NBS 1028 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [20-21]) qui possède un rendement quantique externe de 0.70 pour une émission verte à 525 nm (intégration de toute la bande d'émission) sous excitation UV à 260 nm. La comparaison des intégrales des bandes d'émission correspond à la comparaison des rendements quantiques externes (spectres d'émission corrigée (fonction PM et réseau) et également du flux de la lampe pour avoir une comparaison à flux constant).

► Mesure de durée de vie de l'état excité

Outre les intensités et les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, la durée de vie de l'état excité est une caractéristique importante de la fluorescence. Elle est définie comme le temps entre l'excitation de l'ion dopant et l'émission d'un photon de fluorescence. Cette durée de vie dépend non seulement de l'ion émetteur mais aussi de son environnement. Lorsqu'un ensemble d'ions est excité, la désexcitation a lieu progressivement (statistiquement) sous forme de fluorescence d'intensité décroissante dans le laps de temps suivant l'excitation.

Le déclin de la fluorescence au cours du temps décrit l'évolution temporelle de la concentration de l'ion dopant dans l'état excité depuis le moment d'excitation à $t = 0$.

Il est exprimé par la relation :

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

$I(t)$ est l'intensité de la fluorescence mesurée au temps t , I_0 l'intensité de la fluorescence mesurée immédiatement après excitation et τ représente la durée de vie de l'état excité. Les valeurs de I_0 et τ peuvent être déterminées en traçant le logarithme de l'intensité (I) en fonction du temps (t).

Pour la mesure des durées de vie de l'état excité de nos échantillons, nous avons utilisé un laser Nd:YAG SURELITE CONTINUUM L 10 (Figure II. 27) comme source excitatrice, équipé de cristaux non linéaires (longueurs d'onde de sortie : 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm) avec une longueur d'onde d'excitation de 355 nm et un taux de répétition de 10Hz.

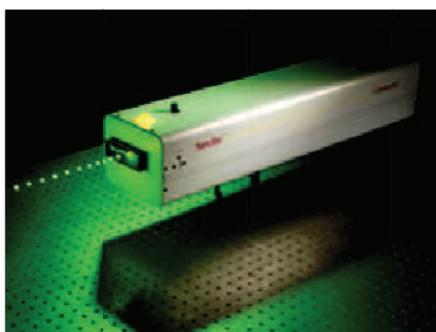


Figure II. 27 Un laser Nd:YAG SURELITE CONTINUUM L 10

La fluorescence est ensuite mesurée par une camera CCD à balayage de fente Andor Technology iStar qui permet de convertir l'émission dans l'UV et le visible (250 nm à 900 nm) en un signal électrique.

■ Références

1. Site du Laboratoire national d'Argonne : <http://www.anl.gov/>.
2. Site du Laboratoire laboratoire Léon Brillouin : <http://www-llb.cea.fr/>.
3. Site du Laboratoire d'ICMCB : <http://www.icmcb.u-bordeaux.fr/>.
4. Site de la ligne 11-BM : <http://11bm.xor.aps.anl.gov/home.html>.
5. Rodriguez-Carvajal, J., *Physica B*, 1993. **192**: p. 55.
6. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
7. <http://www.bruker-axs.com/topas.html>.
8. Rietveld, H.M., *The Rietveld Method - A Historical-Perspective*. Australian Journal of Physics, 1988. **41**(2): p. 113-116.
9. Rietveld, H.M., *The Rietveld Method: a retrospection*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2010. **225**(12): p. 545-547.
10. Boultif, A., Louer, D. *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*. Journal of Applied Crystallography, 1991. **24**(6): p. 987-993.
11. Cabeza, A., et al., *How to solve the problems for the indexation of complex materials using laboratory powder diffraction: Application to metal phosphonates*, in *European Powder Diffraction: Epdic Iv, Pts 1 and 2*, R.J. Cernik, R. Delhez, and E.J. Mittemeijer, Editors. 1996, Transtec Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 165-170.
12. Oszlanyi, G., Suto, A., *Ab initio structure solution by charge flipping*. Acta Crystallographica Section A, 2004. **60**: p. 134-141.
13. Oszlanyi, G., Suto, A., *Ab initio structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections*. Acta Crystallographica Section A, 2005. **61**: p. 147-152.
14. Palatinus, L., Chapuis, G., *Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions*. Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**: p. 786-790.
15. Baerlocher, C., McCusker, L.B., Palatinus, L., *Charge flipping combined with histogram matching to solve complex crystal structures from powder diffraction data*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2007. **222**(2): p. 47-53.
16. Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L., *JANA2006. The crystallographic computing system*. 2006.
17. Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation*. Nature, 1959. **183**(4678): p. 1802-1803.
18. Hennel, J., Klinowski, J., *Magic-Angle Spinning: a Historical Perspective* *New Techniques in Solid-State NMR*, J. Klinowski, Editor. 2005, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-14.
19. Engelhardt, G., Michel, D., *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. 1987: Wiley (Chichester West Sussex and New York)

20. Bril, A., Van Meurs Hoekstra W., Philips Res. Rep. , 1961. **16** p. 356.
21. Jubera, V., *Structures cristallines et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes LiO-B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln=terres rares)*, Université Bordeaux I. 1992.

Chapitre III

Etude de la cristallisation des verres d'aluminoborosilicates de terres rares

Dans ce chapitre, nous allons développer l'étude de la cristallisation des verres d'aluminoborosilicates de terres rares, en particulier des verres d'aluminates d'yttrium (contenant un peu de silice) et d'aluminate et borate de lanthane. La première partie de ce chapitre (Partie A) sera concentrée sur les verres d'aluminates yttrium et la seconde partie (Partie B) sera consacrée aux verres de lanthane. L'étude a pour but de comprendre les mécanismes de cristallisation de ces verres afin de mieux contrôler l'élaboration et la transparence des vitrocéramiques correspondantes.

Partie A

Etude de la cristallisation de verres d'aluminate d'yttrium: synthèse de vitrocéramiques

Dans cette partie, nous présentons l'étude de la cristallisation de verres d'aluminate d'yttrium (contenant quelques pourcents de SiO_2). Nous avons choisi d'étudier ce système pour trois raisons:

- Les vitrocéramiques transparentes de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ont des potentiels d'applications très intéressantes, notamment dans le domaine des diodes électroluminescentes blanches [1, 2]. L'étude de la cristallisation du système vitreux $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en YAG devrait permettre de mieux comprendre et contrôler l'élaboration de telles vitrocéramiques. L'objectif est également d'explorer la transparence des vitrocéramiques que nous obtenons par cristallisation contrôlée de ce verre et déterminer les facteurs l'influençant.
- Nous avons observé lors d'essais préliminaires que la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium pouvait avoir lieu au-dessous de sa température de transition vitreuse (T_g). A notre connaissance, ce phénomène n'a été rapporté qu'une seule fois dans le cas des verres d'oxydes. Il s'agissait d'un verre de phosphate de calcium étudié par Yoshihiro Abe (1979, Nature) [3]. C'est une deuxième raison qui nous a conduits à étudier la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium (à des températures de recuit inférieures à T_g).
- Peu d'études existent sur la cristallisation de verres préparés par lévitation aérodynamique à partir d'oxydes réfractaires [4]. Le verre d'aluminate d'yttrium ainsi élaboré sera donc un verre modèle.

Différents aspects ont été traités. Nous avons commencé notre étude par la détermination du domaine de vitrification du système $3Y_2O_3-5Al_2O_3-SiO_2$ (synthèse par lévitation aérodynamique et four de trempe classique). Le verre sélectionné a été analysé par DSC afin de déterminer sa température de transition vitreuse et de cristallisation. L'effet de divers agents de nucléation a été ensuite testé dans le but de favoriser la nanocristallisation. L'évolution de la fraction cristallisée, de la diffusion du rayonnement IR, de la structure locale du silicium et de l'aluminium et du paramètre de maille des cristaux formés ont été suivis durant la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium. Ces études ont démontré l'insertion des ions Si^{4+} de la matrice vitreuse dans les cristaux de YAG formés. Les conséquences de cette insertion sur la structure du YAG ont été étudiées.

III.A.1 Domaine de vitrification du système $3Y_2O_3-5Al_2O_3-SiO_2$

Le but étant de préparer une vitrocéramique de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), nous avons essayé de vitrifier un mélange d'oxydes de composition $3Y_2O_3-5Al_2O_3$, par lévitation aérodynamique couplée à un système de fusion par laser (dans un four classique atteignant $1750^\circ C$, cette composition ne fond pas). Le matériau obtenu n'est pas vitreux, il est partiellement cristallisé (Figure III. 2, diffractogramme YAG-0Si). Pour éviter cette cristallisation, nous avons ajouté un agent vitrifiant : la silice. Nos tests ont montré que le pourcentage massique minimal de SiO_2 à ajouter au système pour obtenir un verre est de 4% (Figure III. 2, diffractogramme YAG-4Si). Pour un ajout de 2%, on observe un petit pic de diffraction correspondant au YAG (Figure III. 2, diffractogramme YAG-2Si). Ci-dessous, les compositions massiques des matériaux élaborés par lévitation aérodynamique (Tableau III. 1), ainsi que les photos correspondantes des échantillons obtenus (Figure III. 1) et leurs diffractogrammes (Figure III. 2).

Tableau III. 1 Compositions massiques des mélanges d'oxydes fondus par lévitation aérodynamique couplée à un système de fusion par laser et résultats de la vitrification après la trempe

	% Y_2O_3	% Al_2O_3	% SiO_2	Résultat
YAG-0Si	57,1	42,9	0	Verre + Cristaux de YAG
YAG-2Si	55,9	42,1	2,0	Verre + Cristaux de YAG
YAG-4Si	54,8	41,2	4,0	Verre
YAG-6Si	53,6	40,4	6,0	Verre

L'aspect laiteux des billes de YAG-0Si et YAG-2Si (Figure III. 1) est dû à la présence de cristaux de YAG comme nous avons pu le vérifier par diffraction des rayons X.



Figure III. 1 De gauche à droite: billes de YAG-0Si, YAG-2Si et YAG-4Si préparées par lévitation aérodynamique

Les diffractogrammes suivants ont été enregistrés avec un temps de comptage relativement élevé (2 s/pas – détecteur linéaire) dans le but de détecter la présence des cristaux de YAG même à très faible teneur (de l'ordre du pourcent).

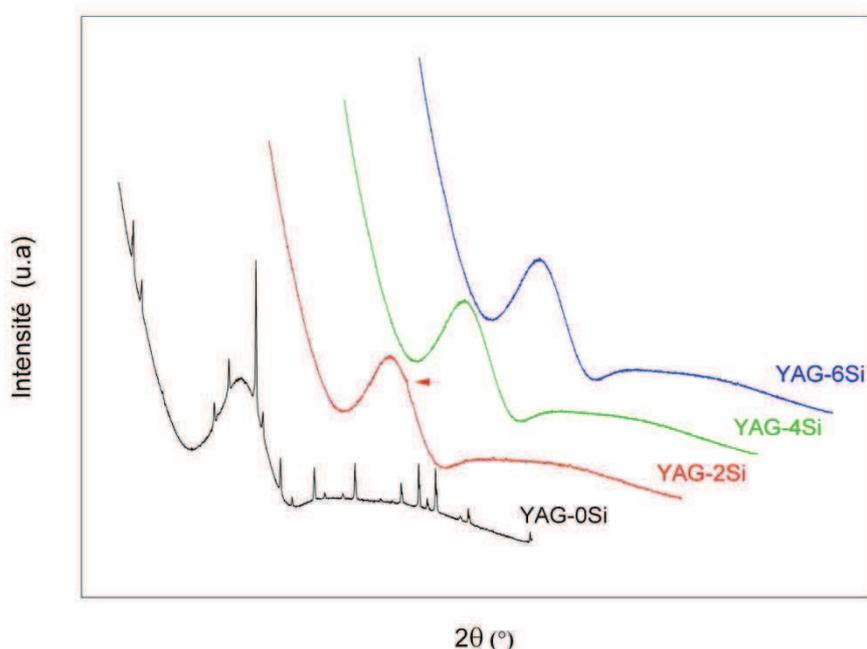


Figure III. 2 Diffractogrammes des verres de YAG-xSi ($x=0, 2, 4$ et 6) obtenus après fusion et trempage par lévitation aérodynamique (le petit pic indiqué par la flèche correspond au YAG)

Le verre choisi pour cette étude est le YAG-4Si. Une telle composition permet une vitrification totale pour un minimum de SiO_2 afin de cristalliser un maximum de YAG en évitant la formation de phases silicatées secondaires.

Ce verre ne peut pas être préparé dans un four classique (atteignant 1750°C) puisque la température de fusion du mélange initial d'oxydes est de 2160°C environ, d'après notre analyse thermique par ATD (Figure III. 5). Une plus grande quantité de silice doit être ajoutée au mélange $3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ pour arriver à le vitrifier avec un tel four (Tableau III. 2). Comme le montre les diffractogrammes de la Figure III. 3, la quantité minimale à ajouter est de 20% en masse.

Tableau III. 2 Compositions massiques des mélanges d'oxydes fondus au four et trempés à l'air et résultats de la vitrification

	% Y_2O_3	% Al_2O_3	% SiO_2	Résultat
YAG-18Si	46,8	35,2	18,0	Verre + Cristaux de YAG
YAG-20Si	45,7	34,3	20,0	Verre

Pour un pourcentage massique en silice de 18%, une cristallisation partielle a lieu (Figure III. 3, diffractogramme YAG-18Si), localisée au niveau de la surface de contact avec le creuset de platine utilisé pour la fusion (Figure III. 3).

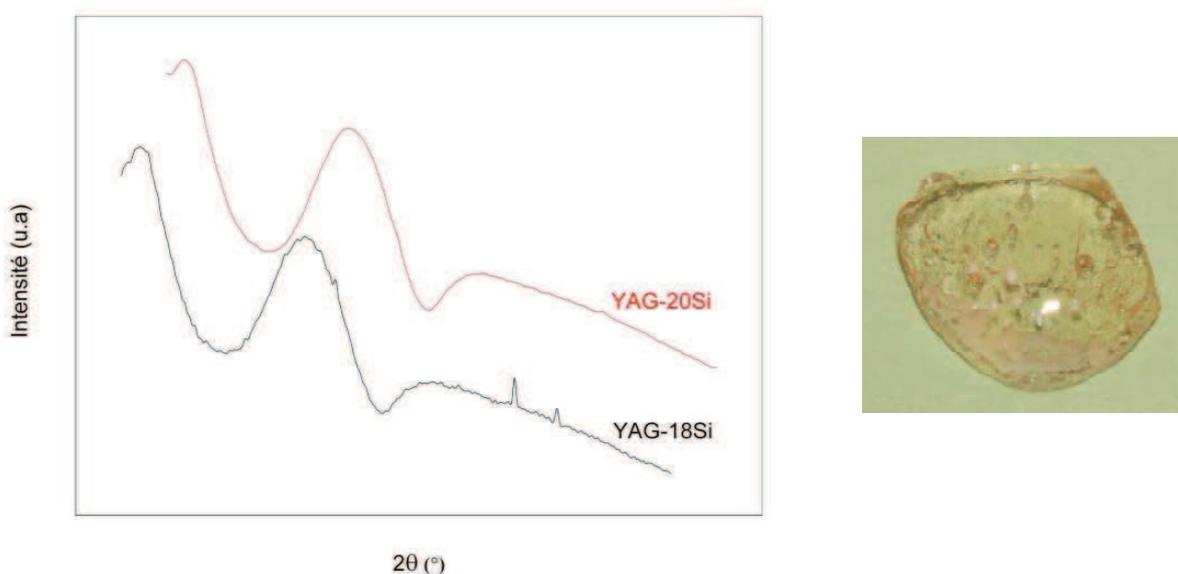


Figure III. 3 Diffractogrammes des verres de YAG-xSi ($x= 18, 20$) obtenus après fusion par four et trempé à l'air (à gauche) et verre de YAG-18Si (fusion en four) avec des cristaux blancs de YAG localisés au niveau de la surface de contact avec le creuset (à droite)

III.A.2 Homogénéité du système

Certains verres d'aluminates d'yttrium sont constitués de deux phases vitreuses de même composition mais de densité différente. Ce phénomène, principalement détecté par MET et RMN est appelé polymorphisme [5]. La première fois qu'il a été rapporté dans le cas des verres d'aluminates d'yttrium c'était en 1994 par Aasland et McMillan [6], pour des compositions $0,3 < Y/Al < 0,5$ élaborées dans un four en iridium. Pour les compositions binaires du système $Y_2O_3-Al_2O_3$ élaborées par lévitation aérodynamique et ayant le même rapport Y/Al que le verre YAG-4Si (à savoir 0,6), certaines publications rapportent la formation d'un verre dépourvu de cristaux et présentant un polymorphisme [5] et d'autres rapportent l'obtention d'un verre partiellement cristallisé sans observation de polymorphisme [7].

Dans le cas de notre verre YAG-4Si, avec les 4 % en masse de SiO_2 ajoutés, nous avons obtenu un matériau vitreux, dépourvu de cristaux (Figure III. 2), homogène et sans signe de polyamorphisme (Figure III. 4).

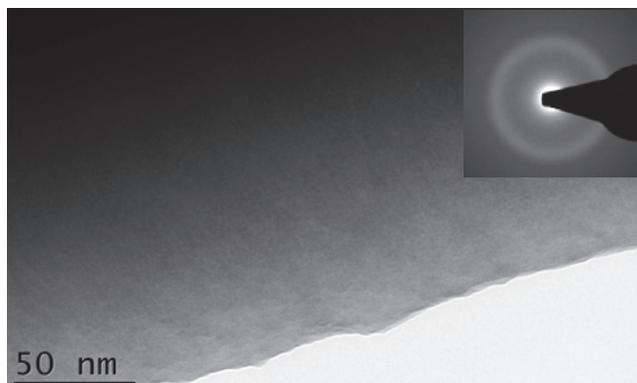


Figure III. 4 Image MET d'un éclat de verre de YAG-4Si montrant l'homogénéité du verre. En encart : le cliché du verre montrant le halo lumineux caractéristique de l'état amorphe.

III.A.3 Analyse thermique

► Détermination de la température de fusion du mélange d'oxydes (YAG-4Si)

Nous avons déterminé la température de fusion du mélange d'oxydes formant le YAG-4Si (54.8% Y_2O_3 - 41.2% Al_2O_3 - 4% SiO_2) par ATD. Le thermogramme (Figure III. 5) montre un pic endothermique correspondant à la fusion du mélange vers 2160°C.

En se basant sur ce résultat, la température que nous avons choisie pour fondre le mélange 54.8% Y_2O_3 - 41.2% Al_2O_3 - 4% SiO_2 avec les deux lasers du système de lévitation aérodynamique est de 2200°C.

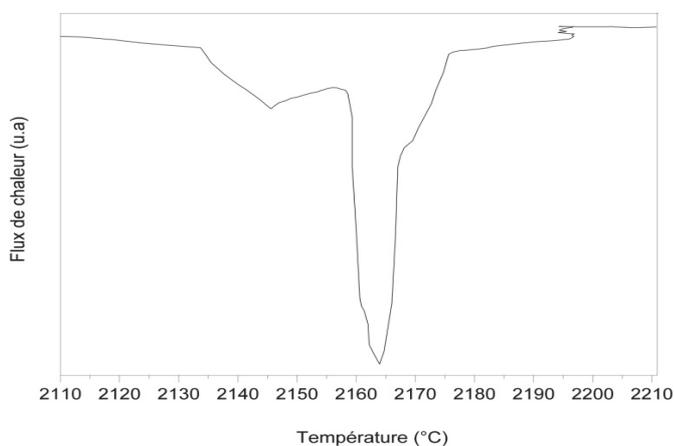


Figure III. 5 Thermogramme du mélange d'oxydes 54.8% Y_2O_3 - 41.2% Al_2O_3 - 4% SiO_2 formant le verre YAG-4Si.

► Détermination de la température de transition vitreuse du verre de YAG-4Si

L'analyse thermique du verre de YAG-4Si par DSC (vitesse de chauffe: 10°C/min-sous argon) (Figure III. 6), montre que la température de transition vitreuse de ce verre est de 888°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) et que la température de début de cristallisation (T_{onset}) est de 937°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

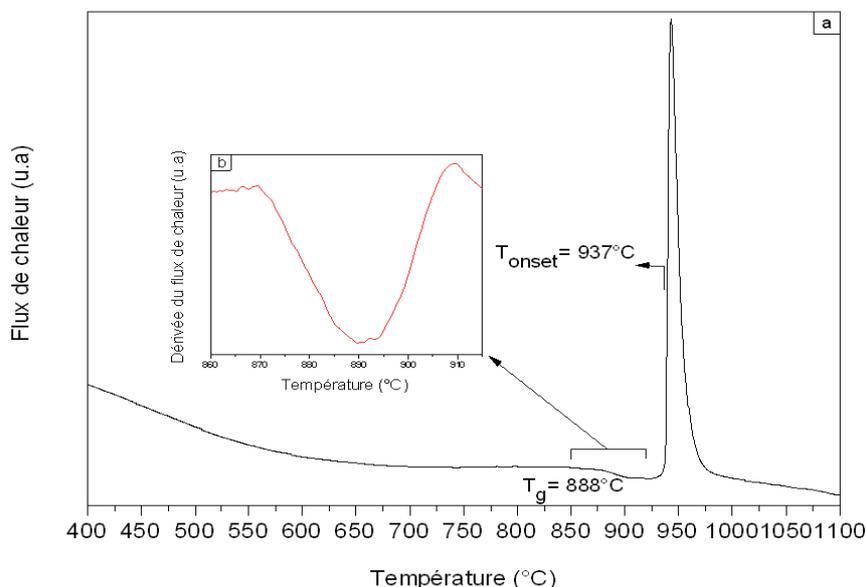


Figure III. 6 Thermogramme du verre de YAG-4Si obtenu par DSC (a) et dérivée du flux de chaleur montrant T_g à 888°C (b)

Notre verre cristallise au-dessous de la température de transition vitreuse (888°C) ainsi déterminée, comme nous allons le présenter ultérieurement. Les cristaux du YAG formés ont une température de fusion de 1940°C [8]. Ces températures vont nous servir dans les parties suivantes pour déterminer la stabilité du verre YAG-4Si vis-à-vis de la cristallisation.

► Effet de l'ajout d'agents nucléants

.Afin de favoriser la nucléation et par la suite la nanocristallisation et la transparence des vitrocéramiques obtenues, des agents nucléants peuvent être ajoutés [9-12]. Nos expériences menées par DSC nous ont montré que les agents nucléants classiques comme TiO_2 , WO_3 et ZrO_2 (ajouts de 1% en masse) ne favorisent pas la nucléation dans le système YAG-4Si. En effet, si on peut attendre d'un agent de nucléation qu'il diminue la température de cristallisation déterminée par DSC, dans notre cas l'ajout de TiO_2 , WO_3 ou ZrO_2 au YAG-4Si a déplacé les températures de cristallisation vers les hautes températures comme le montre les thermogrammes de la (Figure III. 7) (décalage de 4°C, en moyenne).

L'augmentation de la teneur de ces oxydes ajoutés (jusqu'à 5% en masse), a accentué ce déplacement de températures (décalage de 11°C, en moyenne). Dans certains cas, des phases secondaires contenant ces agents de nucléation ont précipité avec le YAG.

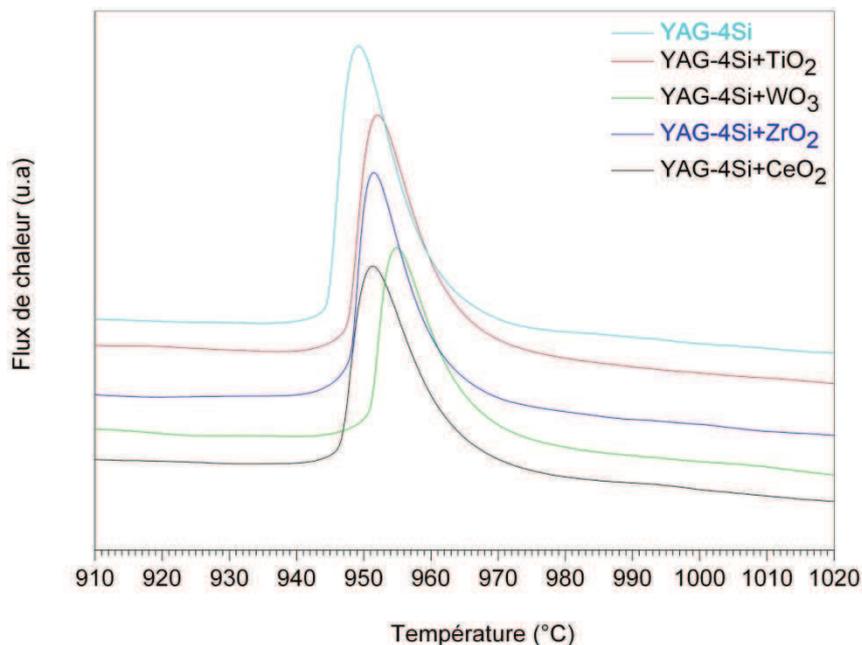


Figure III. 7 . Pics de cristallisation obtenus par DSC dans le cas du verre de YAG-4Si sans et avec 1% de TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 ou CeO_2

Concernant CeO_2 , cet oxyde n'est pas connu pour son effet nucléant mais il est généralement ajouté au mélange $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. En effet, les ions Ce^{3+} résultant de la réduction de Ce^{4+} durant la synthèse du verre (sous atmosphère réductrice ou neutre) [13, 14] sont des dopants luminescents du YAG [15]. Le thermogramme associé à son ajout (Figure III. 7) montre que cet oxyde n'affecte pas la cristallisation, vu que le pic de cristallisation du verre YAG-4Si avec CeO_2 (élaboré sous atmosphère neutre) a la même forme et position que celui du verre YAG-4Si sans CeO_2 .

Des informations supplémentaires sur le mécanisme de cristallisation de nos verres d'aluminates d'yttrium peuvent être tirées à partir du modèle Johnson-Mehl-Avrami [4]. Un test de l'applicabilité de ce modèle pour notre système vitreux a été réalisé.

► Applicabilité du modèle de Johnson-Mehl-Avrami

Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami [16-19] est fréquemment utilisé pour l'étude de la cinétique de la cristallisation non-isotherme, sans prendre en considération si ce modèle est applicable pour le système étudié ou non. Avant d'appliquer ce modèle à la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium, nous avons testé sa fiabilité dans notre cas, nos verres étant élaborés dans des

conditions particulières, avec une vitesse de trempe bien plus élevée que les verres pour lesquels ce modèle a été développé et utilisé.

Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami est basé sur l'équation suivante:

$$x = 1 - \exp[-(k.t)^n] \quad (\text{Eq.III.A.1})$$

où x est la fraction cristallisée, t le temps, n l'exposant d'Avrami et k le taux de réaction donné par:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq.III.A.2})$$

avec E_a l'énergie d'activation de la cristallisation et R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les deux paramètres importants dans ce modèle sont n et E_a . L'exposant d'Avrami n permet de préciser le mécanisme de la cristallisation. Il donne notamment des informations sur la variation du taux de germination en fonction du temps, sur le nombre de directions de croissance des cristaux et le type de cristallisation (surfactive ou volumique). L'énergie d'activation E_a renseigne quant à elle sur la stabilité du verre vis-à-vis de la cristallisation: une valeur élevée de l'énergie d'activation indique que le verre est instable.

Un des tests utilisé pour vérifier l'applicabilité du modèle de Johnson-Mehl-Avrami est expliqué dans un article de J. Málek [20]. En résumé, pour un pic de cristallisation obtenu par DSC, il faut calculer un facteur S égal à a/b avec a et b définis dans la Figure III. 8 où α est la fraction de la partie cristalline du verre et 1 et 2 sont les points d'inflexion.

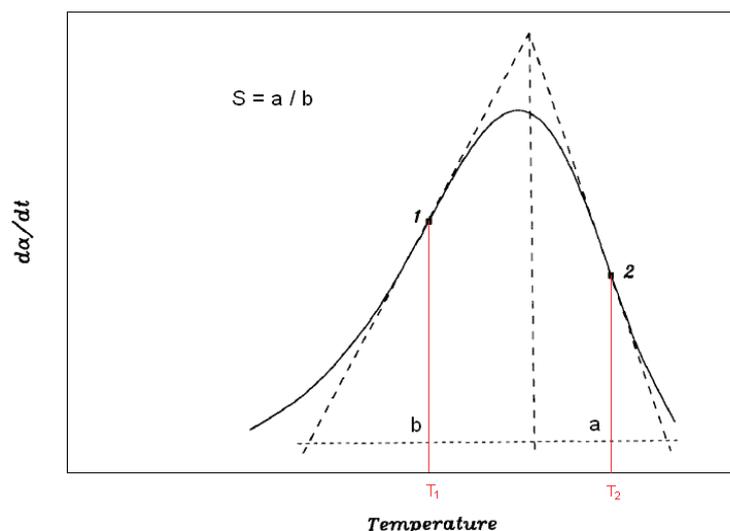


Figure III. 8 Pic de cristallisation obtenu par DSC et méthode de calcul du facteur S (d'après J. Málek [20])

Si le système suit le modèle de Johnson-Mehl-Avrami alors le facteur S calculé doit être égal à $0,916 (T_2/T_1) - 0,395$, sinon le modèle n'est pas applicable. Dans notre cas, nous avons calculé S et T_2/T_1 pour diverses expériences avec des vitesses de chauffe de 5, 10, 15 et 20 K/min. La relation qui relie ces grandeurs est $S_{YAG} = 34,714 (T_2/T_1) - 31,972$ (Figure III. 9).

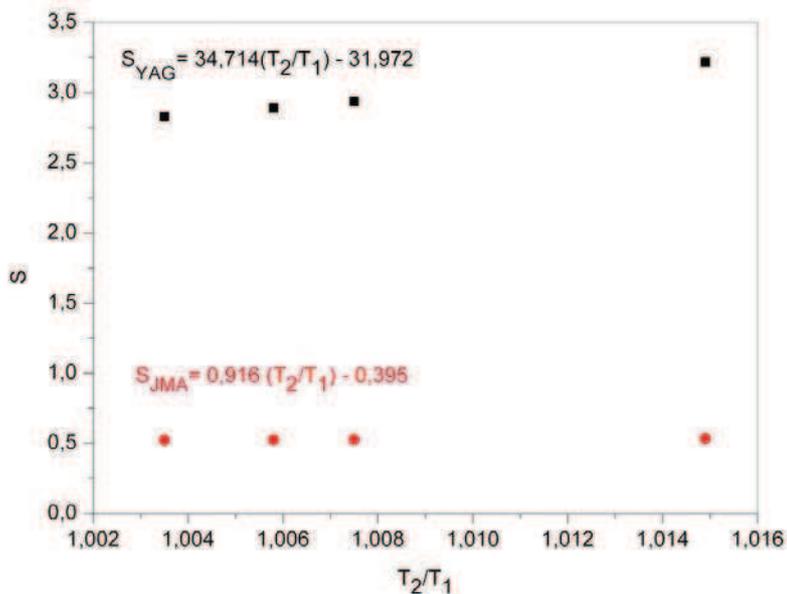


Figure III. 9 Evolution du facteur S en fonction de T_2/T_1 dans le cas du modèle Johnson-Mehl-Avrami et dans le cas de la cristallisation du verre YAG-4Si

Cette grande différence entre les valeurs de S_{JMA} et S_{YAG} indique que le modèle de Johnson-Mehl-Avrami n'est pas applicable pour notre système. Nous avons donc essayé d'élucider le mécanisme de cristallisation du verre YAG-4Si par d'autres moyens.

III.A.4 Etude de la cristallisation

Pour étudier l'avancement de la cristallisation par recuit du verre YAG-4Si, nous avons suivi l'évolution de la quantité de YAG formée en fonction du temps, pour deux températures de recuit au-dessous de T_g : 873°C ($T_g-15^\circ\text{C}$) et 863°C ($T_g-25^\circ\text{C}$) (Figure III. 10).

La détermination des fractions de YAG cristallisées a été effectuée en appliquant une méthode de quantification par affinement Rietveld par rapport à un étalon interne sur les diffractogrammes des vitrocéramiques de YAG-4Si obtenus pour divers temps de recuit à 873°C et 863°C . Nous avons utilisé l'alumine alpha comme étalon interne. Cette méthode de quantification appliquée à trois mélanges standards de compositions connues en verre d'aluminate d'yttrium et en YAG cristallisé a donné des valeurs proches des valeurs attendues (différence de 3%, en moyenne).

Cette différence est acceptable pour suivre correctement l'évolution de la cristallinité du YAG en fonction du temps. De plus, les diffractogrammes expérimentaux et calculés sont en bon accord ($R_{wp} = 3,6\%$, en moyenne) (Figure III. 11).

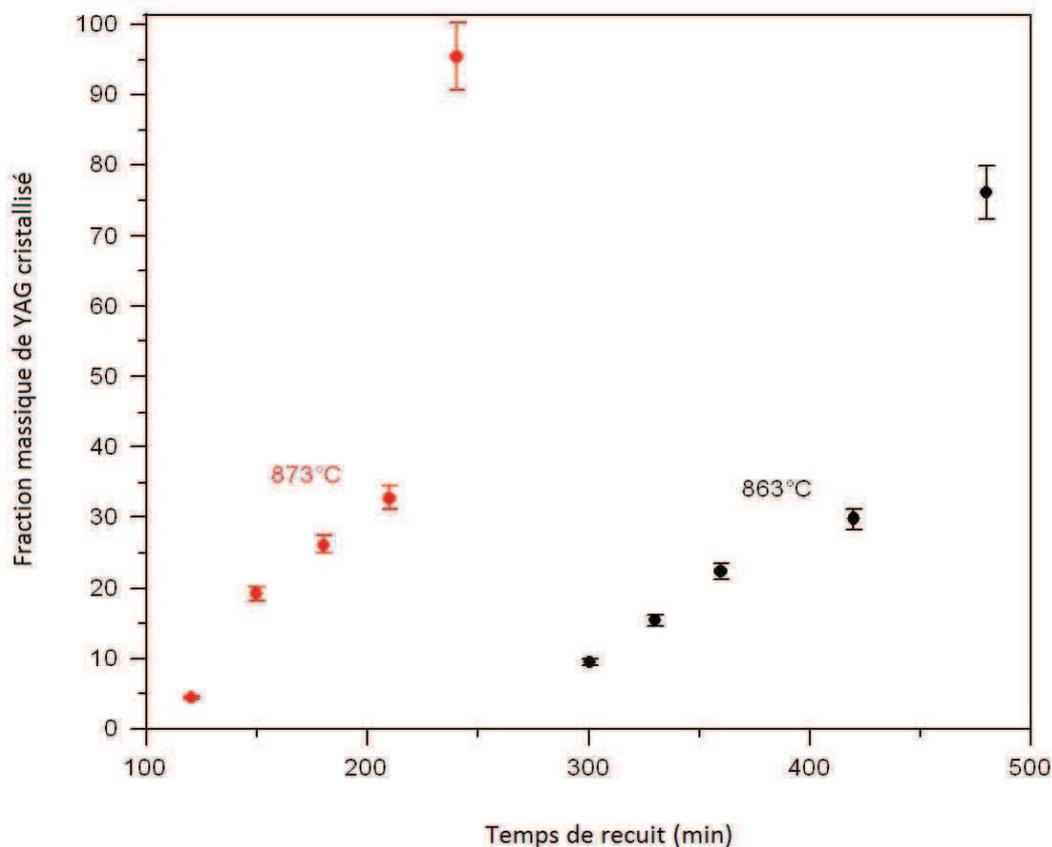


Figure III. 10 Evolution de la cristallinité du YAG cristallisé durant les recuits à 873°C et 863°C (T_g-15 °C et T_g-25 °C, respectivement)

La Figure III. 10 montre que pour les deux températures de recuit (863°C et 873°C), l'évolution de la cristallisation suit la même tendance: la fraction de YAG cristallisé augmente d'abord lentement (après un certain délai nécessaire aux phénomènes de nucléation/cristallisation) puis la cristallisation s'accélère. La même tendance est observée par spectroscopie RMN pour une température de recuit de 900°C (Figure III. 18).

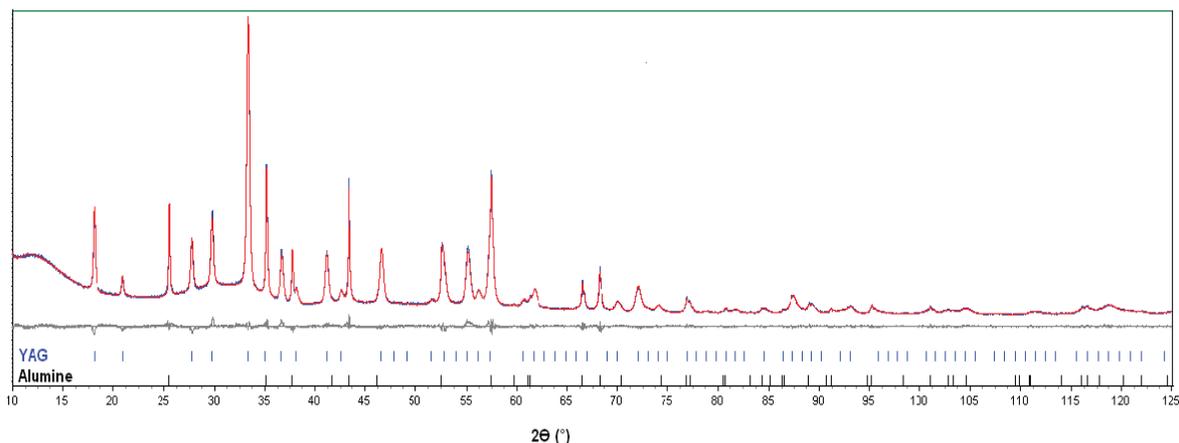


Figure III. 11 Diffractogramme expérimental (bleu) obtenu par DRX et calculé (rouge) obtenu par affinement Rietveld d'un échantillon de YAG-4Si recuit à 873°C pendant 210 min et mélangé à de l'alumine alpha (28.3% massique) ($R_{wp}=3.4\%$)

La cristallisation au-dessous de T_g est rarement observée dans le domaine des verres d'oxydes [3]. Nous pourrions expliquer cette cristallisation (Figure III. 30 et Figure III. 12) dans le cas de notre verre par la forte tendance du YAG-4Si à cristalliser. En effet, cette tendance peut être quantifiée par un facteur (K_H) proposé par Hruby [21] et donné par la relation

$$K_H = \frac{T_{onset} - T_g}{T_f - T_{onset}} \quad (\text{Eq.III.A.3})$$

T_f , la température de fusion du YAG, est bien définie ($T_f = 1940^\circ\text{C}$ [8]); T_{onset} et T_g ont été déterminées par DSC (Figure III. 6). Plus la valeur de K_H est petite, plus la stabilité du verre par rapport à la cristallisation est faible. Dans notre cas, $K_H = 0,05$ alors qu'en général, la valeur de K_H est comprise entre 0,1 et 2 [22-24]. Cette instabilité du verre correspond à la stabilité du YAG qui se traduit par sa température de fusion élevée ($T_f = 1940^\circ\text{C}$).

Un autre facteur menant à la cristallisation de notre verre au-dessous de T_g est lié à la structure et sera présenté ultérieurement. En effet, comme nous allons le montrer dans la partie RMN et la partie diffraction synchrotron, les ions Si^{4+} initialement présents dans la matrice vitreuse se trouvent incorporés dans les cristaux de YAG des vitrocéramiques. Sans cette capacité de la structure du YAG à accommoder des Si^{4+} , la cristallisation aurait nécessité la diffusion de Si^{4+} hors des cristaux. Ceci aurait été difficile à de faibles températures et la cristallisation n'aurait donc pas eu lieu au-dessous de la température de transition vitreuse.

Comme nous pouvons le voir dans la, Figure III.12 si le verre obtenu est parfaitement transparent, nos vitrocéramiques sont blanches, le degré d'opacité augmentant avec le temps de recuit.

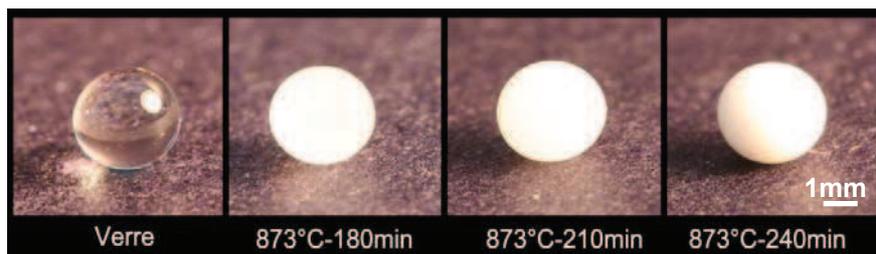


Figure III. 12 Verre de YAG-4Si et vitrocéramiques préparées pour divers temps de recuit à 873°C ($T_g-15\text{ }^\circ\text{C}$)

Les images MET et MEB des vitrocéramiques opaques (ex. Figure III. 13) montrent des cristaux polydispersés de YAG de taille comprise entre 500 et 1300 nm.

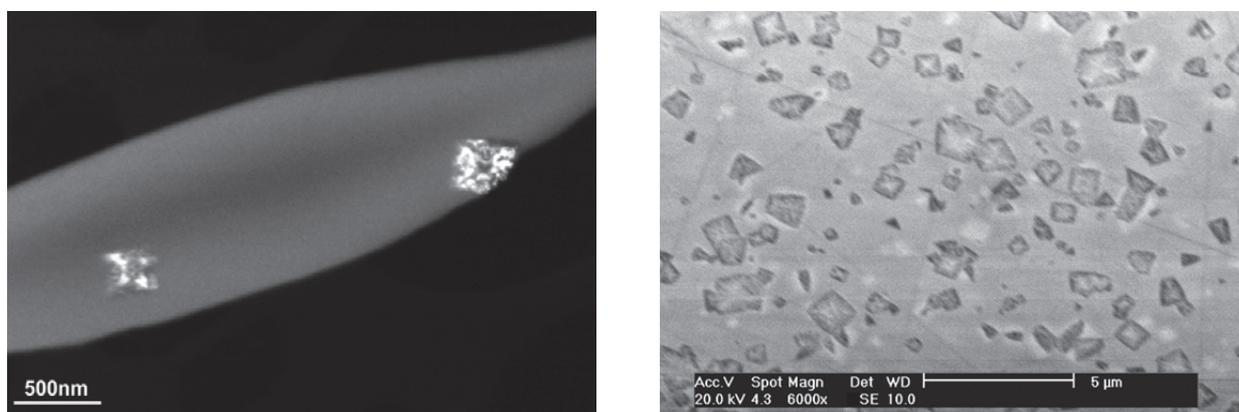


Figure III. 13 Images MET (à gauche) et MEB (à droite) de deux vitrocéramiques de YAG opaques

Des cristaux de ces dimensions diffusent la lumière visible, ce qui explique la perte de la transparence (coloration blanche) des vitrocéramiques. La différence entre les indices de réfraction du verre et des cristaux de YAG contribue également à cette perte de transparence. Cet aspect est discuté dans le paragraphe suivant.

III.A.5 Absorbance des vitrocéramiques dans l'IR

Etudier l'absorbance des vitrocéramiques permet de suivre leur pouvoir diffusant en fonction du temps et de la température de recuit. Nos vitrocéramiques étant opaques dans le visible à partir d'une certaine teneur en YAG cristallisé, nous avons choisi de suivre l'évolution de l'absorbance dans l'IR. Le degré de transparence des vitrocéramiques de YAG est contrôlé par différents facteurs : la teneur en phase cristalline, la taille moyenne des cristaux et la différence entre leur indice de réfraction et celui de leur environnement vitreux.

La transmittance (T) résultante est donnée par la relation suivante

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R_s) \exp(-\alpha d) \quad (\text{Eq.III.A.4})$$

I_0 et I sont respectivement l'intensité incidente et transmise de l'onde lumineuse, R_s est la réflectivité normale à la surface, α est le coefficient total d'atténuation prenant en compte l'absorption et la diffusion de la lumière et d est l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons mesuré la transmittance (T) de nos vitrocéramiques en fonction du nombre d'onde ω (en cm^{-1}) entre 500 et 12000 cm^{-1} . Dans la Figure III. 14, nous présentons les spectres d'absorbance ($-\text{Log } T = f(\omega^2)$) des vitrocéramiques de YAG-4Si, pour 2 températures (863°C et 873°C) et divers temps de recuit.

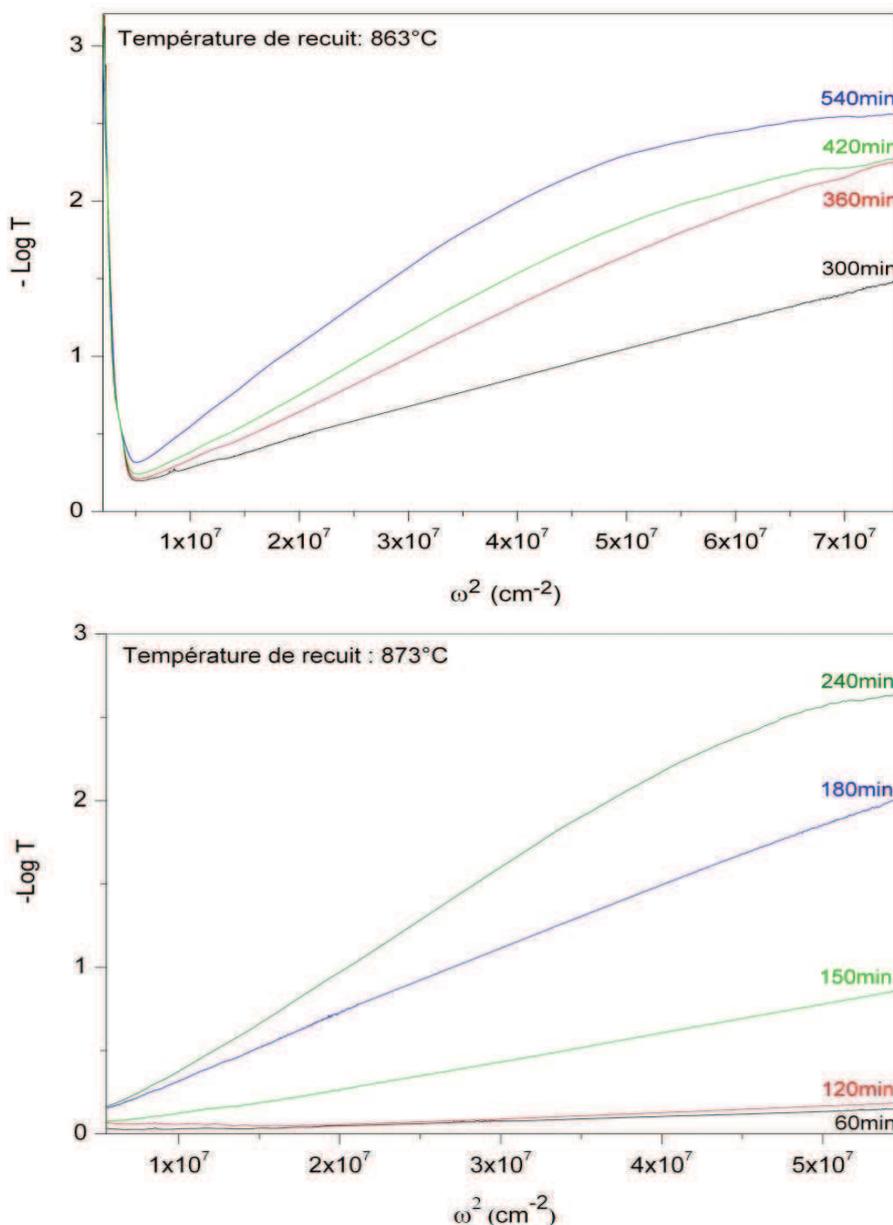


Figure III. 14 Evolution des spectres d'absorbance des vitrocéramiques de YAG-4Si élaborées à 863°C et 873°C en fonction du temps de recuit

Pour les parties des spectres où l'absorbance augmente linéairement avec ω^2 , le modèle de Rayleigh-Gans-Debye [25, 26] peut être appliqué. Selon ce modèle, le coefficient total d'atténuation (α) est donné par la relation :

$$\alpha = 3\pi^2 \gamma \omega^2 \quad (\text{Eq.III.A.5})$$

où γ est un facteur qui exprime la diffusion des ondes lumineuses par la vitrocéramique. Il est fonction de la taille moyenne des cristaux ($\langle r \rangle$) et de la différence entre l'indice de réfraction des cristaux de YAG et celui de leur environnement (Δn) [25].

$$\gamma = k \langle r \rangle \Delta n^2 \quad (\text{Eq.III.A.6})$$

k est un facteur de proportionnalité.

Les équations Eq.III.A.4 et Eq.III.A.5 permettent de considérer que pour la partie linéaire des spectres, la relation suivante peut être appliquée :

$$-\text{Log}T = \left(\frac{\alpha d}{\text{Ln}10} \right) - \text{Log}(1 - R_s) = \left(\frac{3\pi^2 \gamma \omega^2 d}{\text{Ln}10} \right) - \text{Log}(1 - R_s) \quad (\text{Eq.III.A.7})$$

En se basant sur l'équation III.A.7, nous avons déterminé γ pour nos différentes vitrocéramiques à partir des pentes des droites ajustant les parties linéaires de leur spectre d'absorbance (Figure III. 14). La figure suivante présente la variation de γ en fonction de la fraction massique de YAG cristallisé, pour les deux températures de recuit: 863°C ($T_g - 25$ °C) et 873°C ($T_g - 15$ °C).

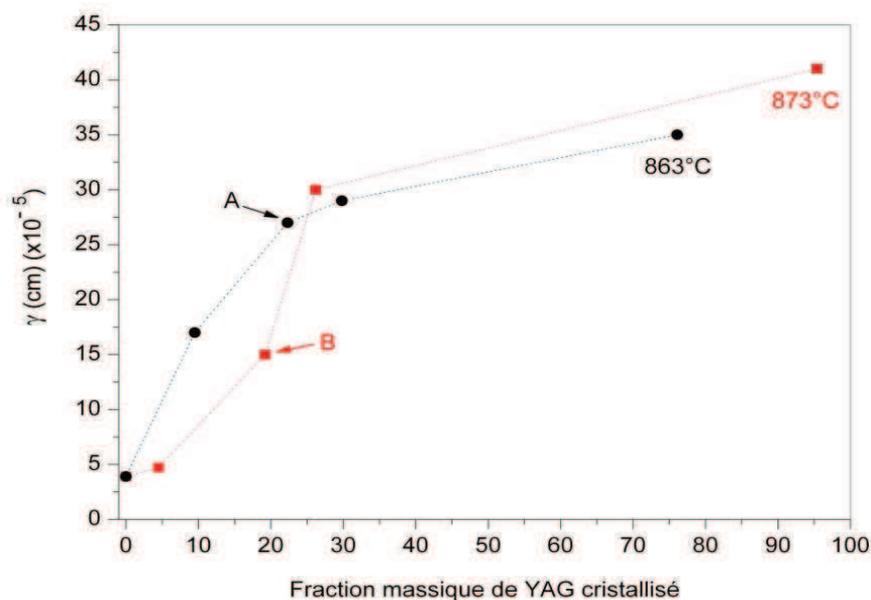


Figure III. 15 Variation de la diffusion des vitrocéramiques en fonction de la fraction massique de YAG cristallisé

Le graphe de la **Figure III. 15** montre que pour une quantité donnée de YAG cristallisé inférieure à 25%, les vitrocéramiques préparées à 873°C sont plus transparentes (moins diffusantes) que celles préparées à 863°C (avec un temps de recuit plus long). On pourrait donc penser que pour la première température de recuit, les cristaux de YAG sont plus nombreux et petits que dans le cas de la seconde température, ce qui rend les vitrocéramiques préparées à 873°C plus transparentes pour la même teneur en YAG. Nous avons confirmé cette idée expérimentalement en observant par MEB les cristaux de YAG des vitrocéramiques correspondantes aux points A et B du graphe précédent (Figure III. 15). Afin de révéler les cristaux de YAG, les vitrocéramiques ont été plongées 3 minutes dans du HF concentré à 40% puis rincées dans l'acide borique saturé pendant 5 à 6 heures avant d'être rincées dans de l'eau distillée (1h, renouvelée régulièrement) pour finir dans le bac à ultrasons pendant environ 5 minutes dans un récipient d'éthanol. Les images MEB (Figure III. 16) montrent clairement que dans le cas de la vitrocéramique recuite à 873°C pendant 150 min, les cristaux de YAG sont plus petits (550 nm en moyenne) que dans le cas de la vitrocéramique recuite à 863°C pendant 360 min (800 nm en moyenne).

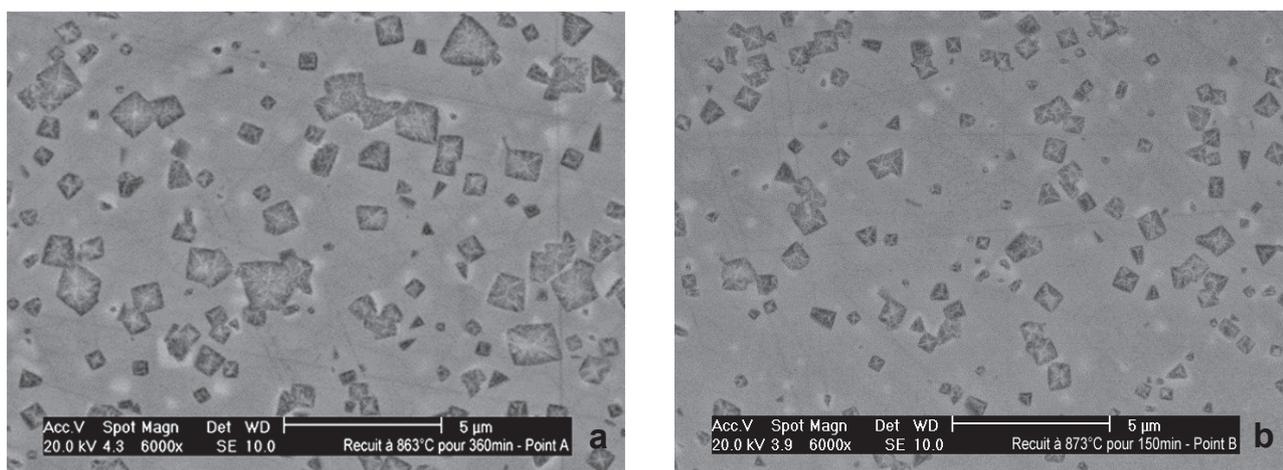


Figure III. 16 Images MEB de deux vitrocéramiques de YAG: une élaborée par recuit à 863°C pendant 360 min du verre de YAG-4Si (a) et une par recuit à 873°C pendant 150 min (b). Ces deux vitrocéramiques correspondent respectivement aux points A et B de la Figure III. 15

Pour une teneur en YAG inférieure à 30%, γ augmente presque linéairement (Figure III. 15). Dans cet intervalle, Δn est constant et γ est donc proportionnel à $\langle r \rangle$ (Eq.III.A.6). Pour des quantités élevées de YAG, la variation de γ s'écarte du modèle linéaire. Cette diminution (par rapport aux valeurs attendues) peut être expliquée par la diminution de Δn . En effet, Δn est la différence d'indice de réfraction entre les cristaux et leur environnement. Pour les faibles teneurs en YAG, les cristaux sont enrobés dans le verre donc Δn est la différence d'indice de réfraction entre les cristaux de YAG et leur environnement vitreux.

Cette différence reste constante jusqu'à des teneurs élevées en YAG où les cristaux deviennent adjacents et la valeur de Δn diminue pour devenir égale à la différence entre l'indice de réfraction des cristaux de YAG et celui du verre résiduel situé aux joints de grains. Cet écart important de γ montre que la valeur de Δn entre le verre et les cristaux est non négligeable. Ce facteur contribue probablement fortement à la diffusion de la lumière par les vitrocéramiques.

III.A.6 Etude structurale par RMN

Afin d'étudier la structure locale autour de l'aluminium et du silicium dans le verre YAG-4Si et les cristaux de YAG, nous avons caractérisé nos échantillons vitreux et cristallisés par RMN ^{27}Al et ^{29}Si .

► Etude par RMN ^{27}Al

La position des pics du spectre RMN ^{27}Al nous renseigne sur le degré de coordination de l'aluminium et leur largeur est liée à l'ordre de l'environnement local de l'aluminium.

Le spectre ^{27}Al RMN (Figure III. 17. A) montre que le verre initial (YAG-4Si) présente trois larges pics caractéristiques des verres d'oxydes correspondant à des Al tétra, penta et hexa-coordinés (Figure III. 17, C).

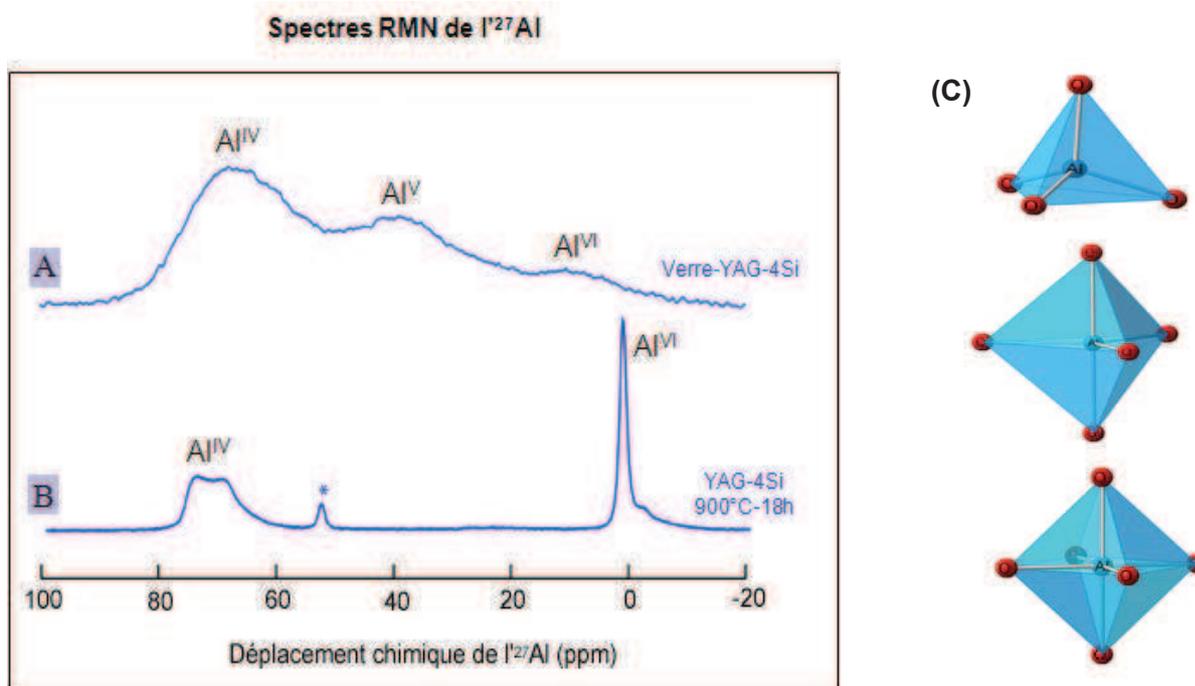


Figure III. 17 A: spectre RMN ^{27}Al du verre de YAG-4Si, B: spectre RMN ^{27}Al du YAG obtenu par cristallisation du verre de YAG-4Si par recuit à 900°C pendant 18h (B) (à gauche), C: du haut vers le bas: aluminium tétracoordiné, pentacoordiné et hexacoordiné (à droite)

Après 18 h de recuit à 900°C, le verre est complètement cristallisé et son spectre (Figure III. 17. B) est celui du YAG cristallin. Nous pouvons remarquer qu'il y a deux pics donc deux sites d'aluminium, tétraédrique et octaédrique, ce qui est en accord avec la structure cristalline connue du YAG (Figure III. 21). Le pic noté avec un astérisque correspond à une bande de rotation. Connaissant la signature du verre YAG-4Si et des cristaux de YAG en RMN, il est possible de suivre la cristallisation du verre par cette technique.

Les spectres RMN suivants (Figure III. 18) présentent l'évolution qualitative et quantitative des environnements de l'aluminium durant le recuit à 900°C. Au début, le verre de YAG-4Si présente trois larges pics caractéristiques de l'état amorphe (Figure III. 18. a). Les pics fins du YAG commencent à apparaître à partir de 20 min de recuit (Figure III. 18. b). Pour 60 min de recuit, le signal correspond principalement aux cristaux de YAG (Figure III. 18. d). Le changement brusque du signal entre les spectres c et d indique que la cristallisation a lieu essentiellement entre 45 et 60 min de recuit. Cette observation est en accord avec les résultats précédents : accélération de la cristallisation après une phase de nucléation/cristallisation relativement lente (Figure III. 10).

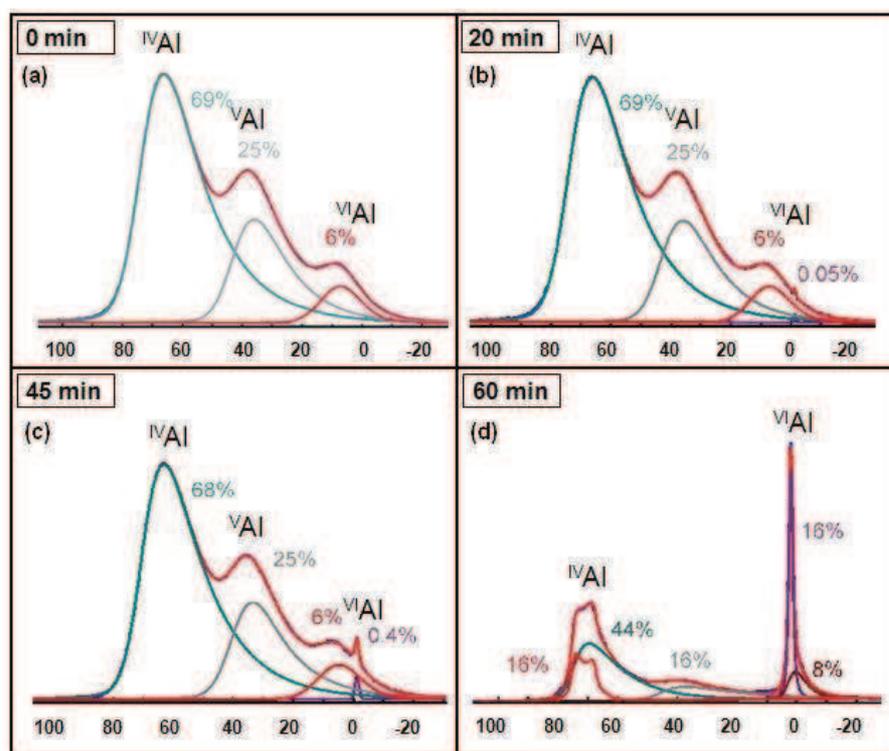


Figure III. 18 Evolution des spectres RMN d'²⁷Al en fonction du temps de recuit du YAG-4Si à 900°C. Les pourcentages figurant sur ces spectres correspondent aux pourcentages de chacun des sites d'aluminium.

Une étude similaire a été réalisée afin de suivre l'évolution de l'environnement local du silicium durant la cristallisation.

► Etude par RMN ^{29}Si

Le déplacement chimique isotrope du ^{29}Si est porteur d'une information structurale importante puisqu'il est sensible au nombre des oxygènes non-pontants reliés au silicium et à l'environnement chimique local du ^{29}Si . La notation $Q^n(m\text{Al})$ que nous allons utiliser dans cette partie décrit la structure des tétraèdres SiO_4 avec n le nombre d'oxygènes pontants et m le nombre d'aluminiums en seconds voisins par rapport au silicium. Le déplacement chimique du ^{29}Si est fonction des valeurs de m et n [27].

Le spectre RMN ^{29}Si du verre de YAG-4Si enrichi en ^{29}Si montre un large pic entre -70 ppm et -85 ppm (Figure III. 19. A). Ce pic correspond à des ions Si^{4+} dans des environnements type $Q^3(3\text{Al})$ et $Q^4(4\text{Al})$ (Figure III. 19. D) [27, 28].

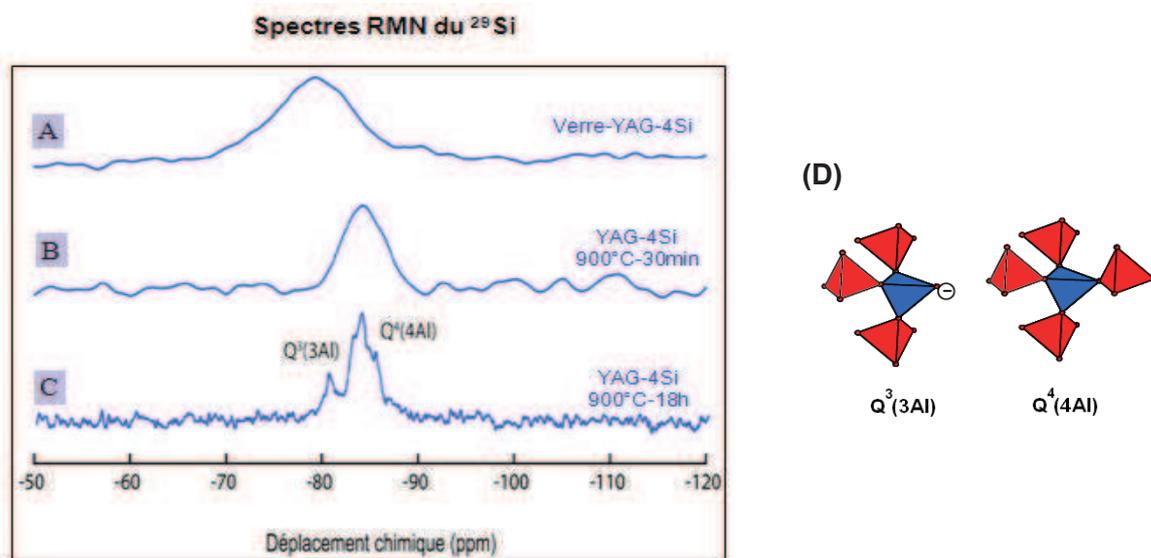


Figure III. 19 Spectres RMN ^{29}Si du verre de YAG-4Si (A) et du YAG-4Si recuit à 900°C pendant 30min (B) et 18h (C) (à gauche) et structures des entités $Q^3(3\text{Al})$ et $Q^4(4\text{Al})$ (à droite)

Après recuit du verre pendant 30 min à 900°C , ce pic devient plus fin, entre -80 et -87ppm (Figure III. 19. B), ce qui correspond à des environnements $Q^3(3\text{Al})$ et $Q^4(4\text{Al})$. Cet affinement du pic indique que l'environnement du silicium est devenu plus ordonné. Après 18h de recuit, on observe plusieurs pics très fins (Figure III. 19. C). La finesse de ces pics révèle l'environnement cristallin des ions Si^{4+} . Cependant, l'analyse par diffraction synchrotron de l'échantillon montre qu'aucune autre phase cristalline que le YAG n'est formée (Figure III. 24). Les ions Si^{4+} ne peuvent donc qu'être présents dans ces cristaux.

Cette déduction est confirmée par les expériences D-HMQC (Dipolar Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) [29]. En effet, cette expérience permet d'obtenir le spectre des aluminiums qui sont à proximité des ions $^{29}\text{Si}^{4+}$. Le spectre D-HMQC du YAG obtenu par cristallisation du verre YAG-4Si (Figure III. 20. B) présente les mêmes pics que les aluminiums du YAG (Figure III. 20. A), ce qui signifie que les aluminiums à proximité de Si^{4+} sont des aluminiums du YAG, donc les ions de silicium sont présents dans ces cristaux. Il faut noter que ces pics sont déplacés approximativement de -2,5ppm par rapport à ceux du spectre 1D du YAG, ce qui est un effet attendu et dû à la proximité des ions Si^{4+} de ces aluminiums [30].

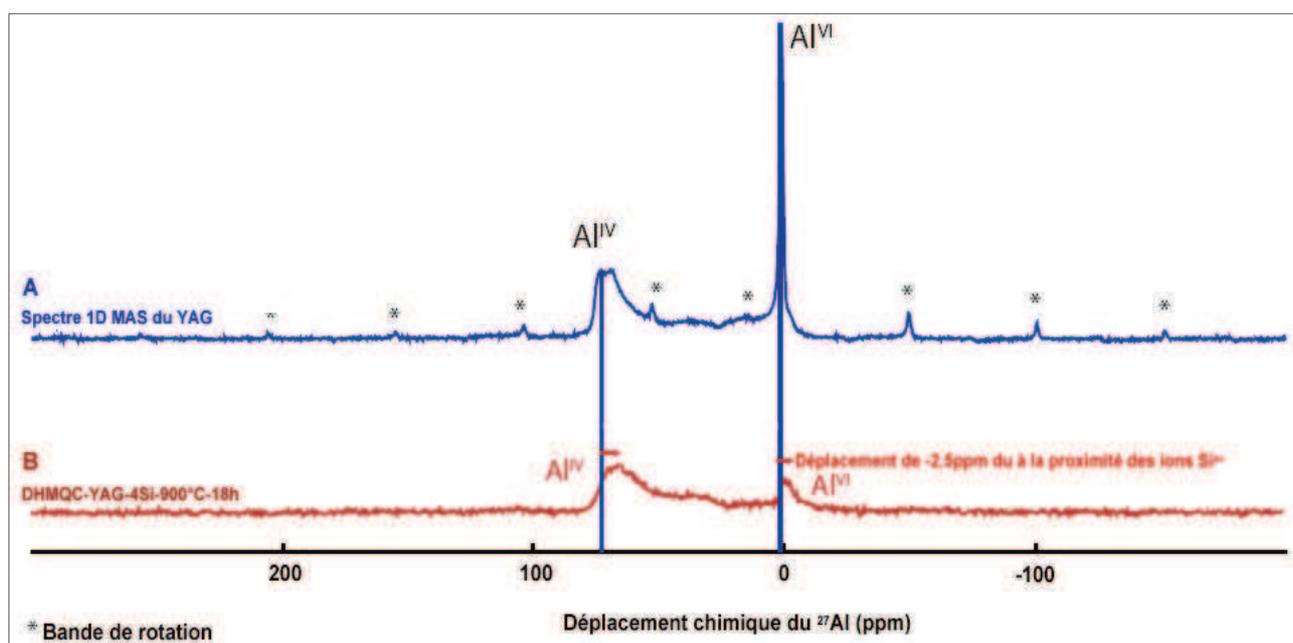


Figure III. 20 A: Spectre 1D MAS du YAG. B: Spectre D-HMQC du YAG élaboré par cristallisation du verre de YAG-4Si par recuit à 900°C pendant 18h

Il faut noter que les pics obtenus par D-HMQC (Figure III. 20. B) présentent une distribution des couplages quadripolaires relativement large, indiquant que la structure au voisinage direct des ions Si^{4+} est moins ordonnée que le reste de la structure.

III.A.7 Détermination du site de substitution par RMN

La structure cristalline du YAG est cubique ($a = 12.008(5)$ Å, groupe d'espace : Ia-3d [31]). Elle peut être représentée par la formule $\text{Y}_3 \text{B}^{\text{VI}}_2 \text{B}^{\text{IV}}_3 \text{O}_{12}$. Les ions Y^{3+} occupent les sites 24 (c) et ont un degré de coordination de 8. Cette structure présente deux sites pour l'aluminium: un site B^{IV} tétraédrique et un site B^{VI} octaédrique (Figure III. 21).

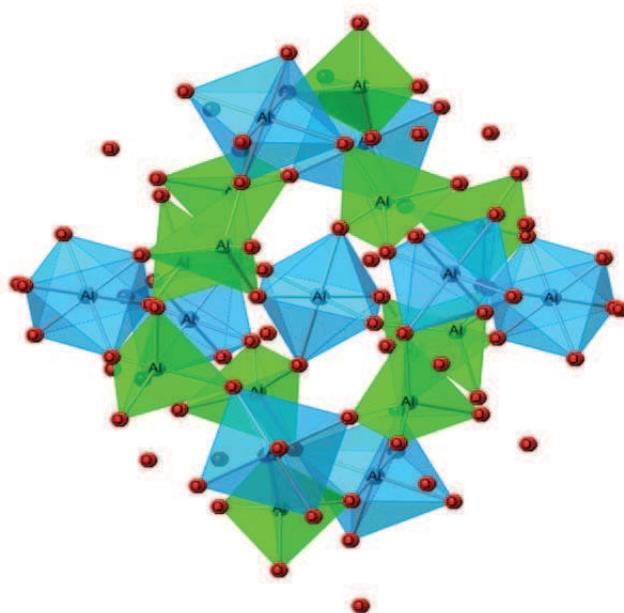


Figure III. 21 Structure cristalline du YAG montrant les sites d'aluminium tétraédriques (en vert), les sites d'aluminium octaédriques (en bleu) et les ions d'oxygène (en rouge)

D'après le spectre RMN présenté sur la Figure III. 19. C, nous pouvons supposer que les ions Si^{4+} occupent les sites B^{IV} comme les pics de ce spectre correspondent à des ions Si^{4+} dans un état tétracoordiné. Les résultats obtenus par diffraction synchrotron sur poudre que nous allons présenter dans la partie suivante confirment cette déduction.

Outre la tendance élevée du verre de YAG-4Si à cristalliser, la capacité de Si^{4+} à s'incorporer dans la structure du YAG (comme nos résultats RMN le montrent) facilite également la cristallisation au-dessous de la température de transition vitreuse. En effet, si la cristallisation du YAG nécessitait la diffusion de Si^{4+} hors des cristaux (ce qui est difficile à de faibles températures), la cristallisation n'aurait sans doute pas lieu au-dessous de T_g . L'insertion des ions Si^{4+} dans les cristaux du YAG a des conséquences sur leur structure que nous allons présenter et étudier dans la partie suivante.

III.A.8 Effet de l'insertion des ions Si^{4+} sur la structure cristalline du YAG

► Réduction de la maille cristalline du YAG

Comme le rayon de Si^{4+} (IV) est de 0,4 Å selon les tables de Shannon-Prewitt, donc plus petit que celui de Al^{3+} (IV) (0,53 Å) [32], l'incorporation de Si^{4+} dans la structure cristalline du YAG devrait réduire le paramètre de maille (a).

Nous avons déterminé la valeur de ce paramètre (a) par affinement Rietveld et suivi sa variation en fonction des conditions de recuit. Les résultats sont présentés dans la Figure III. 22.

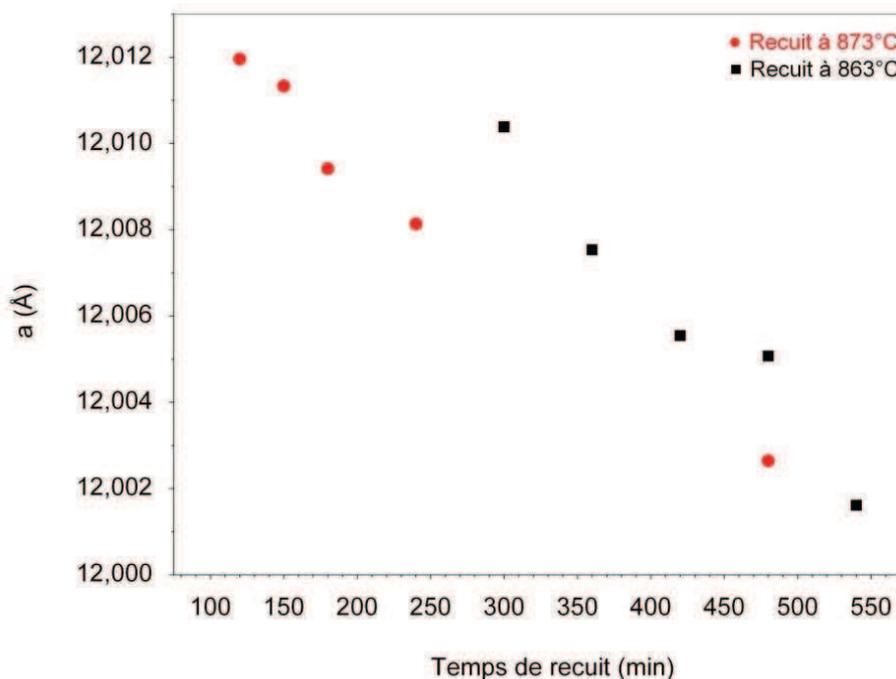


Figure III. 22 Evolution du paramètre de maille (a) du YAG durant la cristallisation du verre YAG-4Si à 873°C et 863°C.

Le graphe ci-dessus montre que durant la cristallisation, le paramètre a diminue continuellement pour les deux températures de recuit. Cette diminution perdure même après la cristallisation complète du verre: nos affinements montrent qu'un recuit supplémentaire de 12h à 863°C d'une vitrocéramique complètement cristallisée fait diminuer le paramètre de maille du YAG de 12,00161(2) Å à 11,99541(1) Å.

Ces observations peuvent être expliquées par le fait que la substitution d'un Al^{3+} de rayon 0,53 Å par un ion Si^{4+} de charge différente et de rayon plus petit 0,4 Å implique une réorganisation de la structure afin d'accommoder les ions Si^{4+} et conserver l'électroneutralité. Cette réorganisation durant le recuit est exprimée par une diminution continue de la maille cristalline jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint.

Dans la Figure III. 23 nous présentons les paramètres cristallins des cristaux de YAG en fonction du taux de cristallisation dans les vitrocéramiques, pour les deux températures de recuit : 873°C et 863°C.

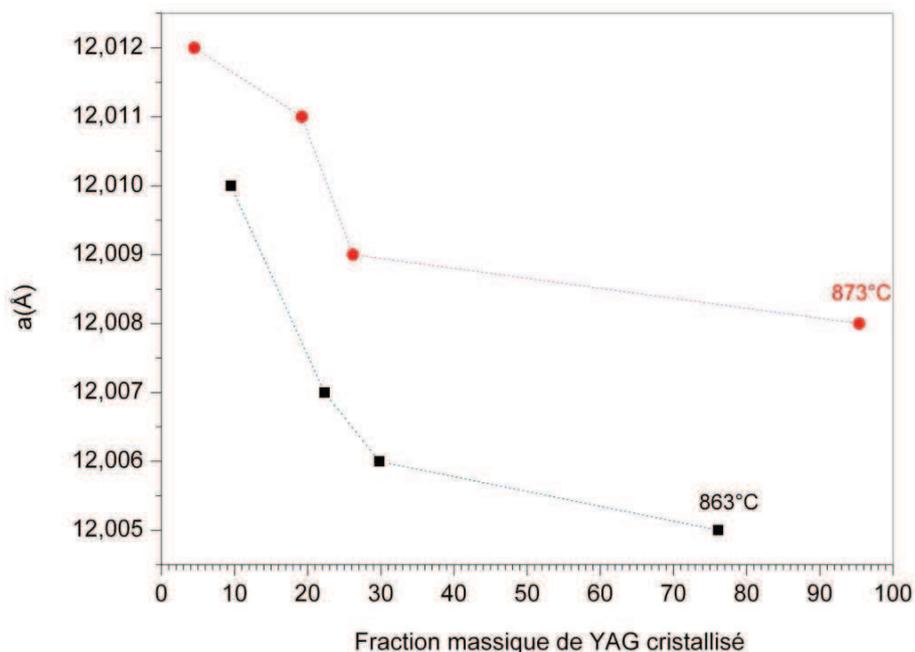


Figure III. 23 Evolution du paramètre de maille (a) en fonction de la fraction massique de YAG cristallisé, pour deux températures de recuit (873°C et 863°C)

Nous pouvons remarquer que pour la même quantité de YAG formé, le paramètre de maille a pour le recuit à 863°C est toujours inférieur à celui obtenu pour le recuit à 873°C. Le paramètre temps paraît avoir une importance prépondérante par rapport à la température (lorsqu'il s'agit d'une augmentation limitée de 10 °C) sur la réorganisation structurale.

► Evolution des distances interatomiques du YAG substitué

Dans le but de déterminer l'effet de la substitution des ions Al^{3+} par Si^{4+} dans les sites B^{IV} sur les longueurs des liaisons $B^{IV}-O$ et $B^{VI}-O$, nous avons analysé par diffraction synchrotron sur poudre et comparé deux types de YAG: du YAG formé par cristallisation d'une matrice de YAG-0Si (ne contenant pas de silice (Tableau III. 1)), ces cristaux de YAG sont dépourvus de Si^{4+} et du YAG formé par cristallisation d'une matrice de YAG-4Si et contenant donc des ions silicium. Par la méthode Rietveld (Figure III. 24 et Figure III. 25), nous avons affiné les paramètres de maille et les longueurs des liaisons $B-O$ dans les cristaux de YAG dans chacun des cas (Tableau III. 3). Les valeurs obtenues par cet affinement sont d'une grande précision grâce à la haute résolution des données synchrotron et au bon accord entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux (Figure III. 24 et Figure III. 25). La comparaison des résultats des affinements (Tableau III. 3) montre que la longueur des liaisons $B^{IV}-O$ dans les cristaux de YAG dans le cas de la matrice YAG-4Si (1,7469(6) Å) est inférieure à celle dans le cas de la matrice YAG-0Si (1,7632(6) Å). D'autre part, la longueur des liaisons $B^{VI}-O$ est similaire pour les deux échantillons (1,9256(6) Å pour le YAG formé dans la matrice YAG-0Si et 1,9231(6) Å pour le YAG formé dans la matrice

YAG-4Si (Tableau III. 3)). Il apparaît clairement que l'insertion de Si^{4+} réduit les longueurs de liaisons du tétraèdre alors qu'il n'y a pas une variation notable des longueurs de liaison du site octaédrique. Ces résultats indiquent que les ions Si^{4+} se substituent principalement à Al^{IV} et sont donc en accord avec les résultats obtenus par RMN.

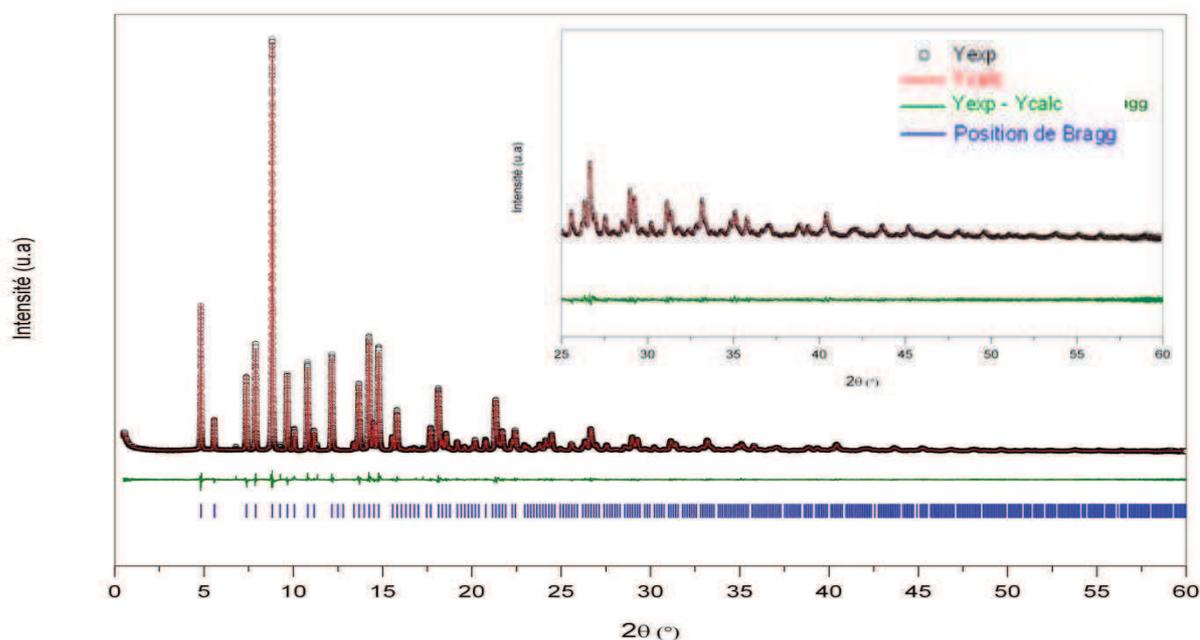


Figure III. 24 Diffractogramme expérimental (Y_{exp}) obtenu par DRX synchrotron et calculé (Y_{calc}) obtenu par affinement Rietveld d'un échantillon de YAG-4Si cristallisé par recuit à 900°C pendant 18h (R_{wp} : 11.4%, R_{exp} : 9.15%, Chi^2 : 1.54%)

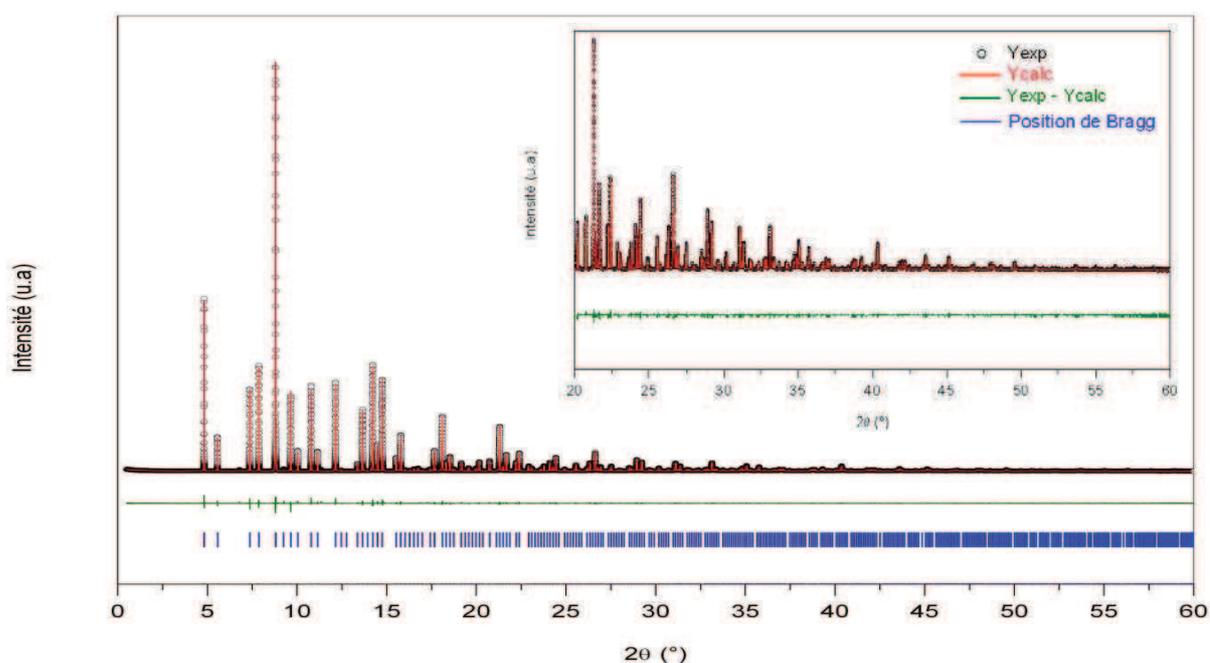


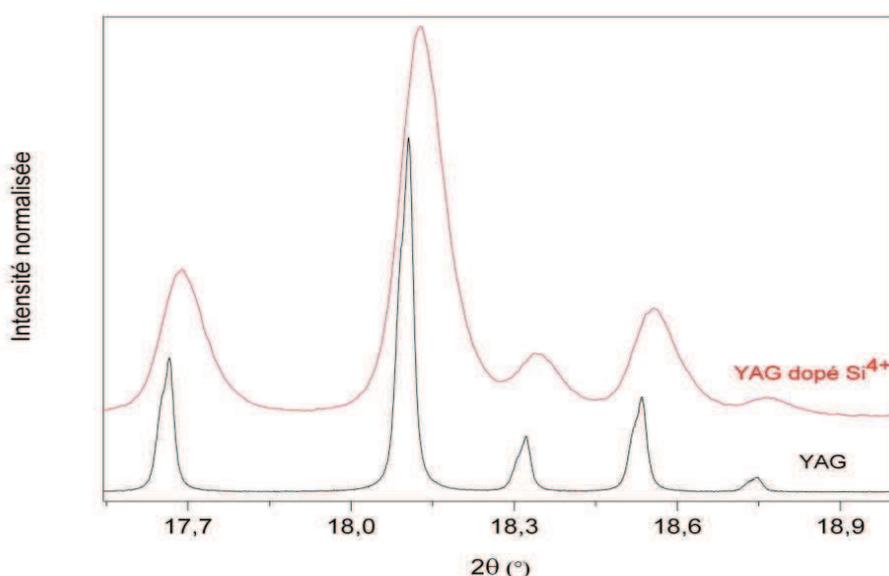
Figure III. 25 Diffractogramme expérimental (Y_{exp}) obtenu par DRX synchrotron et calculé (Y_{calc}) obtenu par affinement Rietveld d'un échantillon de YAG-0Si cristallisé par recuit à 900°C pendant 18h (R_{wp} : 11.3%, R_{exp} : 8.09%, Chi^2 : 1.96%)

Tableau III. 3 Paramètres de maille (a) et longueurs de la liaison $B-O$ du YAG en fonction de la présence ou non de SiO_2 dans la matrice

	YAG-0Si	YAG-4Si
a (Å)	12,01015(1)	11,99676(6)
Longueur de $B^{IV}-O$ (Å)	1,7632(6)	1,7469(6)
Longueur de $B^{VI}-O$ (Å)	1,9256(6)	1,9231(6)

La comparaison des diffractogrammes précédents du YAG-0Si et du YAG-4Si cristallisés montre un déplacement de la position des pics dû à la différence des paramètres de maille (Figure III. 26). En effet, par affinement de chacun de ces deux diffractogrammes, nous avons trouvé que pour la matrice YAG-4Si, le paramètre de maille du YAG contenant Si^{4+} est de 11,99676(6) Å alors que pour la matrice YAG-0Si, le paramètre de maille du YAG dépourvu de Si^{4+} est de 12,01015(1) Å. Ceci est l'effet de l'insertion de Si^{4+} dans la maille qui a été discuté dans les parties précédentes.

Concernant la forme des pics (Figure III. 26), il est remarquable que dans le cas du YAG incorporant Si^{4+} , tous les pics sont relativement larges. Nous expliquons cette observation par la réorganisation de la structure évoquée dans le paragraphe III.A.7. En effet, des cristaux de YAG sont formés à divers moments du recuit. Donc à un instant donné, des cristaux à différents stades de réorganisation peuvent être présents, ce qui engendre une distribution de paramètres de maille et explique par conséquent l'élargissement des pics de diffraction.

Figure III. 26 Pics de Bragg des cristaux de YAG purs et des cristaux de YAG contenant du Si^{4+} (YAG:Si), obtenus par DRX synchrotron

Nous pouvons remarquer dans la Figure III. 26 que les pics du YAG sans Si^{4+} sont asymétriques. Nous pensons que cette asymétrie provient d'un dédoublement (avec néanmoins un recouvrement important) qui pourrait être dû au fait qu'il y a une cristallisation au niveau de la surface et une autre en volume. Cette différence de conditions de formation engendre deux types de YAG avec deux paramètres de maille légèrement différents, ce qui se traduit par deux pics très proches. Le diffractogramme du YAG sans Si^{4+} a été affiné en utilisant deux phases de YAG de paramètre de maille légèrement différents (Figure III. 25). Ce qui soutient cette hypothèse c'est le dédoublement des pics de diffraction qui est plus important dans le cas d'une poudre (rapport surface/volume élevé) vitreuse de YAG-0Si cristallisée à 900°C que dans le cas d'un verre massif de YAG-0Si cristallisé à la même température (Figure III. 27).

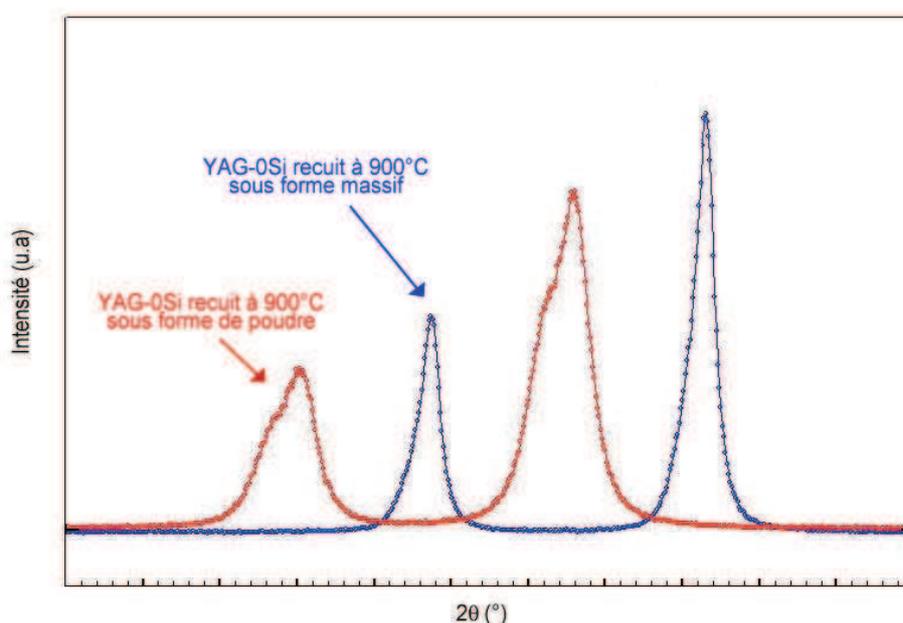


Figure III. 27 Diffractogrammes partiels (décalés pour plus de clarté) d'une poudre vitreuse de YAG-0Si cristallisée à 900°C (en rouge) et d'un verre massif de YAG-0Si cristallisé à la même température (en bleu)

► Dépolymérisation des tétraèdres

Normalement, dans la structure cristalline du YAG, tous les oxygènes des tétraèdres sont pontants (partagés entre deux aluminiums). La substitution de l'aluminium tétraédrique $\text{Al}(\text{OAl})_4$ par un Si^{4+} entraîne donc la formation d'entités $\text{Si}(\text{OAl})_4$ que nous pouvons observer sur le spectre RMN (Figure III. 28) d'un échantillon de YAG-4Si enrichi en ^{29}Si et complètement cristallisé (900°C -18h).

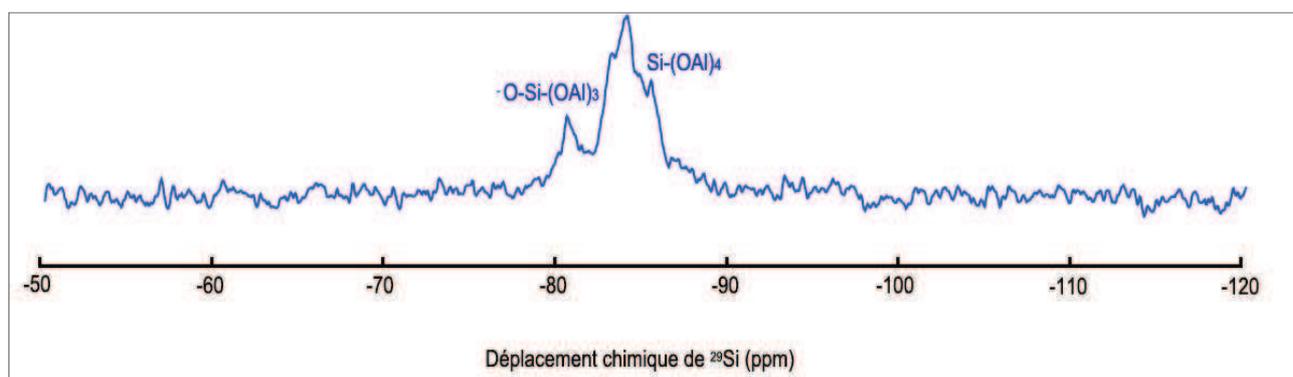


Figure III. 28 Spectre RMN du ^{29}Si d'un échantillon de YAG-4Si enrichie en ^{29}Si et cristallisée par recuit à 900°C pendant 18h

Finalement, comme l'exploration de la capacité des verres riches en aluminate d'yttrium à donner des vitrocéramiques transparentes est l'un des objectifs de cette étude, il est intéressant de discuter ce point au vu des résultats obtenus. Il semble d'après nos essais qu'à partir de notre verre riche en aluminate d'yttrium, il est possible d'élaborer des vitrocéramiques transparentes dans le visible tant que la teneur en YAG reste inférieure à 20% massique (par recuit à 873°C). Les deux facteurs que notre étude a révélés et qui pourraient bien être la cause de la perte de la transparence dans ce système pour des teneurs plus élevées en YAG sont : (a) la taille des cristaux (500-1300 nm) qui n'est pas suffisamment inférieure aux longueurs d'onde du visible (condition favorable pour la transparence) et (b) la différence d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux de YAG qui est non négligeable ce qui est une source de diffusion de la lumière. Bien que le YAG soit cubique et donc isotrope optiquement, il semble que ce facteur favorable à la transparence ne soit pas suffisant pour limiter la diffusion de la lumière due aux facteurs a et b.

Récapitulatif :

- Un verre de $Y_2O_3-Al_2O_3$ ($Y/Al=3/5$) peut être préparé par lévitation aérodynamique en ajoutant au minimum 4% en masse de silice (YAG-4Si). Pour l'élaborer par four, au minimum 20% massiques de SiO_2 doivent être ajoutés.
- Les analyses thermiques du verre YAG-4Si ont montré que la température de fusion du mélange d'oxydes initial est de $2160^\circ C$, la température de transition vitreuse est égale à $888^\circ C (\pm 1^\circ C)$ et la température du début de cristallisation est de $937^\circ C (\pm 1^\circ C)$.
- La nucléation dans le YAG-4Si n'est pas influencée par l'ajout de TiO_2 , ZrO_2 ou WO_3 (agents de nucléation classiques) ou CeO_2 (dopant luminescent).
- La cristallisation du YAG par recuit du verre démarre lentement et régulièrement jusqu'à un certain seuil à partir duquel elle s'accélère, elle ne suit pas le modèle de Johnson-Mehl-Avrami.
- Les résultats obtenus par spectroscopie IR montrent que la différence d'indice de réfraction entre les cristaux de YAG et le verre est non négligeable, ce qui contribue à la diffusion de la lumière.
- L'analyse par RMN a permis entre autres de déterminer l'environnement de l'aluminium et du silicium dans le verre, de détecter la présence des ions Si^{4+} dans les cristaux de YAG et de préciser leur site de substitution (B^{IV}).
- La forte tendance de ce verre à cristalliser ($K_H = 0,05$) et la possibilité pour le YAG d'incorporer les ions Si^{4+} de la matrice pourraient expliquer sa cristallisation au-dessous de T_g ($888^\circ C$).
- La diffraction X (montage Bragg-Brentano et synchrotron) a montré que l'insertion de Si^{4+} réduit la maille du YAG ainsi que la longueur des liaisons $B^{IV}-O$. Une diminution continue et régulière du paramètre de maille a été observée durant le recuit.
- Des entités de O-Si-(OAl)_3 apparaissent dans les cristaux de YAG, compensant l'excès de charges positives dû à la substitution de Al^{3+} par Si^{4+} .

Partie B

Etude de la cristallisation de verres d'aluminoborates de lanthanides

Cette partie porte sur l'étude de la cristallisation de verres de lanthanides (*Ln*). Nous avons cherché tout d'abord les compositions d'aluminoborates de lanthanides vitrifiables avant de sélectionner les verres qui ont fait le sujet de cette étude. L'élaboration de certains de ces verres par la lévitation aérodynamique couplée au système de fusion par laser a déjà été rapportée [33]. Cependant l'étude de la cristallisation de ces compositions vitreuses n'a jamais été réalisée. D'où l'intérêt d'étudier ces systèmes et de découvrir la possibilité d'en élaborer des vitrocéramiques transparentes.

III.B.1 Domaines de vitrification

Nos essais de vitrification par lévitation aérodynamique des compositions équimolaires 50% Ln_2O_3 -50% Al_2O_3 et 50% Ln_2O_3 -50% B_2O_3 ont conduit aux résultats présentés dans le (Tableau III. 4). Ces compositions vitreuses équimolaires permettraient d'élaborer des phases cristallines pures de $LnAlO_3$ et $LnBO_3$, ce qui permet d'éviter la diffusion de la lumière reliée à la présence de phases secondaires, d'où le choix de ces compositions.

Tableau III. 4 Compositions molaires des matériaux de lanthanides (*Ln*) élaborés par lévitation aérodynamique dans les systèmes 50% Ln_2O_3 - 50% Al_2O_3 et 50% Ln_2O_3 - 50% B_2O_3 (V correspond à un matériau vitreux et C à un matériau cristallisé)

Ln_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Al_2O_3	V	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
B_2O_3	V	V	V	C	V	V	C	C	C	C	C

À partir de ces résultats nous pouvons remarquer que les borates sont plus facilement vitrifiables que les aluminates et que l'obtention d'un verre est plus facile pour les premiers lanthanides (La, Nd, Sm).

Afin de faire une étude comparative, nous avons sélectionné les verres 50% La_2O_3 -50% Al_2O_3 (verre LA) et 50% La_2O_3 -50% B_2O_3 (verre LB) pour étudier leur cristallisation. Certains des verres présentés dans le Tableau III. 4 ont déjà été préparés [33] , mais l'étude de la cristallisation des verres 50% La_2O_3 -50% Al_2O_3 (verre LA) et 50% La_2O_3 -50% B_2O_3 (verre LB), n'a pas été réalisée à ce jour.

III.B.2 Etude de la cristallisation du verre de 50% La_2O_3 - 50% Al_2O_3 (LA)

► Etude du verre LA par DSC

Le thermogramme obtenu par DSC du verre de 50% La_2O_3 -50% Al_2O_3 (Figure III. 29, a) montre un pic de cristallisation vers 706°C. Par contre, le phénomène de transition vitreuse n'est pas observé sur ce thermogramme. Probablement, la signature de la transition vitreuse est faible et écrasée par le pic intense de la cristallisation ce qui la rend indétectable.

Par contre, pour un verre d'aluminosilicate de lanthane élaboré dans un four (30% La_2O_3 - 30% Al_2O_3 - 40% SiO_2), nous observons une transition vitreuse vers 871°C (Figure III. 29, b). La quantité 40% molaire de SiO_2 est la quantité minimale de silice à ajouter au mélange équimolaire La_2O_3 - Al_2O_3 pour obtenir un verre par four.

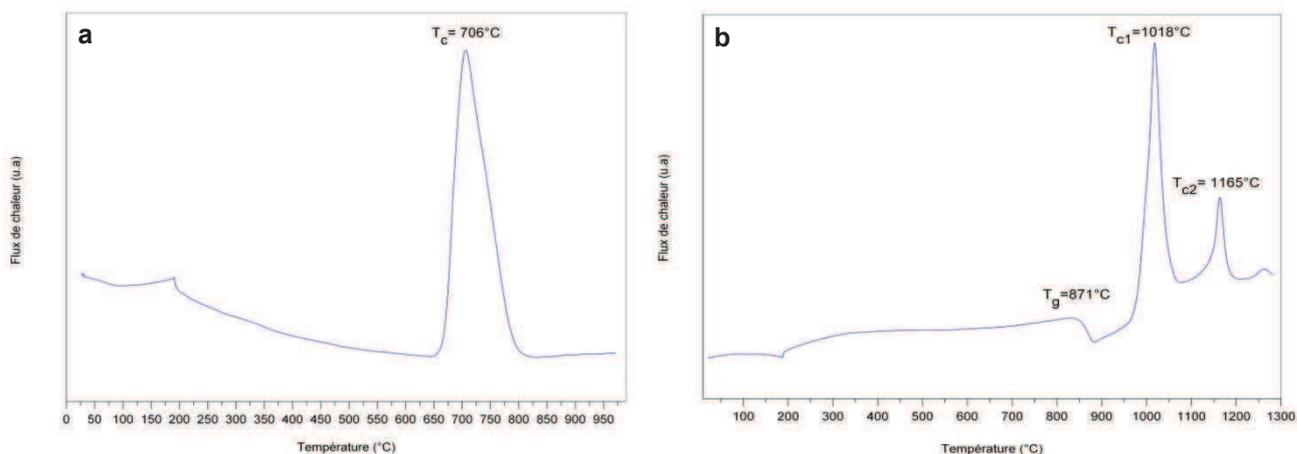


Figure III. 29 Thermogrammes du verre de 50% La_2O_3 -50% Al_2O_3 (a) et du verre de 30% La_2O_3 -30% Al_2O_3 -40% SiO_2 (b) (vitesse de chauffe de 10°C/min)

Le fait d'ajouter une grande quantité de silice entraîne la formation d'un mélange de phases silicatées: l'analyse par DRX de l'échantillon obtenu après DSC montre la présence de LaAlSiO_5 et $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$. Pour élaborer la phase LaAlO_3 pure, il est donc préférable d'utiliser le minimum de silice pour la synthèse du verre parent. D'où l'intérêt d'utiliser une technique de vitrification puissante comme la lévitation aérodynamique couplée à un système de fusion par laser qui permet d'élaborer des verres d'aluminates de lanthane équimolaires et pauvres (voire dépourvus) en silice.

► **Suivi du comportement du verre LA à la cristallisation par DRX (HT) :**

L'analyse in situ par DRX (HT) montre que le traitement thermique du verre $50\%\text{La}_2\text{O}_3$ - $50\%\text{Al}_2\text{O}_3$ conduit à la cristallisation d'une seule phase, LaAlO_3 stable à haute température (jusqu'à 1200°C). L'évolution des diffractogrammes en fonction du temps et de la température de recuit est présentée dans la Figure III. 30.

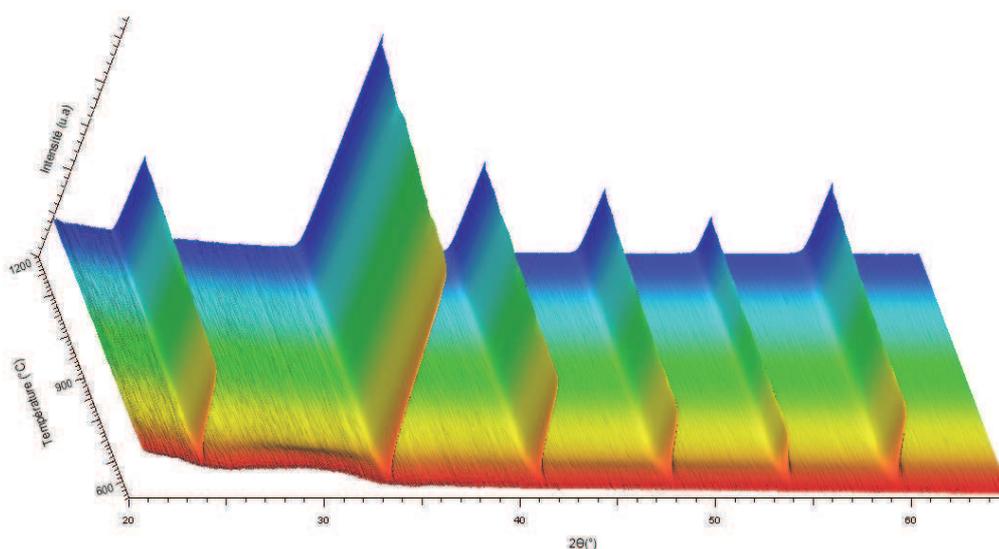


Figure III. 30 Evolution des diffractogrammes du verre d'aluminate de lanthane en fonction de la température croissante.

La cristallisation (pour la vitesse de chauffe utilisée ($30^\circ\text{C}/\text{min}$)) commence vers 600°C . La phase cristalline formée est LaAlO_3 de type pérovskite (cubique, $a = 3,79 \text{ \AA}$, Pm-3m). Les spectres de diffraction obtenus par DRX (HT) (Figure III. 30), sont exploités à l'aide du logiciel Topas (Bruker). Ce logiciel permet de déterminer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur des pics de diffraction en tenant compte de l'élargissement de ces pics relié aux effets instrumentaux (approche dite des "paramètres fondamentaux"). L'évolution en fonction de la température de la taille moyenne des cristallites de LaAlO_3 ainsi déterminée est représentée dans le graphe suivant.

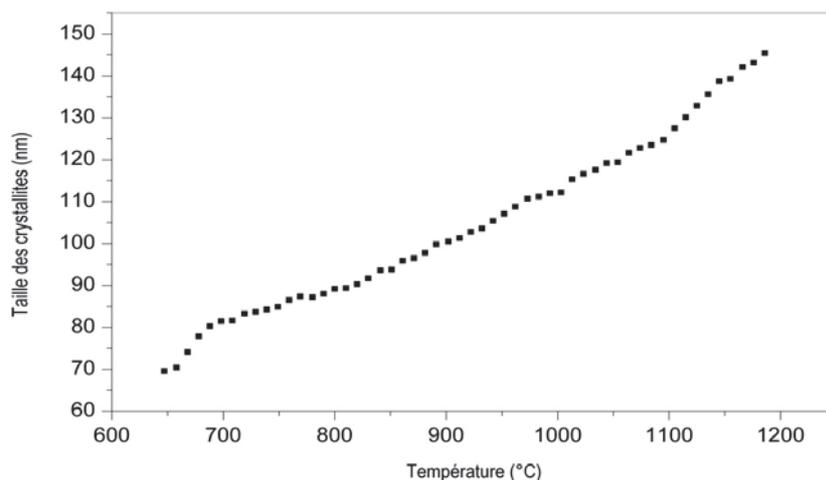


Figure III. 31 Evolution de la taille des cristallites de LaAlO_3 en fonction de la température déterminée par affinement des diffractogrammes obtenus par DRX (HT)

III.B.3 Cristallisation surfacique et effet d'ajout d'agent de nucléation:

Les recuits du verre LA dans un four, sous air, à diverses températures (680°C , 730°C et 750°C), ont montré que la cristallisation du LaAlO_3 se propage de la surface vers l'intérieur de la bille. Cette cristallisation de surface peut être vue à l'œil nu, en polissant les billes recuites (Figure III. 32).

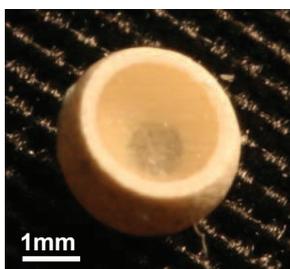


Figure III. 32 Cristallisation à partir de la surface d'une bille vitreuse de $50\% \text{La}_2\text{O}_3$ - $50\% \text{Al}_2\text{O}_3$ recuite à 730°C pendant 2h puis polie

Cette cristallisation surfacique empêche l'obtention de vitrocéramiques de LaAlO_3 transparentes. Il est donc intéressant de favoriser la cristallisation homogène. Pour cela nous avons testé plusieurs agents de nucléation classiques (TiO_2 , ZrO_2 et $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$) ajoutés à diverses teneurs : la cristallisation de surface a persisté (Tableau III. 5 et Figure III.33).

Tableau III. 5 Compositions molaires des verres et type de cristallisation observée par recuit à 730°C-2h

Composition	Type de cristallisation
50% La ₂ O ₃ + 50% Al ₂ O ₃	Cristallisation de surface (Figure III. 32)
49,75% La ₂ O ₃ + 49,75% Al ₂ O ₃ + 0,5% ZrO ₂	Cristallisation de surface (Figure III. 33)
49,75% La ₂ O ₃ + 49,75% Al ₂ O ₃ + 0,5% TiO ₂	Cristallisation de surface (Figure III. 33)
49% La ₂ O ₃ + 49% Al ₂ O ₃ + 2% ZrO ₂	Cristallisation de surface
49% La ₂ O ₃ + 49% Al ₂ O ₃ + 2% TiO ₂	Cristallisation de surface

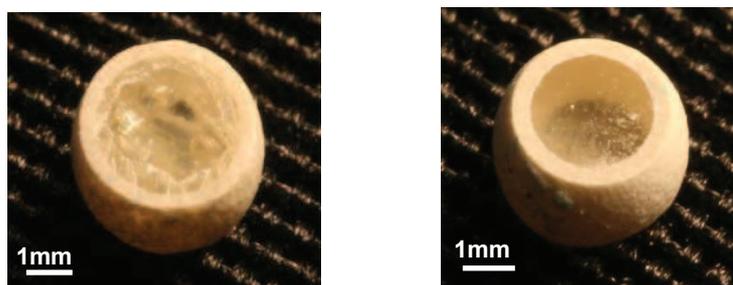


Figure III. 33 Cristallisation de surface dans La₂O₃: Al₂O₃+ 0.5 mol % ZrO₂ recuit à 730°C pendant 2h (à gauche) et dans La₂O₃: Al₂O₃ + 0.5 mol % TiO₂ recuit à 730°C pendant 2h (à droite). Les deux billes ont été polies afin de révéler la cristallisation de surface.

Il semble qu'il n'est pas facile d'éviter la cristallisation de surface. D'autres traitements thermiques (recuit à des températures comprises entre 680°C et 750°C) et d'autres atmosphères de recuit (notamment le recuit sous atmosphère neutre) ont été testés mais la cristallisation surfacique a persisté.

Cette cristallisation de surface est probablement le facteur essentiel qui empêche l'obtention d'une vitrocéramique transparente à partir du verre 50% La₂O₃- 50% Al₂O₃. En effet, la phase LaAlO₃ formée est cubique donc isotrope optiquement et il semble d'après nos affinements que la taille des cristallites est nanométrique (Figure III. 31). Il s'agit donc d'un système à partir duquel il est possible d'élaborer une vitrocéramique transparente si la cristallisation surfacique est évitée. Nous avons étudié pareillement la cristallisation du verre 50% La₂O₃- 50% B₂O₃ pour voir si le même comportement de cristallisation était observé.

III.B.4 Etude de la cristallisation du verre 50% La_2O_3 - 50% B_2O_3 (LB)

Contrairement au mélange réfractaire $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1), la fusion de $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ (1:1) dans un four classique à 1700°C est possible. Cependant un solide cristallisé est obtenu après trempe à l'eau. Nous avons donc élaboré le verre 50% La_2O_3 - 50% B_2O_3 (LB) par lévitation aérodynamique, Par contre, la composition La_2O_3 -3 B_2O_3 est vitrifiable par trempe à l'eau après fusion dans un four classique à 1220 - 1250°C [34].

► Etude du verre LB par DSC:

Le thermogramme du verre $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ (1:1) (Figure III. 34) montre une transition vitreuse vers 744°C et la cristallisation de plusieurs phases : LaBO_3 et La_3BO_6 (d'après l'analyse de l'échantillon par DRX, après DSC).

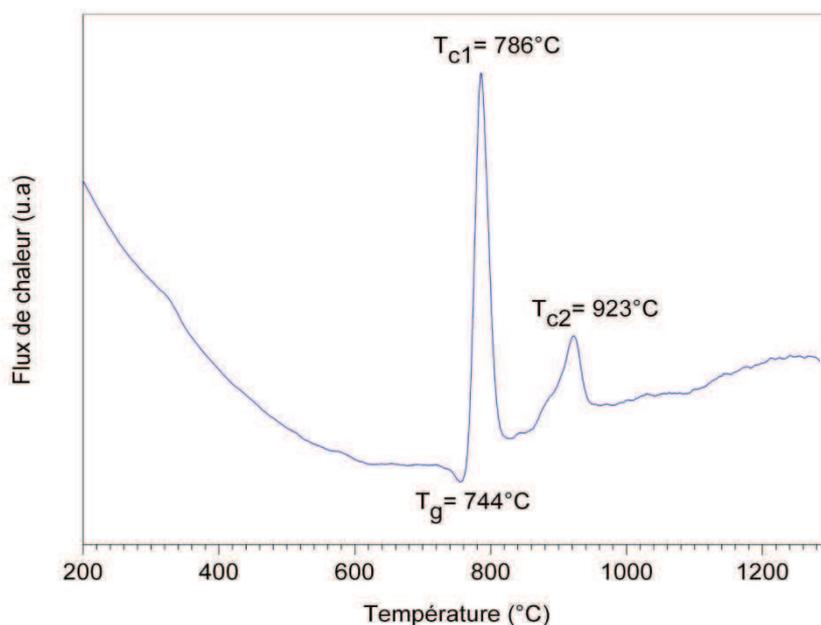


Figure III. 34 Thermogramme d'un verre 50% La_2O_3 -50% B_2O_3 , sous forme de poudre (vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Un comportement de cristallisation similaire est observé par DRX (HT).

► Suivi du comportement du verre LB à la cristallisation par DRX (HT) :

L'étude par DRX (HT) in situ montre que des cristaux de LaBO_3 se forment à partir de 740°C puis leur structure passe du monoclinique à l'orthorhombique ($> 840^\circ\text{C}$). Une autre phase, La_3BO_6 , apparaît au-dessus de 760°C (Figure III. 35).

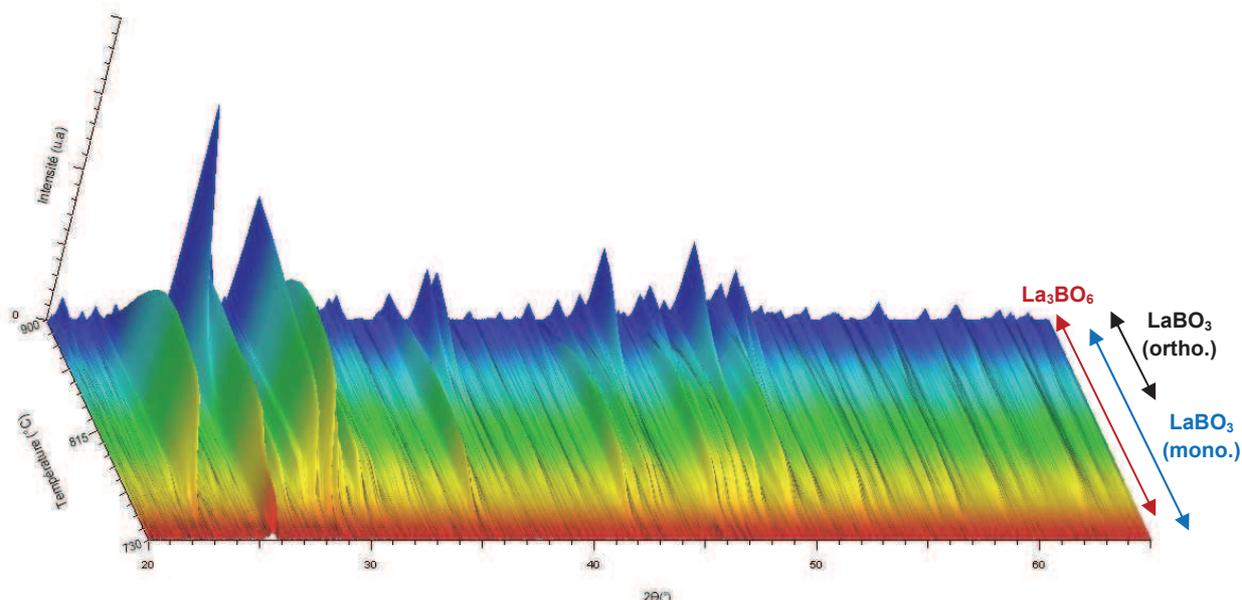


Figure III. 35 Evolution des diffractogrammes lors de la cristallisation du verre de borate de lanthane et les domaines de présence des phases formées

Nous pensons que durant le chauffage par les lasers CO_2 pour préparer le verre $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ (1:1), une perte de B_2O_3 a eu lieu, due à la volatilité relativement élevée de cet oxyde. Le décalage résultant par rapport à l'équimolarité explique la formation de La_3BO_6 , sinon on aurait obtenu une seule phase cristallisée (LaBO_3) comme c'est le cas pour le verre $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1).

III.B.5 Cristallisation surfacique:

Comme c'est le cas dans le verre d'aluminate, le borate de lanthane cristallise à partir de la surface vers l'intérieur de la bille (Figure III. 36).



Figure III. 36 Cristallisation de surface dans le verre $50\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{B}_2\text{O}_3$ recuit à 760°C pendant 1h. La bille a été polie afin de révéler la cristallisation de surface.

La transparence est également difficile à obtenir avec ce système à cause de la cristallisation surfacique.

Tester d'autres agents de nucléation moins classiques (autre que ZrO_2 et TiO_2) pourrait être une solution pour favoriser la cristallisation homogène dans ces verres d'aluminate et de borate de lanthane. A la lumière des résultats obtenus, nous pensons que le verre d'aluminate de lanthane est plus prometteur pour donner des vitrocéramiques transparentes que le verre de borate de lanthane comme il cristallise en une phase pure et cubique donc optiquement isotrope de $LaAlO_3$. Il est aussi intéressant de comprendre l'origine physique de cette cristallisation de surface surtout que cela peut être un moyen pour trouver une solution à ce problème qui gêne la transparence. Il semble que la présence du lanthane joue un rôle dans cette cristallisation comme elle a été observée dans deux verres différents d'aluminate et de borate de lanthane.

Récapitulatif :

- Des verres de composition $50\%La_2O_3-50\%Al_2O_3$ et $50\%La_2O_3-50\%B_2O_3$ peuvent être élaborés par lévitation aérodynamique couplée à un système de fusion par laser.
- Le verre $50\%La_2O_3-50\%Al_2O_3$ cristallise en une phase stable, pure de $LaAlO_3$ cubique.
- La cristallisation est surfacique et ne peut pas être évitée par ajout d'agents de nucléation classiques (TiO_2 , ZrO_2).
- Le verre $50\%La_2O_3-50\%B_2O_3$ cristallise en $LaBO_3$ et La_3BO_6 . La phase $LaBO_3$ subit une transition de phase et passe du monoclinique à l'orthorhombique à $T > 840^\circ C$.
- Dans le cas du verre $50\%La_2O_3-50\%B_2O_3$ une cristallisation surfacique est également observée

■ Références :

1. FUJITA, et al., *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I) : background and development*. 2005. **5941**: p. pagination multiple.
2. Tanabe, et al., *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II) : Luminescence characteristics*. 2005. **5941**: p. pagination multiple.
3. Abe, Y., *Abnormal characteristics in crystallisation of Ca(PO₃)₂ glass*. Nature, 1979. **282**(5734): p. 55-56.
4. Johnson, B.R., Kriven, W.M., *Crystallization kinetics of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(6): p. 1795-1805.
5. Nasikas, N.K., Sen, S., Papatheodorou, G.N., *Structural Nature of Polyamorphism in Y₂O₃-Al₂O₃ Glasses*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(11): p. 2860-2868.
6. Aasland, S., McMillan, P.F., *Density-driven liquid-liquid phase separation in the system Al₂O₃-Y₂O₃*. Nature, 1994. **369**(6482): p. 633-636.
7. Skinner, et al., *Phase separation, crystallization and polyamorphism in the Y₂O₃-Al₂O₃ system*. 2008. **20**(20).
8. Caslavsky, J.L., Viechnicki, D.J., *Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(7): p. 1709-1718.
9. Hu, A.M., et al., *Effect of nucleating agents on the crystallization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system glass*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **78**(3): p. 991-997.
10. Wondraczek, L., Pradeau, P., *Transparent Hafnia-Containing β-Quartz Glass Ceramics: Nucleation and Crystallization Behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(6): p. 1945-1951.
11. Bhattacharyya, S., et al., *Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized ZrTiO₄ in Glass: Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective*. Crystal Growth & Design, 2009. **10**(1): p. 379-385.
12. Margha, F.H., et al., *Crystallization behavior of new transparent glass-ceramics based on barium borate glasses*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008. **116**(1353): p. 624-631.
13. Sun, X.Y., et al., *Influence of CeO₂ on scintillating properties of Tb³⁺-doped silicate glasses*. Journal of Rare Earths, 2010. **28**(3): p. 340-344.
14. Pinet, O., Phalippou, J., Di Nardo, C., *Modeling the redox equilibrium of the Ce⁴⁺/Ce³⁺ couple in silicate glass by voltammetry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(50-51): p. 5382-5390.
15. Fujita, S., Sakamoto, A., Tanabe, S., *Luminescence Characteristics of YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2008. **14**(5): p. 1387-1391.

16. Johnson W.A., et al., Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1939. **135**: p. 416.
17. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change III - Granulation, Phase Change, and Microstructure*. Journal of Chemical Physics 1941. **9**: p. 177-184.
18. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. Journal of Chemical Physics 1940. **8**: p. 212-224.
19. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change I - General Theory*. Journal of Chemical Physics 1939. **7**: p. 1103-1112.
20. Málek, J., *The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses*. Thermochimica Acta, 1995. **267**: p. 61-73.
21. Hruby, A., *Evaluation Of Glass-Forming Tendency By Means Of DTA*. Czechoslovak Journal of Physics Section B, 1972. **B 22**(11): p. 1187-&.
22. Nascimento, M.L.F., et al., *Can glass stability parameters infer glass forming ability?* Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(40-42): p. 3296-3308.
23. Vassilev, et al., *The glass-forming region in the system GeSe₂-PbSe-PbTe*. 2009. **114**(2-3): p. 5.
24. Moesgaard, et al., *Compositional dependence of fragility and glass forming ability of calcium aluminosilicate melts*. 2009. **355**(14-15): p. 7.
25. Pecharrómán, C., et al., *On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres*. Opt. Express, 2009. **17**(8): p. 6899-6912.
26. Aman, et al., *Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina*. Vol. 29. 2009, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 8.
27. Lippmaa, E., et al., *Structural Studies Of Silicates By Solid-State High-Resolution Si NMR*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(15): p. 4889-4893.
28. Engelhardt, et al., *Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ²⁹Si and ²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance*. Vol. 26. 1985, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology.
29. Hu, B., Trébosc, J., Amoureux, J.P., *Comparison of several hetero-nuclear dipolar recoupling NMR methods to be used in MAS HMQC/HSQC*. Journal of Magnetic Resonance, 2008. **192**(1): p. 112-122.
30. Neuville, et al., *Structure of Mg-and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ²⁷Al NMR and Raman spectroscopy investigations*. Vol. 93. 2008, Washington, DC, ETATS-UNIS: Mineralogical Society of America. 11.
31. Emiraliev, A.K., et al. *The neutron diffraction redefinition of the coordinates of the atoms of oxygen in yttrio-aluminium garnet*. primary Kristallografiya 1976.

32. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **volume 32**: p. p. 752-753.
33. Zhang, Y., Navrotsky, A., *Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **341**(1-3): p. 141-151.
34. Vinogradova, N.N., Dmitruk, L.N., Petrova, O.B., *Glass Transition and Crystallization of Glasses Based on Rare-Earth Borates*. Glass Physics and Chemistry, 2004. **30**(1): p. 1-5.

Chapitre IV

Etude de la cristallisation des verres d'aluminates d'alcalino-terreux : élaboration de céramiques transparentes

Généralement, les vitrocéramiques restent transparentes jusqu'à un certain taux de cristallinité (3-70%) [1-7] à partir duquel elles deviennent opaques. Cependant, à partir des verres d'aluminates de baryum et d'aluminates de strontium, nous avons réussi à élaborer des vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes (ex. Figure IV. 1). Nous considérerons ici ces matériaux comme des céramiques puisqu'ils sont complètement cristallisés. Le terme vitrocéramique sera réservé dans ce travail aux matériaux biphasés contenant des cristaux et du verre.

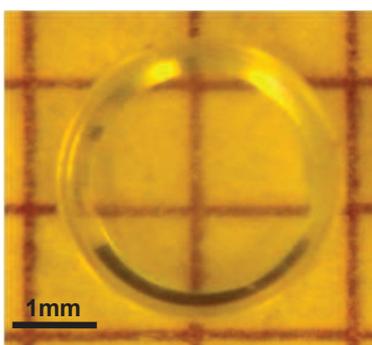


Figure IV. 1. Céramique transparente d'aluminate de baryum

Dans le cas de nos verres d'aluminates de baryum, en contrôlant la cristallisation, nous avons pu mettre en évidence la formation de deux polymorphes d'une nouvelle phase cristalline, BaAl_4O_7 , qui n'avaient jamais été répertoriés. Une fois dopées par un ion de terre rare, ces céramiques deviennent fortement luminescentes (Figure IV. 2).

D'autre part, les matériaux luminescents d'aluminates de strontium sont connus comme étant les meilleurs phosphorescents (durée d'émission de 16h après une courte excitation) [8-9] (Figure IV. 2).

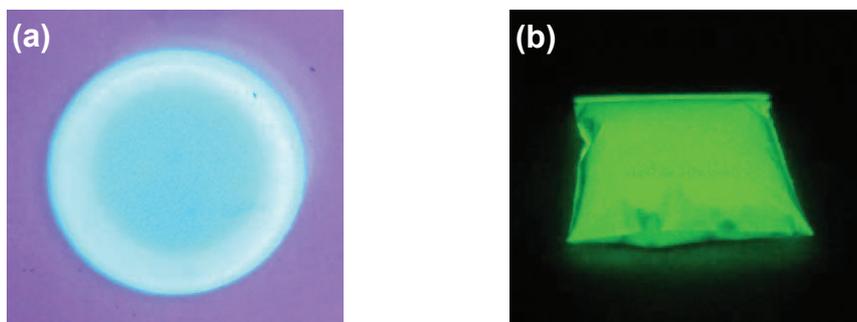


Figure IV. 2. Céramique de BaAl_4O_7 dopée Eu^{2+} , sous UV (a) et poudre luminescente de SrAl_2O_4 commercialisée [10] (b)

L'élaboration de ces céramiques a nécessité un travail de synthèse et d'optimisation des différents facteurs influençant la transparence et une étude du mécanisme de cristallisation, notamment dans le cas des céramiques de BaAl_4O_7 . Une première étape de détermination des domaines de vitrification dans le système $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ a d'abord été réalisée. De nouveaux domaines vitreux ont donc été définis. Puis nous avons exploité la capacité de ces nouveaux verres à donner par cristallisation des matériaux transparents. Les compositions vitreuses les plus intéressantes (donnant des (vitro)céramiques avec une bonne transparence) ont été sélectionnées. Une étude de leur comportement à haute température par DSC et DRX (HT) a alors été effectuée, suivie d'une caractérisation des céramiques obtenues (tailles des cristaux, pureté, indices de réfraction, densité, transparence) afin de comprendre puis de contrôler les facteurs responsables de cette transparence.

Domaines de vitrification dans les systèmes $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$

Les verres d'aluminates de baryum et d'aluminates de strontium rapportés dans la littérature sont élaborés par fusion/trempe dans des fours classiques et contiennent un pourcentage élevé de silice (30-75% massique de SiO_2) [11-15]. Leur cristallisation conduit à des phases d'aluminosilicates d'alcalino-terreux (ex : $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [11-12]). Dans le cadre de notre travail, nous avons exploré de nouveaux domaines de compositions vitreuses bien distincts de ceux déjà étudiés, en nous servant de la lévitation aérodynamique couplée au système de fusion par laser. Cette puissante technique de vitrification nous a permis d'élaborer de nouveaux verres d'aluminates de baryum et d'aluminates de strontium qu'il n'est pas possible d'élaborer avec un four classique. Avec notre dispositif, l'ajout de silice n'est pas nécessaire pour obtenir un verre. Nous avons préparé ces verres à partir des mélanges d'oxydes $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ et $(\text{SrO})_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-y}$. Nous avons obtenu des verres pour les domaines de composition suivants : $33 \leq x \leq 37$, $62 \leq x \leq 75$, $37 \leq y \leq 40$ et $55 \leq y \leq 75$ (Figure IV. 3). Ces compositions vitreuses sont nouvelles, elles n'ont fait l'objet d'aucun brevet ou article scientifique. La détermination de ces domaines a été réalisée avec la participation de Marina Licheron de notre laboratoire.

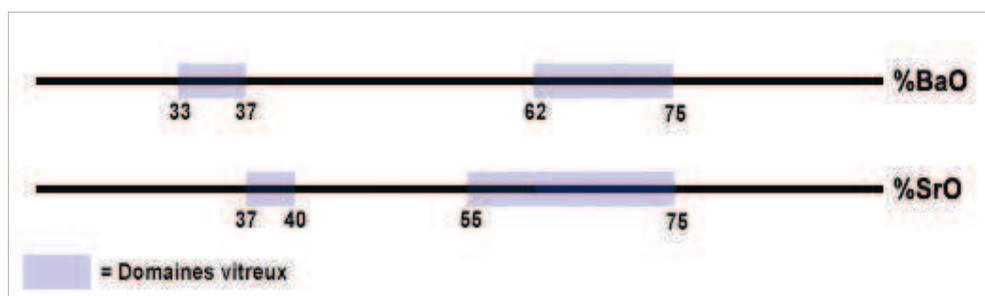


Figure IV. 3. Domaines de vitrification dans les systèmes $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ (lévitation aérodynamique couplée au système de fusion par laser)

Pour $y = 50$, le matériau obtenu par fusion et trempe au levitateur aérodynamique n'est pas un verre mais un solide complètement cristallisé et transparent (Figure IV. 4). La phase cristalline formée a pour composition SrAl_2O_4 . Pour les autres domaines de composition, les matériaux obtenus après fusion sont cristallisés et opaques.



Figure IV. 4. Céramique de SrAl_2O_4 polie et complètement cristallisée obtenue directement après la trempe d'un mélange $(\text{SrO})_{50} (\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$

A partir de ces domaines, nous avons enrichi les compositions de nos verres en substituant leur cation alcalino-terreux (Ba^{2+} ou Sr^{2+}), jusqu'à 10%, par d'autres cations alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), en substituant l'aluminium par B, Ga, In et en y ajoutant de la silice ou de l'oxyde de bore (jusqu'à 10%). Le but de ces substitutions était d'élargir les domaines de compositions vitrifiables de nos matériaux (vitreux et cristallisés) et d'étudier l'effet de ces substitutions sur la vitrification et la cristallisation.

Etude de la cristallisation des verres d'aluminates de baryum : élaboration de céramiques transparentes

Comme le montre la Figure IV. 3, il y a deux domaines de composition qui vitrifient par lévitation aérodynamique dans le cas du système BaO-Al₂O₃ : $33 \leq \% \text{BaO} \leq 37$ et $62 \leq \% \text{BaO} \leq 75$. Nous n'avons obtenu des céramiques transparentes que par cristallisation des verres du premier domaine (Figure IV. 5). Pour le second domaine, les céramiques obtenues sont opaques, dans le cas de nos essais et pour les traitements thermiques que nous avons utilisés. Pour cette raison, nous nous sommes limités à étudier la cristallisation du domaine $33 \leq \% \text{BaO} \leq 37$ en prenant le verre (BaO)₃₅(Al₂O₃)₆₅ comme verre modèle puisque cette composition permet d'obtenir les céramiques les plus transparentes et qu'elle est située au milieu du domaine $33 \leq \% \text{BaO} \leq 37$.

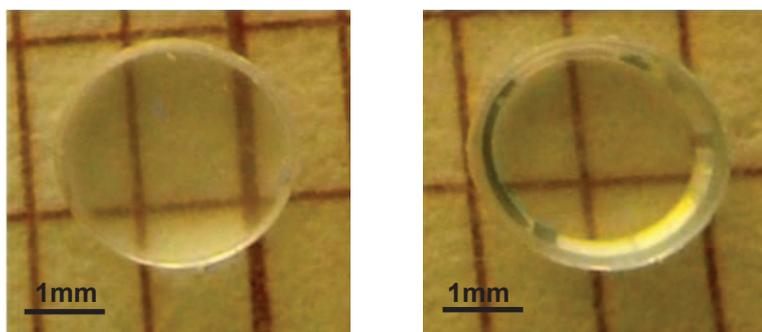


Figure IV. 5 Céramiques de BaAl₄O₇ élaborées à partir d'un verre de (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} (à gauche) et d'un verre de (BaO)₃₅(Al₂O₃)₆₅ (à droite)

IV.1 Etude des comportements des matériaux d'aluminates de baryum à hautes températures

► Analyse par ATD

Par analyse ATD, nous avons déterminé une température de fusion du mélange d'oxydes 33.3% BaO-66.7% Al₂O₃ vers 2121°C. Pour l'élaboration des verres d'aluminates de baryum par lévitation aérodynamique, nous avons utilisé une température de fusion avoisinant 2200°C pour faire fondre les mélanges d'oxydes (BaO)_x(Al₂O₃)_{100-x} ($33 \leq x \leq 37$). Des températures trop élevées (>2300°C) pourraient conduire à une forte évaporation du baryum.

► Analyse par DSC

Le thermogramme d'un verre de (BaO)₃₅(Al₂O₃)₆₅ obtenu par DSC (vitesse de chauffe et de refroidissement de 10K/min) (Figure IV. 6) montre une transition vitreuse à 943°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) et 2 pics vers 995°C et 1130°C (Figure IV. 6. a)

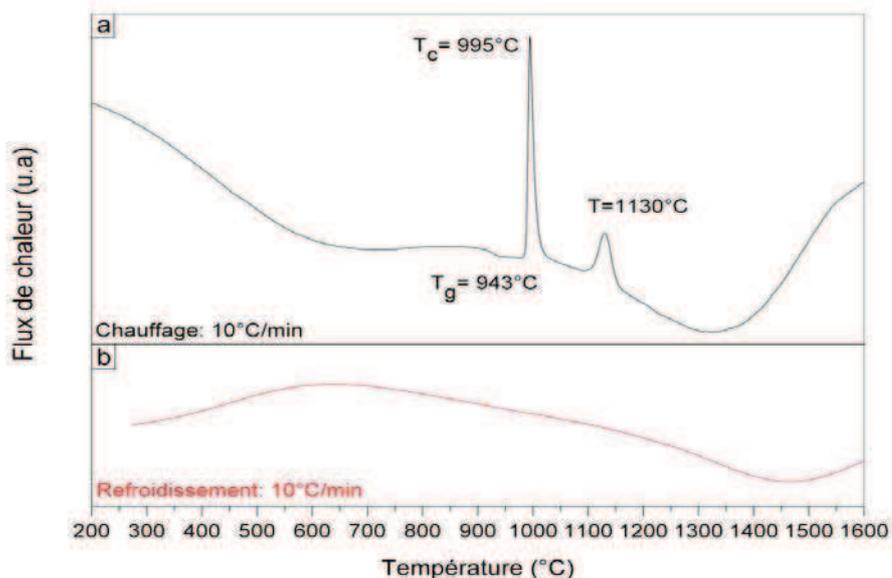


Figure IV. 6. Thermogramme du verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ obtenu par DSC (vitesse de chauffe et refroidissement : $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Afin d'élucider les phénomènes correspondant à ces pics exothermiques, nous avons coupé le chauffage du calorimètre du DSC directement après l'apparition du premier pic et dans une autre expérience directement après le second pic, puis nous avons analysé les échantillons obtenus par DRX. Les diffractogrammes correspondants sont les suivants :

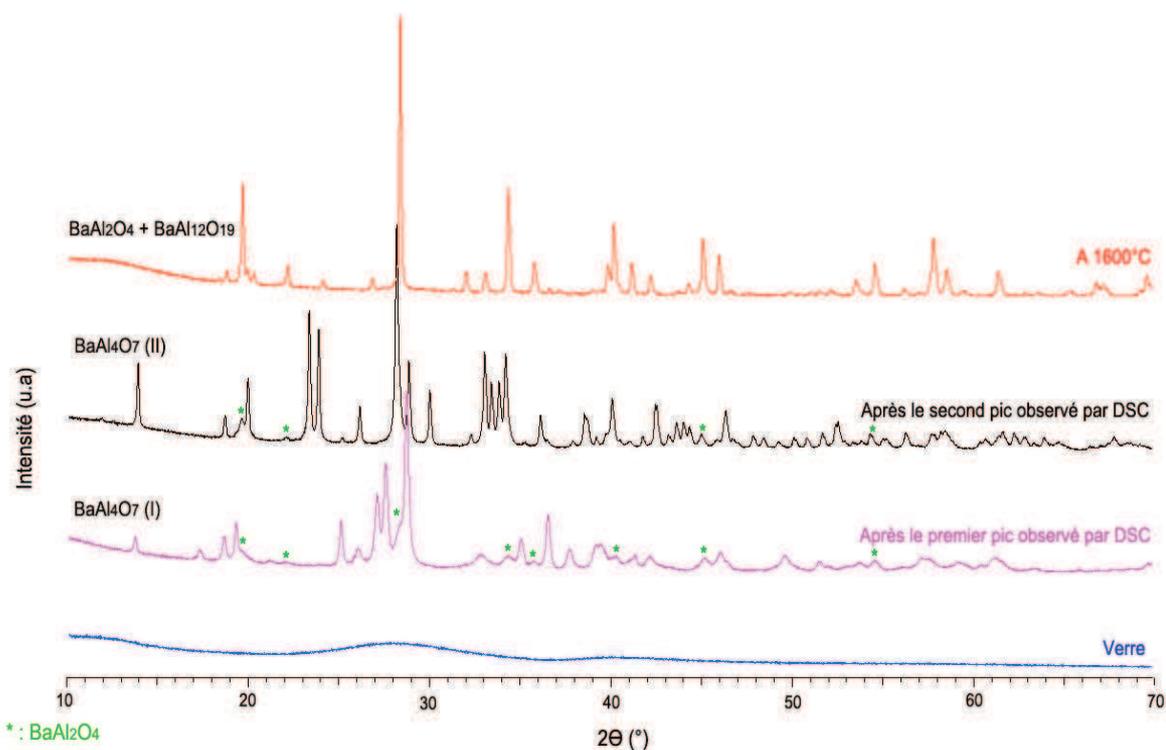


Figure IV. 7. Diffractogrammes du verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ obtenus à la suite de chaque événement détecté par DSC

Il faut noter qu'aucune phase répertoriée dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) fournie par l'ICDD ne correspond aux diffractogrammes des deux polymorphes de BaAl_4O_7 (I) et (II) : ces phases n'ont sans doute jamais été vues auparavant. Nous avons déterminé leur formule et leur structure par une étude cristallographique approfondie (voir chapitre suivant, partie «Résolution structurale»). Ces résultats montrent que le premier pic observé sur le thermogramme vers 997°C correspond à la cristallisation du verre en BaAl_4O_7 (I) et que le second pic vers 1133°C résulte d'une transition de phase (BaAl_4O_7 (I) \rightarrow BaAl_4O_7 (II)). A très hautes températures (1600°C), la phase BaAl_4O_7 (II) se décompose en BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Durant l'étape de refroidissement, aucun pic n'apparaît sur le thermogramme obtenu par DSC (Figure IV. 6. b).

L'analyse par DSC des verres de $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ pour $33 \leq x \leq 37$ nous a permis de déterminer l'évolution des températures de cristallisation de BaAl_4O_7 (I) (T_C) et de transition de phase (T_{TP}) pour ces verres en fonction de la valeur de x . Cette évolution est présentée dans le graphe suivant.

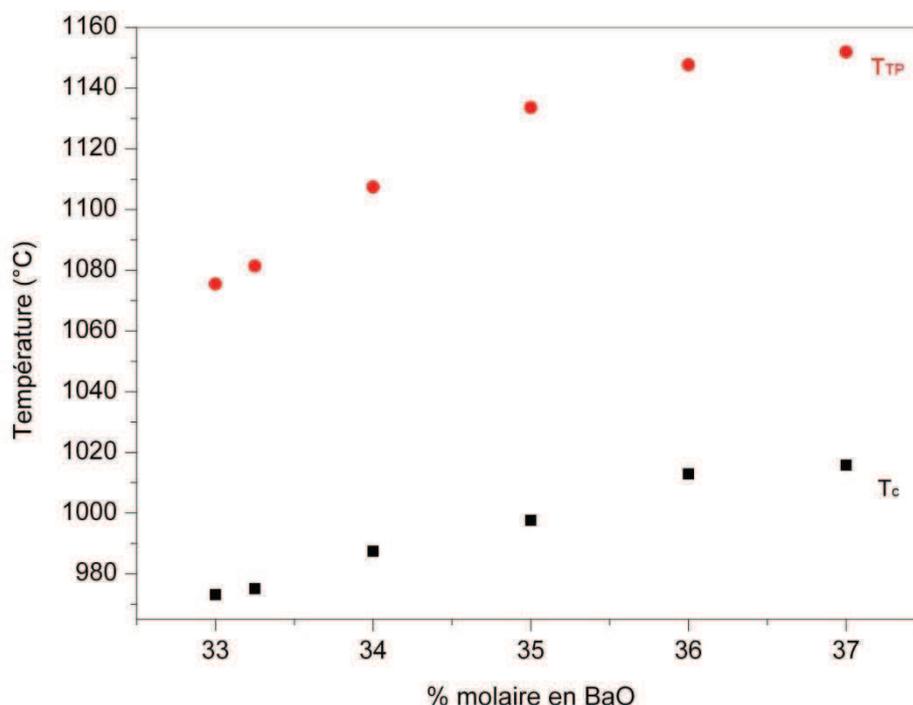


Figure IV. 8. Evolution des températures de cristallisation (T_C) et de transition de phase (T_{TP}) des verres $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ en fonction de leur composition (x)

► Etude par DRX (HT) :

Parallèlement, l'analyse par DRX haute température du verre d'aluminate de baryum de composition 35% en BaO, sous forme de poudre, montre qu'une cristallisation a lieu vers 925 °C. A partir de 975 °C, la phase cristallisée commence à disparaître et une autre phase est formée simultanément (Figure IV. 9).

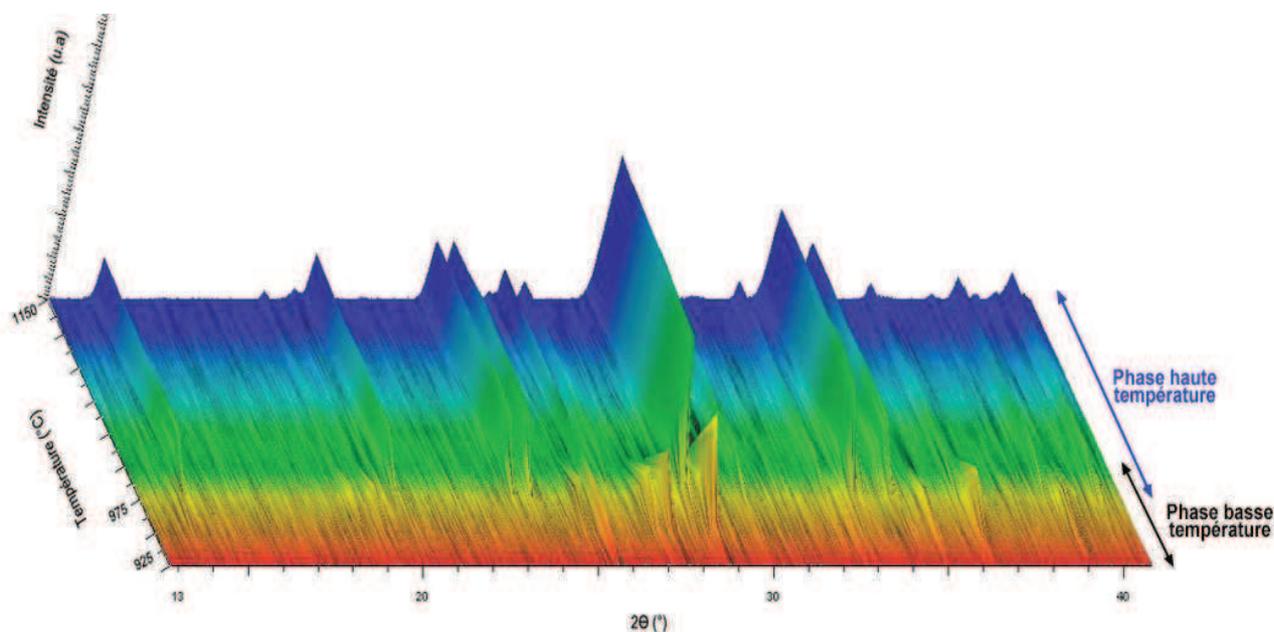


Figure IV. 9. Diffractogrammes du verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ en fonction de la température de recuit, obtenus par DRX (HT) avec les domaines de présence des phases formées

Comme c'est le cas avec les diffractogrammes des échantillons obtenus par DSC (Figure IV. 7), nous n'avons pas pu indexer les pics de diffraction obtenus durant le traitement thermique au DRX (HT) puisqu'il s'agit de deux nouvelles phases. Notre étude de résolution structurale (détaillée dans le chapitre suivant) montre que la phase basse température est un polymorphe de BaAl_4O_7 de structure orthorhombique avec $a=12.88\text{\AA}$, $b=10.24\text{\AA}$, $c=4.91\text{\AA}$ et de groupe d'espace Pm21b. La phase haute température correspond à un autre polymorphe de BaAl_4O_7 de structure également orthorhombique avec $a=12.77\text{\AA}$, $b=9.19\text{\AA}$, $c=5.55\text{\AA}$ et de groupe d'espace Pm21n. Le phénomène observé à 975°C correspond donc à la transition de phase entre les deux polymorphes de BaAl_4O_7 .

► Test d'applicabilité du modèle Johnson-Mehl-Avrami

Il est intéressant d'avoir des informations sur le mécanisme de cristallisation de BaAl_4O_7 (I) (variation du taux de nucléation, type de croissance (interfaciale ou diffusionnelle)). L'exposant d'Avrami tiré du modèle de Johnson-Mehl-Avrami peut donner accès à ces informations. Avant d'appliquer ce modèle à la cristallisation du verre d'aluminate de baryum, nous avons testé sa fiabilité pour notre cas. Ce test a été détaillé dans le chapitre précédent et dans l'article de J. Malek

[16]. Pour que le modèle soit applicable, il faut que le facteur S calculé soit égal à $0.916 (T_2/T_1) - 0.395$.

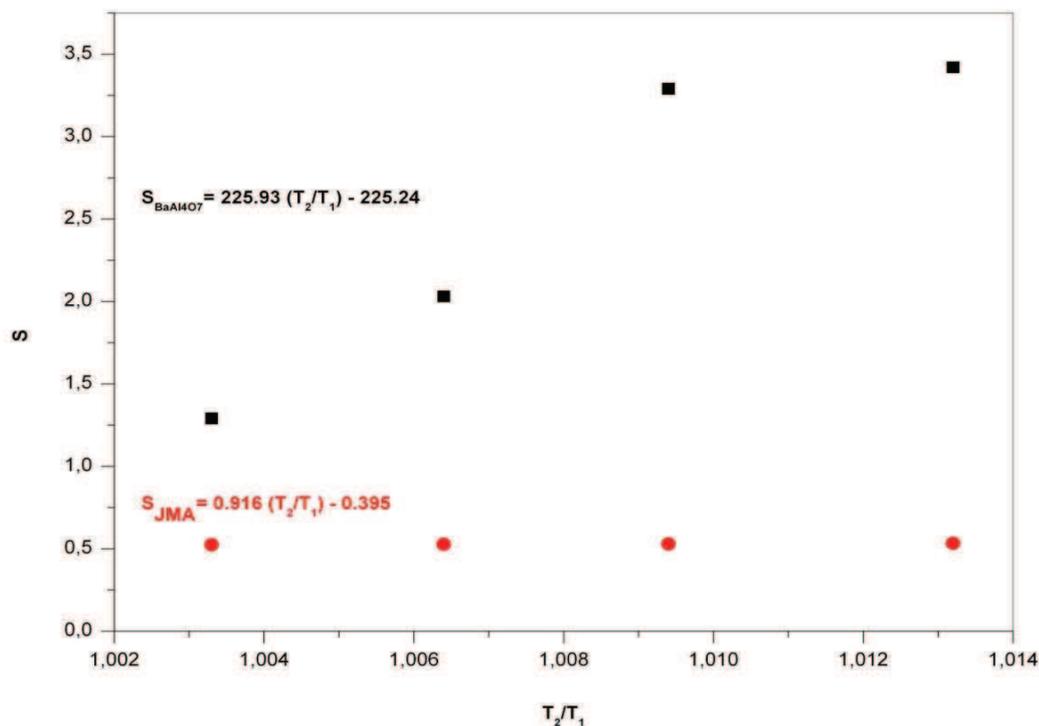


Figure IV. 10 Evolution du facteur S en fonction de T_2/T_1 dans le cas du modèle Johnson-Mehl-Avrami et dans le cas expérimental obtenu pour la cristallisation du verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$

Comme le montre le graphe ci-dessus, S pour le verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ est égal à $225.93 (T_2/T_1) - 225.24$. Le modèle n'est donc pas applicable et l'exposant d'Avrami calculable à partir des thermogrammes DSC ne peut pas nous renseigner par conséquent sur le mécanisme de cristallisation.

Les résultats obtenus par les expériences précédentes (ATD, DSC, DRX), nous ont néanmoins permis de contrôler la cristallisation puis d'élaborer les céramiques de BaAl_4O_7 (I) et (II) dans les meilleures conditions.

IV.2 Elaboration des céramiques d'aluminates de baryum transparentes

Le temps et la température de recuit optimaux pour élaborer les céramiques de BaAl_4O_7 (I) et BaAl_4O_7 (II) dépendent de la composition des verres initiaux. Nous avons préparé nos céramiques transparentes d'aluminates de baryum en nous basant sur les résultats précédents et en cristallisant les verres parents, par recuit.

L'élaboration de la céramique de BaAl_4O_7 (I) est basée sur le graphe de la Figure IV. 8 montrant les températures de cristallisation T_C et de transition de phase T_{TP} en fonction de la composition des verres d'aluminates de baryum. En effet, pour élaborer une céramique de BaAl_4O_7 (I) à partir d'un verre d'aluminate de baryum de composition donnée, il suffit de chauffer le verre avec une vitesse de 10K/min, jusqu'à une température (T_X) comprise entre sa température T_C et T_{TP} , puis de le refroidir. T_X , T_C et T_{TP} dépendent de la composition des verres d'aluminates de baryum. Avec ce moyen d'élaboration, il peut y avoir une petite quantité de verre résiduel dans la céramique de BaAl_4O_7 (I) si la cristallisation n'est pas complète (durée du traitement thermique trop courte) mais la transition de phase est évitée.

Pour l'élaboration des céramiques de BaAl_4O_7 (II), un recuit plus long doit être réalisé. Un recuit à 1100°C pendant 24h des verres $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ est suffisant pour obtenir une céramique de BaAl_4O_7 (II) complètement cristallisée. Pour la composition vitreuse $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$, un recuit à 1000°C, pendant 1h donne une vitrocéramique de BaAl_4O_7 (I). Pour un temps de recuit plus long cette phase se transforme progressivement en BaAl_4O_7 (II). Pour un recuit de 2h, les deux phases coexistent. Pour 24h de recuit la phase BaAl_4O_7 (I) est complètement transformée en BaAl_4O_7 (II).

Nos expériences ont montré que des recuits à des températures $> 1300^\circ\text{C}$ entraînent la décomposition de BaAl_4O_7 en BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

L'obtention de ces céramiques transparentes par cristallisation complète des verres est vraiment surprenante. Comme déjà mentionné, généralement, les vitrocéramiques rapportées dans la littérature restent transparentes jusqu'à un certain taux de cristallinité (3-70%) [1-7] à partir duquel elles deviennent opaques. Nous avons essayé de comprendre les raisons de cette transparence en examinant les divers facteurs dont elle dépend : la taille des cristaux de BaAl_4O_7 , leur indice de réfraction et celui de leur environnement, la présence de pores et d'impuretés, l'orientation des cristaux, etc...

IV.3 Tailles des cristaux de BaAl_4O_7 dans nos céramiques

L'un des facteurs les plus importants qui influence la transparence dans les vitrocéramiques et les céramiques est la taille des cristaux. Dans le cas général, la transparence est obtenue pour des tailles de cristaux nanométriques ($<100\text{nm}$) [17-22]. Dans notre cas, nous avons observé les cristaux de BaAl_4O_7 par MEB et MET (Figure IV. 11 et Figure IV. 12). Pour l'observation par MEB, une attaque chimique de la surface polie des céramiques a été nécessaire afin de révéler les cristaux. Nos essais avec diverses solutions d'attaque (HCl, KOH, HNO_3) [23-24], pour diverses concentrations et temps d'attaque nous a conduits à sélectionner une solution de KOH avec un pourcentage massique de 10% pendant 9 h.

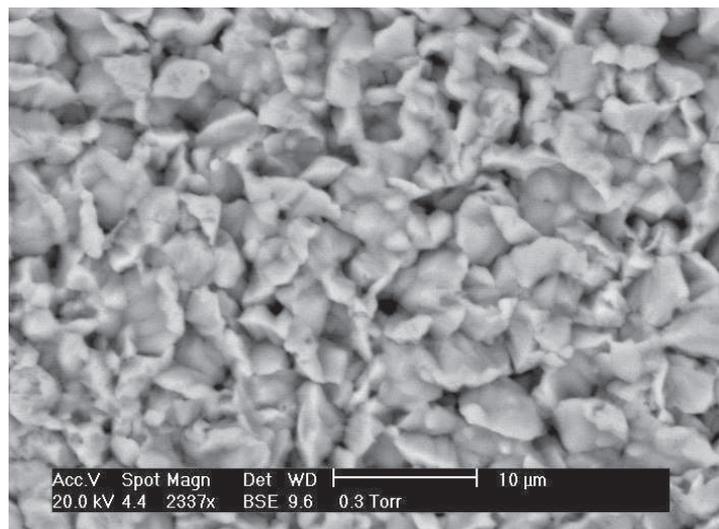


Figure IV. 11 Image MEB de la surface d'une céramique de BaAl_4O_7 (II) après attaque chimique par KOH 10% pendant 9 h

L'image MEB montre que les cristaux de BaAl_4O_7 sont loin d'être nanométriques. Leur taille est de 2 micromètres en moyenne. La compacité des cristaux est remarquable.

Pour l'observation par MET, nous avons extrait par faisceaux d'ions focalisés (FIB) [25-26] une lame mince d'épaisseur constante à l'échelle nanométrique à partir de la surface d'une céramique de BaAl_4O_7 (II) élaborée par cristallisation complète du verre de $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$. L'observation par MET de cette lame, montre également la présence de cristaux micrométriques (Figure IV. 12).

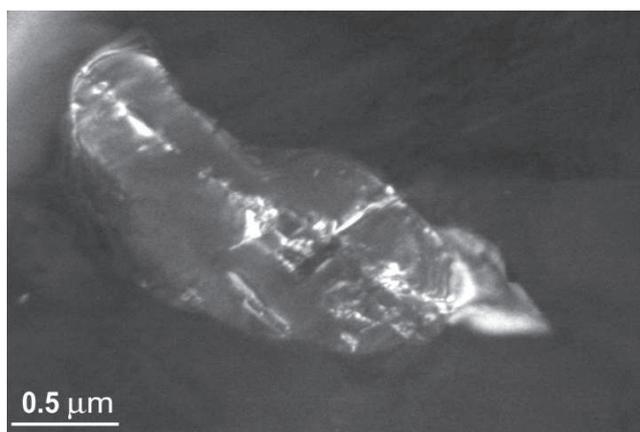


Figure IV. 12 Image MET d'un cristal de BaAl_4O_7 observé dans une céramique de BaAl_4O_7 (II)

Les images MEB et MET montrent qu'il s'agit de cristaux micrométriques (2-5 microns). Il est très rare d'avoir des céramiques transparentes avec des cristallites micrométriques qui peuvent diffuser la lumière. L'un des rares cas rapporté dans la littérature est celui d'une céramique transparente de

$\text{Na}_{4+2x}\text{-Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (5-7 μm) [27]. La transparence de nos céramiques à cristallites micrométriques laisse supposer que les cristaux sont optiquement isotropes (les indices de réfraction selon x, y et z sont proches).

IV.4 Détermination des indices de réfraction

Puisque la transparence est également reliée aux indices de réfraction du verre et des cristaux d'aluminates de baryum, nous nous sommes intéressés à déterminer ces indices moyens, en nous basant sur la déviation d'un faisceau lumineux après sa traversée d'un biprisme dont l'indice n_0 est de 1,46 et du verre (ou de la céramique) d'indice n à déterminer. La valeur de n est donnée par la relation :

$$n = n_0 \sqrt{1 - \frac{\sin \theta}{n_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta}{n_0}\right)^2}}$$

Où θ est l'angle de déviation.

Tableau.IV. 1. Indices de réfraction (n) du verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ et des céramiques BaAl_4O_7 (I) et (II) résultantes

	Indice de réfraction
Verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$	1.66
Céramique de BaAl_4O_7 (I)	1.67
Céramique de BaAl_4O_7 (II)	1.66

D'après la littérature, BaAl_2O_4 a un indice de réfraction égal à 1.66 [28].

Nous pouvons remarquer que l'indice de réfraction varie peu entre le verre et les deux polymorphes de BaAl_4O_7 . Cette similarité de l'indice de réfraction entre verre et cristaux est évidemment un facteur favorable pour la transparence de nos vitrocéramiques d'aluminate de baryum.

Il faut noter que la valeur de l'indice de réfraction déterminée dans le cas de chacun des polymorphes est une valeur moyenne sur tous les cristaux orientés dans différentes directions. Il serait intéressant de déterminer les indices de réfraction de BaAl_4O_7 selon les axes x, y et z (n_x , n_y et n_z). Des valeurs proches (basse biréfringence) seraient le signe d'une isotropie optique, ce qui serait une clé importante pour permettre d'expliquer la transparence de nos matériaux. Malheureusement, les indices n_x , n_y et n_z d'une phase cristalline doivent être mesurés sur un monocristal. Cette mesure n'est donc pas possible sur nos composés polycristallins. Il est

cependant possible de calculer les valeurs théoriques des indices n_x , n_y et n_z à partir de la structure de BaAl_4O_7 grâce au calcul DFT]. Ces calculs sont en cours de réalisation au laboratoire.

IV.5 Etude de la phase secondaire BaAl_2O_4

Les analyses DRX montrent que lors de la cristallisation des verres de $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ en BaAl_4O_7 , il y a également cristallisation de BaAl_2O_4 (Figure IV. 7). Comme le montre les diffractogrammes suivants (Figure IV. 13) le pourcentage de BaAl_2O_4 augmente en fonction du pourcentage de BaO dans le verre parent. Ces diffractogrammes ont été normalisés par rapport à l'intensité de la raie (111) de BaAl_4O_7 . Nous avons quantifié l'évolution du pourcentage massique de BaAl_2O_4 dans les céramiques de BaAl_4O_7 (II) en fonction de la composition des verres parents $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Cette quantification a été réalisée en affinant par la méthode Rietveld les diffractogrammes des différentes céramiques de BaAl_4O_7 élaborées à partir des verres $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($33 \leq x \leq 37$). Le pourcentage massique de BaAl_2O_4 varie linéairement en fonction du pourcentage de BaO du verre parent. Il est normal que pour le verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$ le pourcentage de BaAl_2O_4 formé par cristallisation soit nul dans la mesure où la composition de ce verre correspond exactement à la composition de BaAl_4O_7 . Pour un taux de BaO supérieur à 33,3%, seule une phase plus riche en BaO que BaAl_4O_7 peut absorber cet excédent de BaO : c'est BaAl_2O_4 qui apparaît et qui augmente avec le taux de BaO.

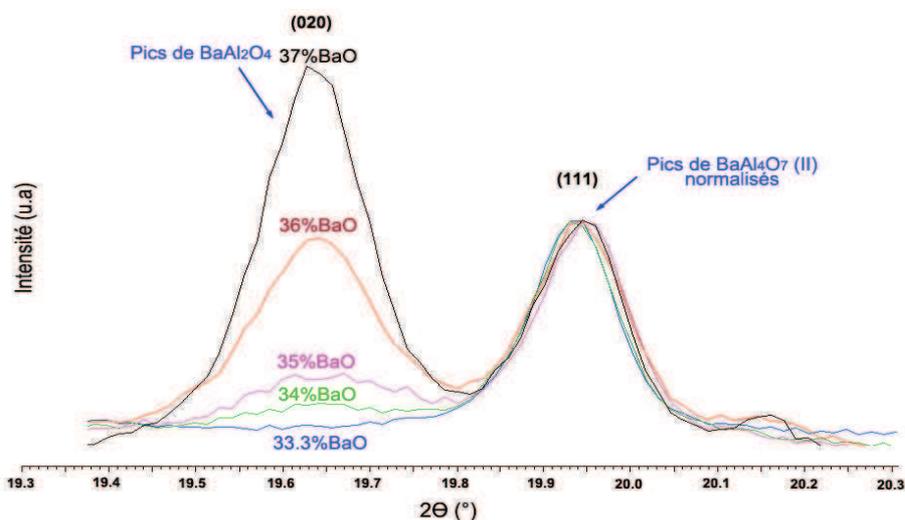


Figure IV. 13 Evolution de l'intensité des pics de BaAl_2O_4 en fonction de la composition du verre parent exprimée en % de BaO. (les diffractogrammes ont été normalisés par rapport à l'intensité de la raie (111) de BaAl_4O_7)

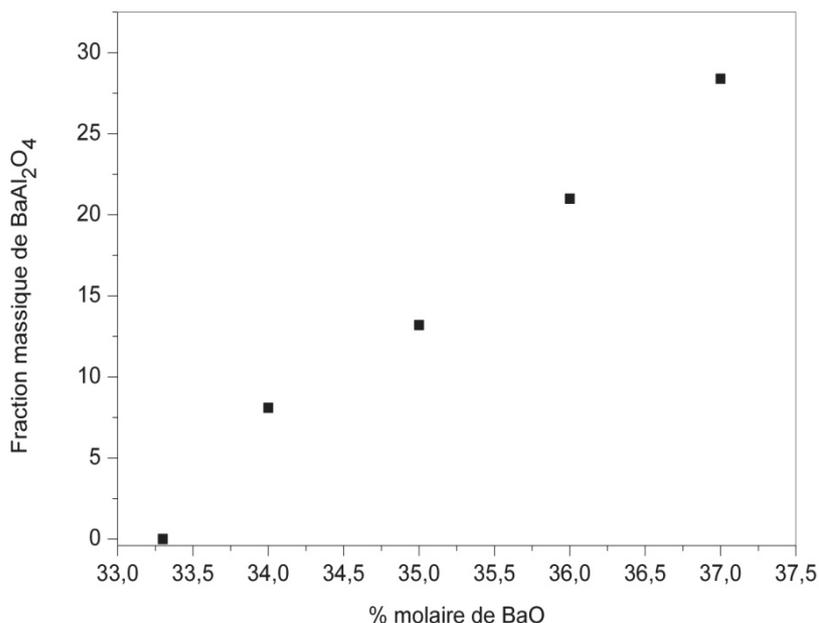


Figure IV. 14 Evolution de la fraction massique de BaAl₂O₄ en fonction du pourcentage molaire de BaO dans le verre parent (BaO)_x(Al₂O₃)_{100-x}.

Comme déjà mentionné, nous avons enrichi la composition de nos verres d'aluminate de baryum en substituant leur cation jusqu'à 10%, par d'autres cations alcalino-terreux (Ca²⁺, Sr²⁺) ou en y ajoutant de la silice ou de l'oxyde de bore (jusqu'à 10%). Pour toutes ces nouvelles compositions, une petite augmentation du pourcentage de BaAl₂O₄ a été détectée dans les céramiques élaborées. Il semble que les ions ajoutés (Ca²⁺, Sr²⁺, Si⁴⁺, B³⁺) soient incorporés dans la structure de BaAl₄O₇, ce qui la déstabilise. Ayant des propriétés luminescentes intéressantes, BaAl₂O₄ peut être un avantage d'autant plus que son pourcentage est contrôlable.

Les images MET des céramiques de BaAl₄O₇ (I) et (II) élaborées à partir du verre de composition (BaO)₃₅(Al₂O₃)₆₅ montrent la présence de cristaux nanométriques (Figure IV. 15). Le cliché de diffraction correspondant montre qu'il s'agit de BaAl₂O₄. Ces nanocristaux monodispersés et hexagonaux ont une taille moyenne de 20nm approximativement. Cependant les pics de diffraction de BaAl₂O₄ (Figure IV. 13) ne sont pas si larges, laissant penser que quelques gros cristaux de BaAl₂O₄ pourraient exister dans les céramiques de BaAl₄O₇ (II).

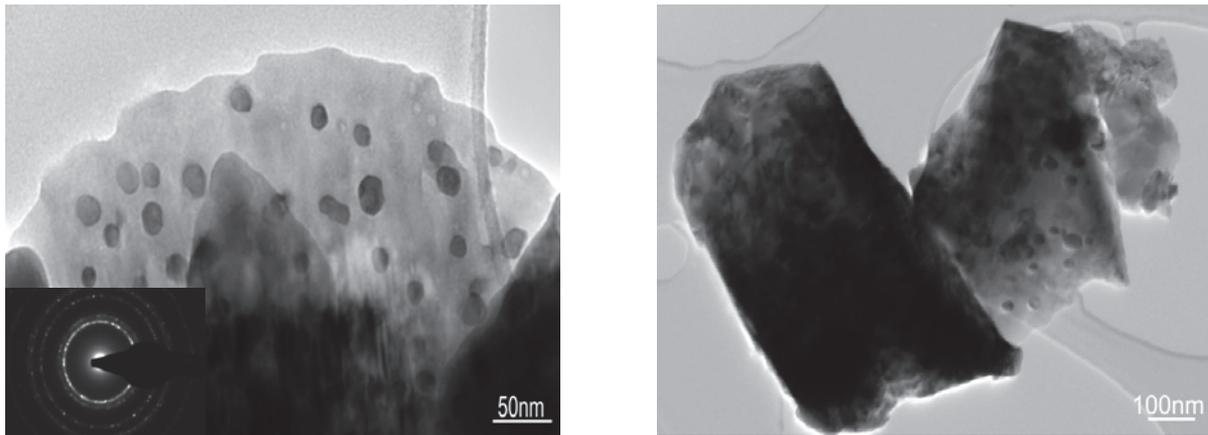


Figure IV. 15. Image MET montrant des cristaux nanométriques de $BaAl_2O_4$ ainsi que leur cliché de diffraction, pour une céramique de $BaAl_4O_7$ (I) (à gauche) et image MET de $BaAl_2O_4$ dans une céramique de $BaAl_4O_7$ (II) (à droite)

Etant de taille nanométrique et ayant un indice de réfraction très proche de celui des cristaux de $BaAl_4O_7$ (Tableau.IV. 1), $BaAl_2O_4$ présent en faible pourcentage dans les céramiques ne devrait pas entraîner une perte significative de transparence.

IV.6 Discussion sur la transparence des vitrocéramiques et céramiques d'aluminates de baryum

En général, les conditions à réunir pour obtenir des vitrocéramiques et céramiques transparentes sont [27, 29-31] les suivantes.

- ▶ Une taille de cristaux inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible (communément 100nm)
- ▶ Une biréfringence des cristaux peu marquée (n_x , n_y et n_z proches) ou des cristaux orientés dans la même direction
- ▶ Un indice de réfraction du verre proche de celui du cristal (pour les vitrocéramiques)
- ▶ L'absence de pores de taille égale ou supérieure aux longueurs d'onde du visible
- ▶ Des joints de grains fins (pour les céramiques)

Dans le cas de nos vitrocéramiques, l'accord entre les indices de réfraction du verre et des cristaux de $BaAl_4O_7$ (Tableau.IV. 1) est un facteur très favorable à cette transparence.

Concernant les céramiques, la taille micrométrique de leurs cristallites (Figure IV. 11 et Figure IV. 12) est une source de diffusion de la lumière visible et donc de perte de transparence. Si ces cristaux n'étaient pas de basse biréfringence, nous n'aurions probablement pas obtenu des céramiques transparentes avec ces tailles de grains [32]. Ce facteur est probablement prépondérant pour assurer la transparence (Figure IV. 16). Ce point devrait être éclairci grâce aux

calculs DFT en cours permettant de remonter aux indices n_x , n_y et n_z ... Bien que la taille nanométrique des cristaux soit un facteur communément reconnu comme important pour obtenir la transparence, il existe outre nos céramiques quelques rares exemples de matériaux transparents à grains micrométriques, peu réfringents avec comme phase cristalline des solutions solides, ex. $\text{Na}_{4+2x}\text{-Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (5-7 μm) [27].

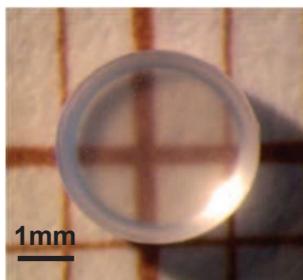


Figure IV. 16 Céramique transparente de BaAl_4O_7 (II) élaborée à partir du verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$

Sur le passage de la lumière dans le matériau, le nombre de joints de grains rencontrés est relativement faible étant donné la taille des cristaux (en comparaison avec les nanovitrocéramiques et les nano-céramiques). Les joints de grains ont donc probablement une influence moindre sur la diffusion de la lumière et donc sur la transparence. De plus, il est possible que ces joints de grains soient fins, limitant encore la diffusion de la lumière visible.

En ce qui concerne les pores, l'étude par imagerie en microscopie électronique en transmission n'en a pas révélé dans les céramiques de BaAl_4O_7 (Figure IV. 17).

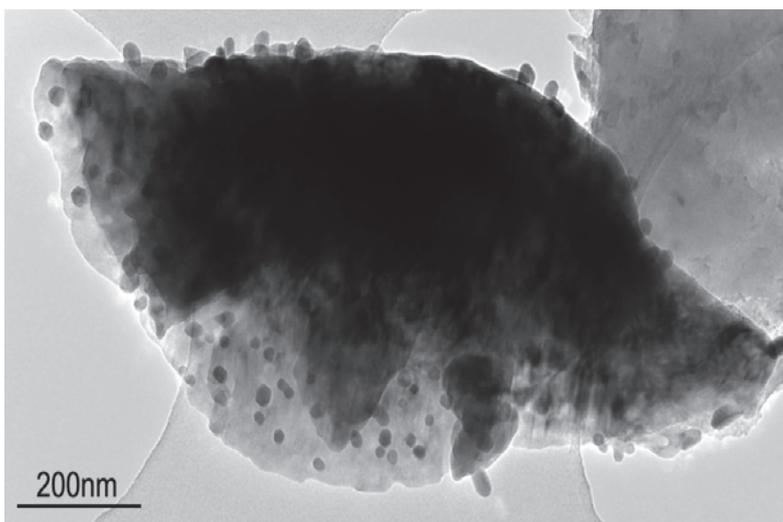


Figure IV. 17 Image MET montrant l'absence de pores dans la céramique de BaAl_4O_7 (II)

La répartition des cristaux de $BaAl_4O_7$ au sein du matériau ne semble pas montrer de direction de croissance préférentielle, d'après nos observations par MET sur une lame mince extraite de la surface de la céramique de $BaAl_4O_7$ (II) par FIB. En effet, nous avons sélectionné en mode diffraction une réflexion de Bragg particulière puis nous avons observé l'image correspondante en champ sombre. Seule une cristallite étant alors éclairée, aucun signe d'orientation préférentielle n'a donc été observé. Avec l'hypothèse que nos cristaux ont une faible biréfringence, l'absence d'orientation préférentielle ne contribue pas notablement à la perte de la transparence (à la diffusion de la lumière visible) des céramiques.

IV.7 Transparence en fonction de la composition

La transparence des céramiques d'aluminate de baryum varie en fonction de la composition des verres parents $(BaO)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ et de la phase formée ($BaAl_4O_7$ (I) ou (II)). La plus haute transparence est atteinte pour $x=35$ et pour la céramique de $BaAl_4O_7$ (I). Il faut noter que les céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) sont plus transparentes que celles de $BaAl_4O_7$ (II) (Figure IV. 18 et Tableau.IV. 2).

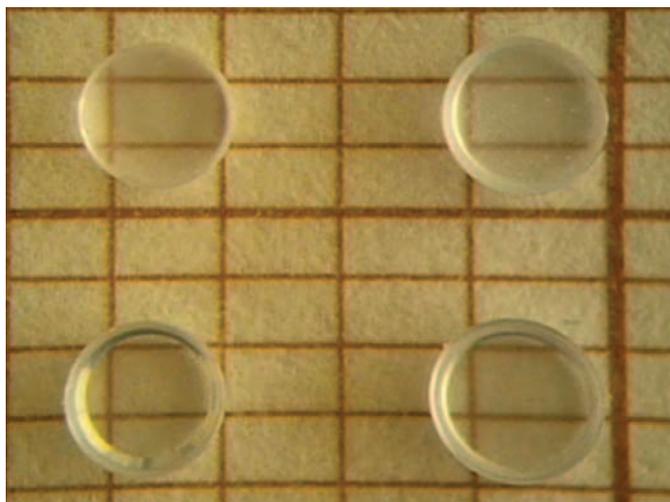


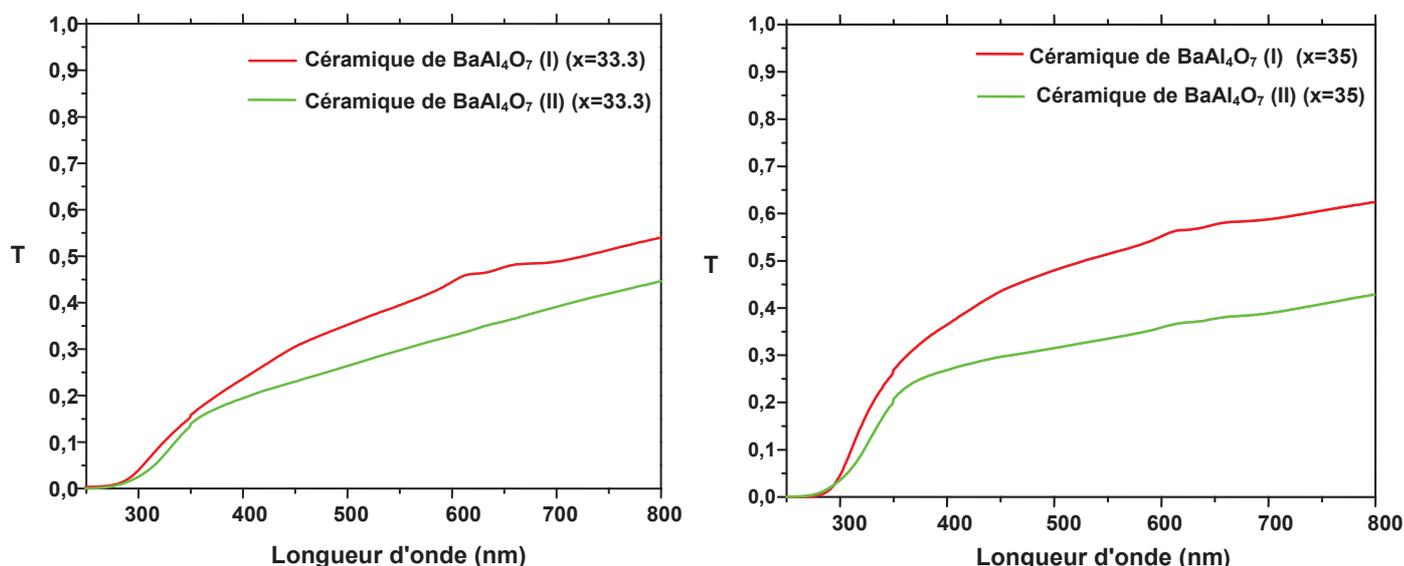
Figure IV. 18 En haut, deux céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) (à gauche) et $BaAl_4O_7$ (II) (à droite) élaborées à partir du verre de $(BaO)_{33.3}(Al_2O_3)_{66.7}$. En bas, deux céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) (à gauche) et $BaAl_4O_7$ (II) (à droite) élaborées à partir du verre de $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$

Nous avons quantifié la transparence de ces quatre céramiques dans le visible en déterminant leur transmission (T) par spectrophotométrie, pour une longueur d'onde de 633 nm, générée par un laser HeNe. Le tableau suivant présente les intensités incidentes (I_0), les intensités transmises (I) et la transmission ($T= I/I_0$) mesurées sur ces deux échantillons.

Tableau.IV. 2 Valeurs moyennes de transmission des céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) et (II) élaborées à partir des verres de $(BaO)_{33.3}(Al_2O_3)_{66.7}$ et $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$

	I	I_0	$T= I/I_0$
Céramique de $BaAl_4O_7$ (I) ($x=33.3$)	7,88	13.32	0.59
Céramique de $BaAl_4O_7$ (II) ($x=33.3$)	5,14	12,99	0,40
Céramique de $BaAl_4O_7$ (I) ($x=35$)	9,13	13.02	0,70
Céramique de $BaAl_4O_7$ (II) ($x=35$)	5,01	12,85	0,39

Les deux graphes suivants (Figure IV. 19) présentent la variation de la transmission des céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) et (II) élaborées à partir des verres de $(BaO)_{33.3}(Al_2O_3)_{66.7}$ et $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$ en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

Figure IV. 19 Evolution de la transmission des céramiques de $BaAl_4O_7$ (I) et (II) élaborées à partir des verres de $(BaO)_{33.3}(Al_2O_3)_{66.7}$ et $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$ en fonction de la longueur d'onde

D'après nos observations et nos mesures, la transparence est maximale pour les céramiques de $BaAl_4O_7$ élaborées à partir des verres de $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$. Une raison probable de ce maximum de transparence pour cette composition pourrait être la suivante : les céramiques de $BaAl_4O_7$ élaborées à partir du verre $(BaO)_{33.3}(Al_2O_3)_{66.7}$ sont dépourvues de $BaAl_2O_4$. La lumière est diffusée aux joints de grains de $BaAl_4O_7$. Pour les céramiques de $BaAl_4O_7$ élaborées à partir du verre $(BaO)_{35}(Al_2O_3)_{65}$ et qui présentent le maximum de transparence, un faible pourcentage de cristaux $BaAl_2O_4$ nanométriques est formé (13% massique, d'après notre analyse quantitative Figure IV. 14). Il est possible que ces cristaux s'accommodent entre les grains de $BaAl_4O_7$, remplissant ainsi les interstices entre ces derniers (Figure IV. 20). Puisque $BaAl_4O_7$ et $BaAl_2O_4$ ont

des indices de réfraction très proches, cela pourrait limiter la diffusion de la lumière au niveau des joints de grains de BaAl_4O_7 , entraînant ainsi une transparence supérieure à celle obtenue dans le cas des céramiques de BaAl_4O_7 élaborées à partir du verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$.

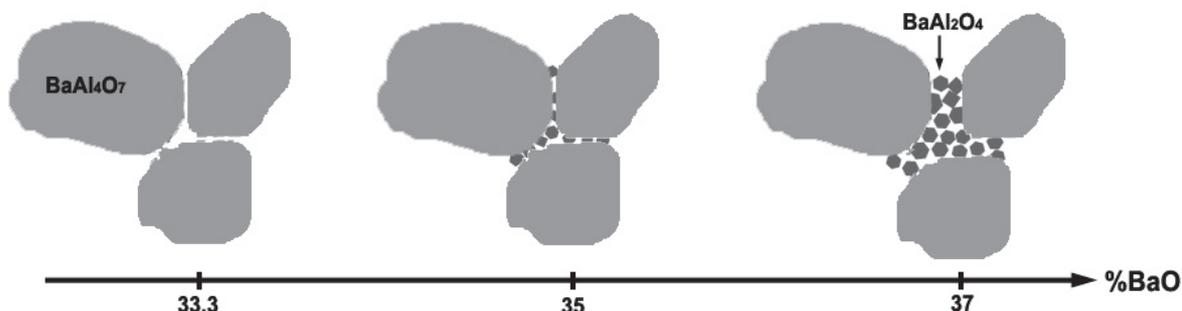


Figure IV. 20 Schéma explicatif d'une répartition possible des cristaux de BaAl_2O_4 et BaAl_4O_7 en fonction de la composition du verre parent $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ représentée par le pourcentage en BaO.

Par contre, lorsque les cristaux de BaAl_2O_4 sont formés en plus grande quantité, comme c'est le cas des céramiques de BaAl_4O_7 élaborées à partir des verres de $(\text{BaO})_{37}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{63}$ (28% massique de BaAl_2O_4 , Figure IV. 14), il se peut qu'il se forme des couches relativement épaisses de BaAl_2O_4 séparant les grains de BaAl_4O_7 (Figure IV. 20), augmentant ainsi la diffusion de la lumière au niveau des joints de grains, ce qui entrainerait une perte partielle de transparence (Figure IV. 21).



Figure IV. 21 Céramique de BaAl_4O_7 (II) contenant 28% massique de BaAl_2O_4 , élaborée à partir du verre de $(\text{BaO})_{37}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{63}$

Dans le but de caractériser davantage nos céramiques, nous avons mesuré leur densité. Ces mesures nous ont servi également dans la partie résolution structurale présentée dans le chapitre suivant.

IV.8 Mesure de la densité

Nous avons déterminé la densité du verre d'aluminate de baryum de composition $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ ainsi que des céramiques résultantes de BaAl_4O_7 (I) et (II) (Tableau.IV. 3) en se basant sur le principe d'Archimède. La méthode utilisée est développée dans le chapitre « Synthèses et techniques expérimentales ».

Tableau.IV. 3 Densité du verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ et des céramiques de BaAl_4O_7 (I) et (II) résultantes

	Densité
Verre $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$	3.70 ± 0.06
Céramique de BaAl_4O_7 (I)	3.71 ± 0.06
Céramique de BaAl_4O_7 (II)	3.64 ± 0.06

Aux incertitudes près, la densité ne varie pratiquement pas entre ces trois matériaux (malgré les différences de structure).

Pour conclure, nos céramiques transparentes d'aluminates de baryum constituent l'un des rares cas connus à ce jour de céramiques transparentes avec une phase non cubique et des grains micrométriques. Ces matériaux montrent que la taille nanométrique des grains et la structure cubique des cristaux ne sont pas des conditions nécessaires (mais plutôt favorables) pour la transparence. Il semble que la présence d'autres facteurs agissant sur la transparence (comme l'isotropie optique des cristaux et la finesse des joints de grains) soit suffisante pour limiter la diffusion de la lumière due à la taille micrométrique des cristallites.

Etude de la cristallisation des verres d'aluminates de strontium : élaboration de céramiques transparentes

Les verres d'aluminates de strontium rapportés dans la littérature ont été élaborés dans des fours classiques et ils contiennent un pourcentage élevé de silice nécessaire à leur fusion et à leur vitrification (30-75% massique de SiO_2)[13-15]. En se servant du lévitateur aérodynamique couplé au système de fusion par laser, nous avons élaboré de nouveaux verres d'aluminates de strontium de compositions $(\text{SrO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ dans deux domaines vitreux : $37 \leq x \leq 40$ et $55 \leq x \leq 75$

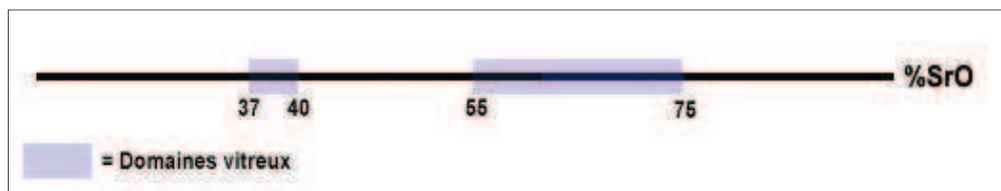


Figure IV. 22 Domaines de vitrification du système $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ (lévitation aérodynamique couplé au système de fusion par laser)

Pour $x = 50$, le matériau obtenu après trempe rapide au lévitateur n'est pas un verre mais un solide complètement cristallisé et transparent, ce qui est exceptionnel. Généralement, le matériau obtenu par trempe rapide d'un mélange d'oxydes fondus est soit un verre, soit un solide polycristallin opaque. La phase cristalline formée dans ce matériau est SrAl_2O_4 . Cette phase est connue comme étant le meilleur phosphorescent une fois dopée par des ions de terres rares [8-9]. Pour les autres compositions, les matériaux obtenus après fusion et trempe au lévitateur sont cristallisés et opaques. Les deux compositions les plus intéressantes que nous avons étudiées ici sont $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ et $(\text{SrO})_{75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25}$.

► Etude de la composition $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$

Nos mesures de diffraction des rayons X sur le matériau transparent (sous forme de poudre obtenue par broyage) élaboré à partir du mélange fondu $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ montrent que ce matériau est complètement cristallisé dans la maille monoclinique de SrAl_2O_4 (Figure IV. 23). Il peut donc s'agir soit d'une céramique polycristalline soit d'un monocristal (ou d'un matériau formé de quelques gros cristaux).

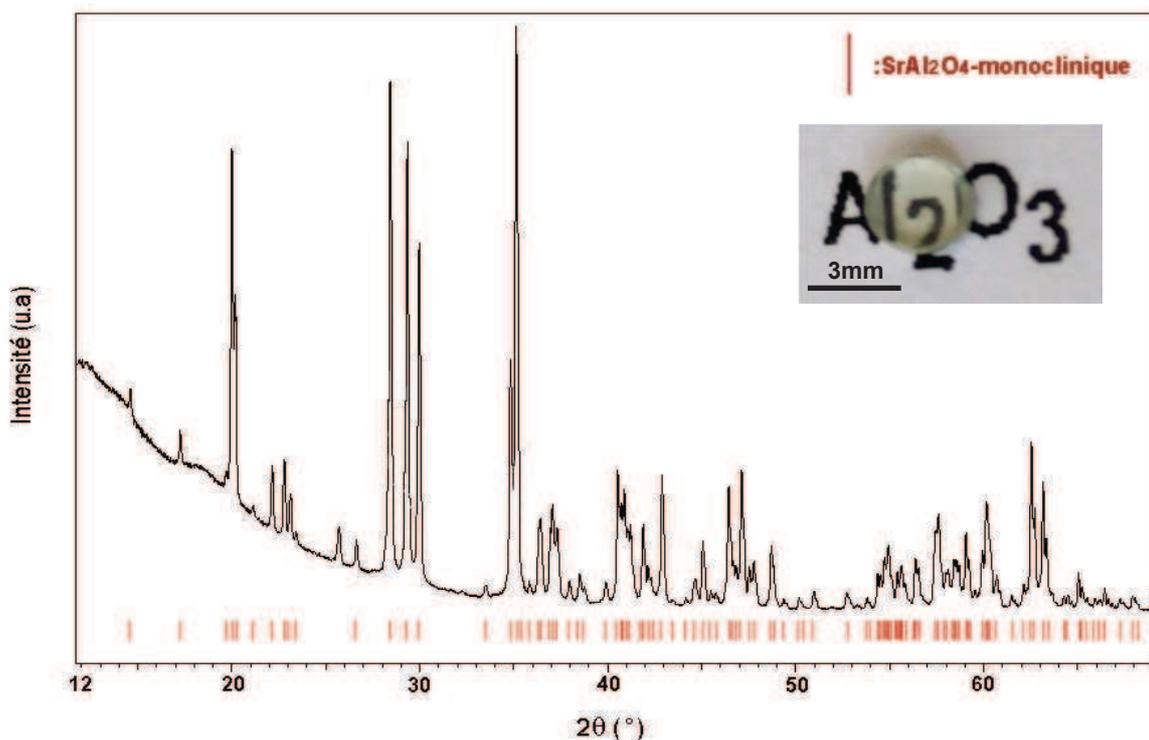


Figure IV. 23 Diffractogramme typique d'une bille $(\text{SrO})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ obtenue par fusion/trempe rapide et broyée en poudre fine. En encart : photo du matériau cristallin, transparent.

Afin de déterminer la nature de ce matériau, nous avons élaboré plusieurs billes de SrAl_2O_4 par lévitation aérodynamique. Celles-ci ont ensuite été polies sur deux faces opposées parallèles (Figure IV. 24) puis nous les avons analysées par DRX, sous forme massive, en les plaçant de façon à ce que la face polie soit parallèle au porte échantillon.



Figure IV. 24 Matériaux cristallins de SrAl_2O_4 élaborés par lévitation aérodynamique (polis après élaboration)

Il est alors apparu que certaines billes ne montraient aucun pic de diffraction alors que pour les autres un ou deux pics très intenses ont été observés (Figure IV. 25). Un solide polycristallin (même sous forme massif) aurait donné un diffractogramme classique de poudre du fait de la diffraction par tous les plans de diffraction orientés aléatoirement (cf. diffractogramme d'une vitrocéramique de YAG polie, Figure IV. 25). Le fait de n'obtenir aucune ou une seule famille de

pics ne peut être observé que dans le cas d'un «quasi monocristal» c'est à dire un matériaux formés de quelques gros cristaux (idéalement d'un seul crystal): lorsqu'un plan d'un des cristaux du matériau est bien orienté (par rapport au plan du rayon incident et du détecteur), nous obtenons un pic intense correspondant à cette famille de plan, sinon aucun pic n'est observé.

Notons que s'il est également possible d'envisager une cristallisation orientée qui donnerait la même signature par DRX, cette hypothèse paraît peu probable en raison de nos conditions de synthèse [33].

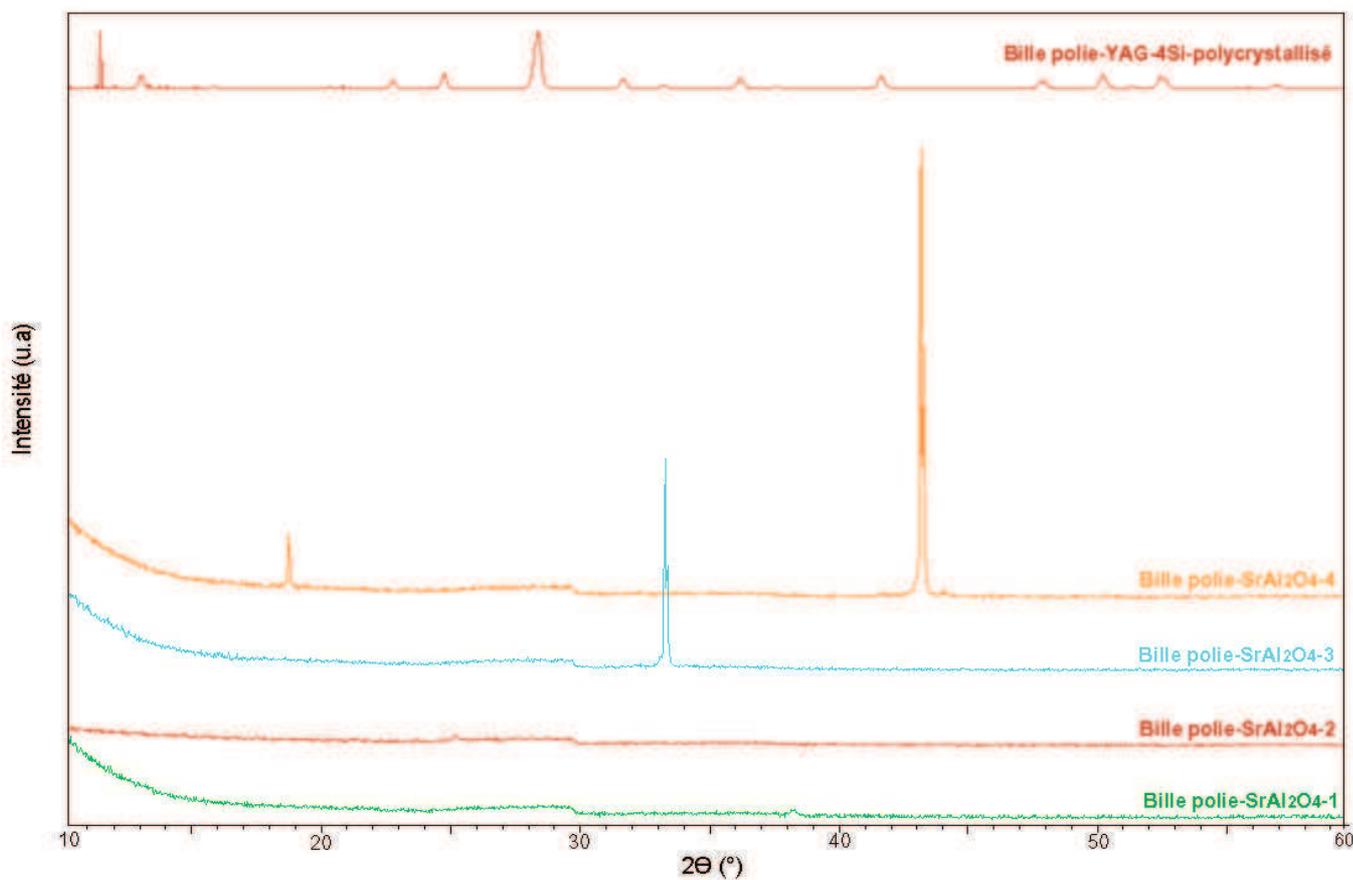


Figure IV. 25 Diffractogrammes de 4 billes de SrAl_2O_4 élaborées par lévitation aérodynamique et polies, en comparaison avec le diffractogramme d'une vitrocéramique (polycristalline) de YAG obtenue par recuit du verre parent.

Chacune de ces mêmes billes de SrAl_2O_4 , une fois broyée finement en poudre et analysée par DRX, donnent un diffractogramme contenant tous les pics de Bragg attendus (Figure IV. 23).

Il est exceptionnel d'obtenir un quasi monocristal transparent (de SrAl_2O_4) directement lors de la synthèse d'un verre au lévitateur aérodynamique. Dans la littérature, pour élaborer un monocristal de SrAl_2O_4 , la technique la plus couramment utilisée est la méthode de la zone flottante (LHPG) [34-35]. Cette méthode d'élaboration présente un inconvénient, la limitation du diamètre des

échantillons (0.8 mm dans le cas de SrAl_2O_4 [35]). Elle est de plus relativement lente (tirage avec une vitesse de 4mm/min [34-35]). Avec notre dispositif, nous pouvons également obtenir un quasi-monocristal de SrAl_2O_4 (sphère de 3mm) en quelques minutes. A notre connaissance, l'élaboration d'un quasi-monocristal transparent par lévitation aérodynamique n'a jamais été rapportée. Habituellement, les matériaux obtenus par cette technique sont soit amorphes [36-37] soit polycristallins et opaques [38-39].

Une étude du comportement de ce matériau à haute température a été réalisée par DSC. Le thermogramme du quasi monocristal (Figure IV. 26) montre un pic endothermique à 672°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Durant l'étape de refroidissement, un pic exothermique à 661°C est observé (vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et vitesse de refroidissement : $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Ce thermogramme est la signature d'une transition de phase réversible. D'après la littérature, une transition de phase réversible vers 680°C a lieu pour le système SrAl_2O_4 , [40]: la structure monoclinique ($\text{P}2_1$) stable à basse température passe à la structure hexagonale ($\text{P}6_3$) stable entre 680°C et 860°C (Figure IV. 27).

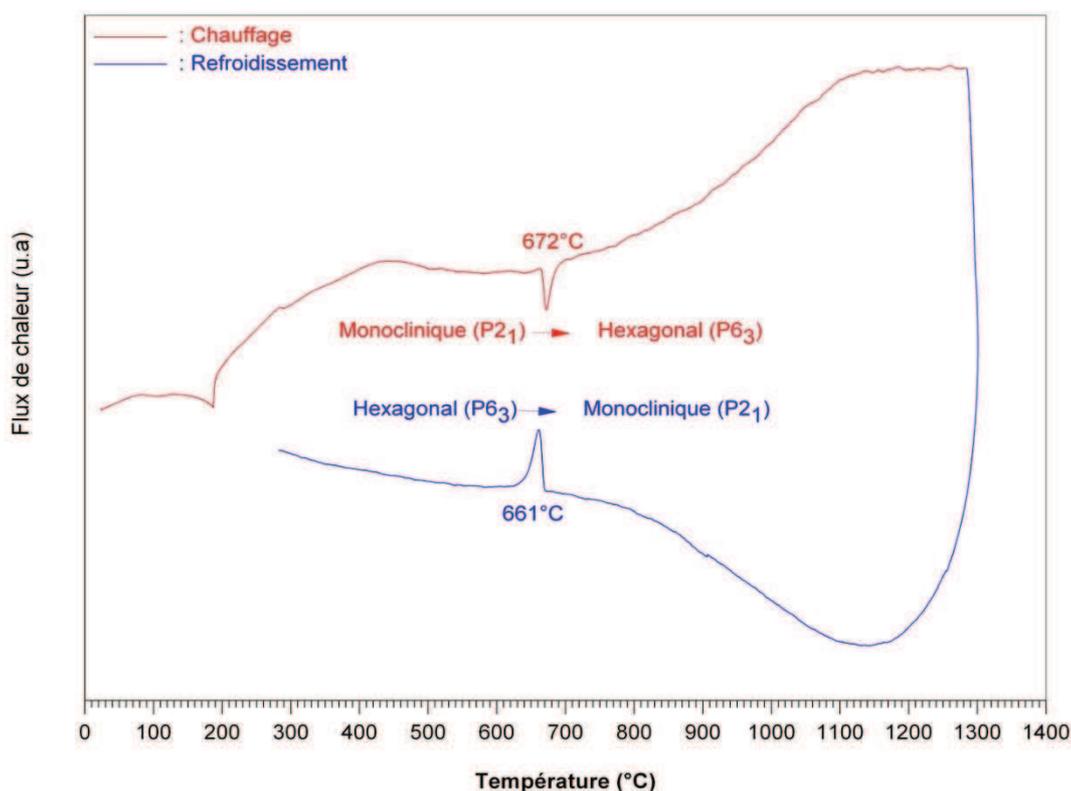


Figure IV. 26 Thermogramme du quasi monocristal de SrAl_2O_4 montrant la transition de phase subie par le système (vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et vitesse de refroidissement : $20^\circ\text{C}/\text{min}$)

Une autre transition de phase est répertoriée vers 860°C [40] mais elle est difficilement détectable par DSC (Figure IV. 27).

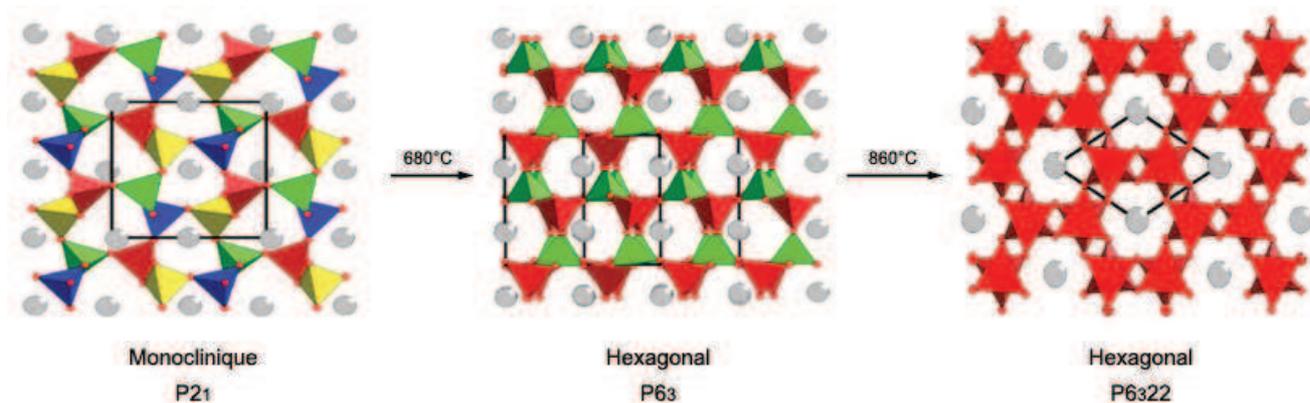


Figure IV. 27 Représentation des divers polymorphes de SrAl₂O₄ avec les transitions de phase associées (d'après les travaux d' Avdeev, M. et al.) [40]

► Etude de la composition (SrO)₇₅(Al₂O₃)₂₅

Pour la composition (SrO)₇₅(Al₂O₃)₂₅, un verre peut être obtenu par lévitation aérodynamique couplé au système de fusion par laser. La composition de ce verre correspond à la phase cristalline Sr₃Al₂O₆ qui est cubique [41] donc isotrope optiquement. Cette isotropie pourrait permettre l'élaboration de vitrocéramiques (voire de céramiques) transparentes par cristallisation du verre (SrO)₇₅(Al₂O₃)₂₅ en Sr₃Al₂O₆. Afin de déterminer la température de recuit du verre permettant sa cristallisation, nous l'avons analysé par DSC. Le sommet du pic de cristallisation est à 838°C (Figure IV.28), pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Aucune transition de phase n'a été détectée durant le chauffage.

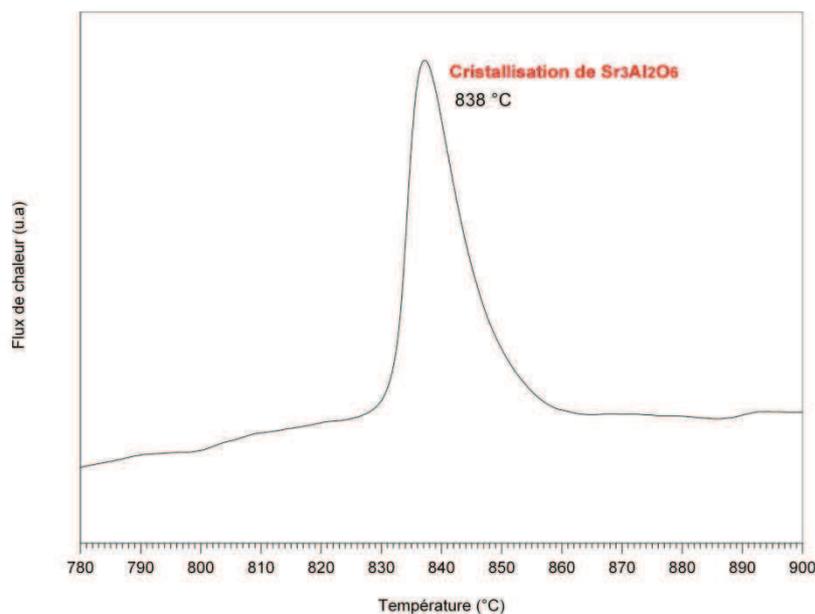


Figure IV. 28 Thermogramme du verre (SrO)₇₅(Al₂O₃)₂₅ (vitesse de chauffe : 10°C/min)

La cristallisation complète de ce verre a été donc réalisée par recuit à 900°C. Les matériaux obtenus sont complètement cristallisés en $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ cubique, transparents, purs et stables thermiquement (Figure IV. 29).

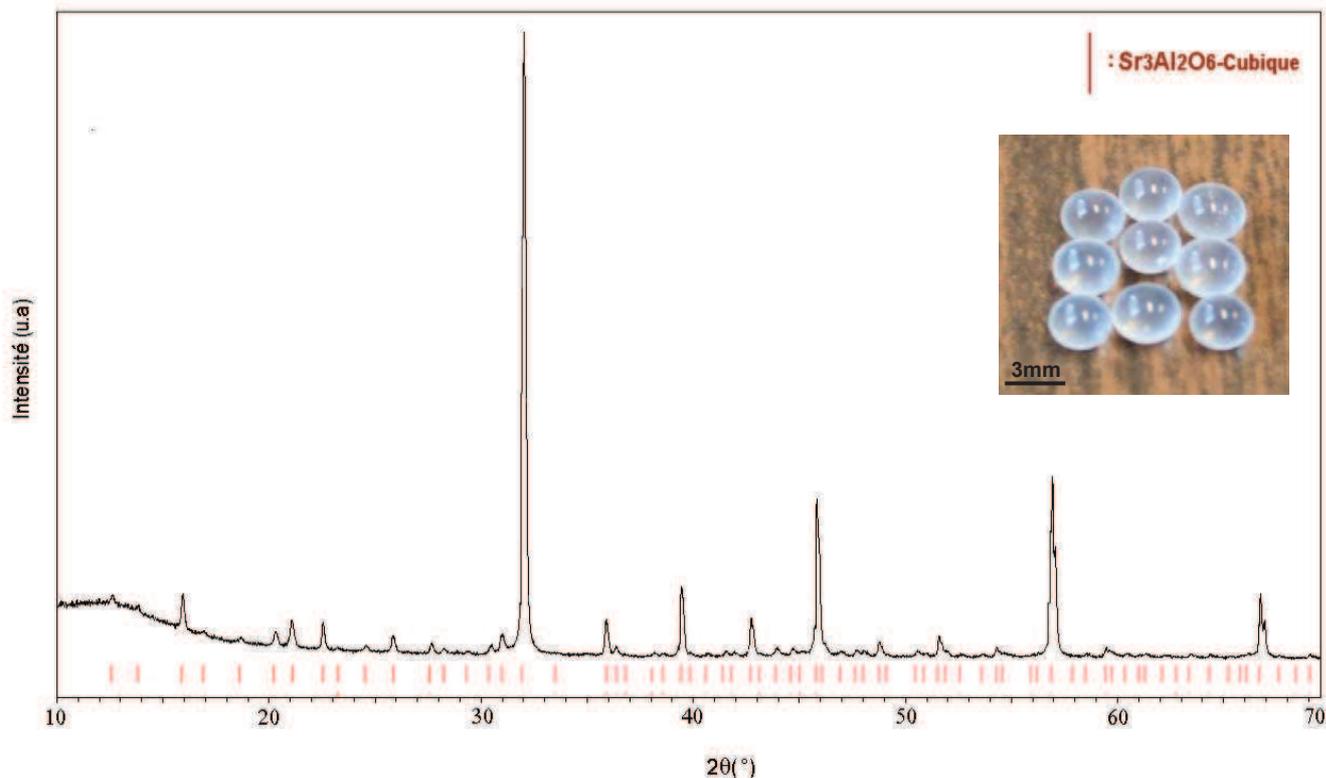


Figure IV. 29 Diffractogramme sur poudre d'une céramique de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. En encart, la photo de céramiques de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, obtenues par recuit des verres $(\text{SrO})_{75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25}$ à 900°C

La largeur des pics du diffractogramme précédent (Figure IV. 29) indique que les cristallites de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ de la céramique sont loin d'être nanométriques (pics fins).

Comme déjà mentionné, la phase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ formée est cubique ($a = 15.86(1) \text{ \AA}$, groupe d'espace : Pa3) [41] il s'agit donc de cristaux optiquement isotropes ($n_x = n_y = n_z$) ce qui est un facteur favorisant la transparence de nos céramiques de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Plus généralement, les matériaux cristallisés transparents d'aluminates que nous avons élaborés montrent qu'il est possible d'obtenir la transparence avec un taux de cristallinité de 100% et des cristaux micrométriques de structure anisotrope (cas des céramiques de BaAl_4O_7). Il semble que l'isotropie optique des cristaux et peut-être la finesse des joints de grains pourraient être suffisantes pour obtenir la transparence.

Récapitulatif :

- Nous avons préparé des verres d'aluminates de baryum $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ et de strontium $(\text{SrO})_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-y}$ par fusion et trempe dans un levitateur aérodynamique pour $33 \leq x \leq 37$, $62 \leq x \leq 75$, $37 \leq y \leq 40$ et $55 \leq y \leq 75$ (Figure IV. 3). Pour $y = 50$, le matériau obtenu n'est pas un verre mais un quasi monocristal de SrAl_2O_4 . La cristallisation des verres de $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($33 \leq x \leq 37$) et du verre $(\text{SrO})_{75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25}$ conduit respectivement à des céramiques de BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ transparentes. Dans le cas des verres d'aluminates de baryum, deux nouveaux polymorphes de BaAl_4O_7 sont obtenus par recuit.
- La température de transition vitreuse du verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ est de 943°C , la cristallisation de BaAl_4O_7 (I) a lieu à 997°C et la transition de phase: BaAl_4O_7 (I) \rightarrow BaAl_4O_7 (II) est observée à 1133°C (pour une vitesse de chauffe de 10K/min). A partir de 1300°C , la phase BaAl_4O_7 (II) formée se décompose en BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$.
- Les images MET et MEB montrent que les cristaux de BaAl_4O_7 des céramiques transparentes sont micrométriques (1-2 microns). La taille de ces cristaux diminue avec l'augmentation du pourcentage de BaO dans le verre parent.
- Des cristaux nanométriques de BaAl_2O_4 sont formés simultanément avec BaAl_4O_7 par recuit des verres de $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($33.3 < x \leq 37$). Le pourcentage de BaAl_2O_4 augmente avec la valeur de x .
- Les mesures des indices de réfraction du verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ et des céramiques de BaAl_4O_7 montrent que ces matériaux ont des indices de réfraction similaires ($n \approx 1.66$).
- La discussion des raisons de la transparence des céramiques de BaAl_4O_7 a conduit à l'hypothèse suivante : la transparence pourrait être due à la basse biréfringence des cristaux de BaAl_4O_7 et à la finesse des joints de grains.
- D'après nos observations et nos mesures, ce sont les céramiques de BaAl_4O_7 élaborées à partir des verres de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ qui ont la meilleure transparence, en relation avec un faible pourcentage (13%) de BaAl_2O_4 nanométrique aux joints de grains de BaAl_4O_7 . La transmission lumineuse de la céramique de BaAl_4O_7 (I) élaborée à partir d'un verre de $(\text{BaO})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$ est de 0.7.

- Par DSC, une transition de phase réversible à environ 665°C a été détectée dans le cas du quasi monocristal de SrAl_2O_4 . Il s'agit d'une transition de la structure monoclinique ($P2_1$) à la structure hexagonale ($P6_3$) (d'après la littérature).
- La cristallisation complète du verre $(\text{SrO})_{75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25}$ par recuit conduit à la formation d'une céramique de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ cubique qui est transparente, pure et stable thermiquement.

■ Références:

1. Pannhorst, W., *Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics*. 2004, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology. 3.
2. Matthew J, D., *The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **239**(1-3): p. 149-155.
3. Pinckney, L.R., et al., *Transparent gallate spinel glass-ceramics*, in *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology*, M.Z. Hu and M.R. DeGuire, Editors. 2003, Amer Ceramic Soc: Westerville. p. 265-275.
4. Pinckney, L.R., *Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals*. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2006. **47**(2): p. 127-130.
5. Loser, C., Russel, C., *The crystallization of indium containing semiconductive phases from a soda-lime-aluminosilicate glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **282**(2): p. 228-235.
6. Borrelli, et al., *Quantum confinement of PbS microcrystals in glass*. Vol. 180. 1994, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier.
7. Morimoto, et al., *Optical properties of Cr³⁺ ion in lithium metasilicate Li₂O-SiO₂ transparent glass-ceramics*. Vol. 354. 2008, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 5.
8. Tang, Z., et al., *Luminescent properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy material prepared by the gel method*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. **20**(12): p. 2129-2132.
9. Qiang, R.F., et al., *Red emission in B³⁺- and Li⁺-doped SrAl₂O₄:Eu³⁺ phosphor under UV excitation*. *Journal of Luminescence*, 2009. **129**(8): p. 826-828.
10. *Référence du site de commercialisation de SrAl₂O₄*.
http://www.modsthatglow.com/product_info.php?products_id=55 : .
11. Busdiecker, R.A., *Barium aluminosilicate glass-ceramics*, *US 3837978 A*. 1974.
12. Beall, G.H., Holland, H.J., Kohli, J.T., *Glass-ceramic containing a stabilized hexacelsian crystal structure*, *US5910459 A*. 1999.
13. Qiu, J., Shimizugawaa, Y., Kojimaa, K., Tanakaa, K., Hirao, K., *Relaxation of ultraviolet-radiation-induced structure and long-lasting phosphorescence in Eu²⁺-doped strontium aluminosilicate glasses*. *Journal of Materials Research*, 2001: p. pp 88-92.
14. Alpha, J.W., Dumbaugh, H., *Thin silicon film electronic device US 4180618 (A)* 1979.
15. William H. Dumbaugh, J., *Strontium aluminosilicate glass substrates for flat panel display devices*, *US 4634684 (A)*. 1987.
16. MALEK, J., *The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses*. 1995, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 458.
17. Beall, G.H., Duke, D.A., *Transparent Glass-Ceramics*. *Journal of Materials Science*, 1969. **4**(4): p. 340-&.

18. Pinckney, L.R., *Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals*. Vol. 47. 2006, Sheffield, ROYAUME-UNI: Society of Glass Technology. 4.
19. Polosan, S.S., *Optical properties of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals embedded in transparent oxyfluoride glass ceramic*. Vol. 10. 2008, Bucuresti: INOE 2000. 4.
20. Takenobu, S., et al., *Synthesis and Luminescent Properties of Transparent Oxyfluoride Glass-Ceramics Containing $\text{Er}^{3+}:\text{YLi}_4$ Nanocrystals*. Applied Physics Express, 2010. **3**(7): p. 3.
21. Chang, X.H., et al. *MgAl_2O_4 transparent nano-ceramics prepared by sintering under ultrahigh pressure*. 2005.
22. Fedyk, R., et al., *Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics*. Optical Materials, 2007. **29**(10): p. 1252-1257.
23. Täffner, U.C., V., Schäfer, U., Hoffmann, M.J., *Preparation and microstructural analysis of high-performance ceramics*. ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures, 2004.
24. Jardiel, et al., *Domain structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics revealed by chemical etching*. Vol. 26. 2006, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 4.
25. Giannuzzi L.A., et al., *Electron Microscopy Sample Preparation For the Biological and Physical Sciences Using Focused Ion Beams*. Journal of Process Analytical Chemistry 1999: p. 162-167.
26. Obst M., et al., *TEM-specimen preparation of cell/mineral interfaces by Focused Ion beam milling*. American Mineralogist 2005: p. 1270-1277.
27. Berthier, T., Fokin, V.M., Zanotto, E.D., *New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(15-16): p. 1721-1730.
28. Weber, M.J., *Handbook Of Optical Materials*.
29. Beall, G.H., Duke, D.A., *Transparent glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 1969. **4**(4): p. 340-352.
30. Belyakov, A.V., Sukhozhak, A.N., *Production Of Transparent Ceramics (Review)*. Glass and Ceramics, 1995. **52**(1-2): p. 14-19.
31. Krell, A., Klimke, J., Hutzler, T., *Transparent compact ceramics: Inherent physical issues*. Optical Materials, 2009. **31**(8): p. 1144-1150.
32. Cherepy, N. J., et al., *Transparent Ceramic Scintillator Fabrication, Properties and Applications*. LLNL-PROC-406543, 2008.
33. Ashbee, K.H.G., *Anisotropic glass-ceramics produced by extrusion through opposed dies*. Journal of Materials Science, 1975. **10**(6): p. 911-917.
34. Dongdong, J.X.-j., et al. *Temperature-dependent photoconductivity of Ce^{3+} -doped SrAl_2O_4* . Journal of Luminescence, 2006. **119-120**(0): p. 55-58.
35. Jia, W.i.Y., et al., *Crystal growth and characterization of Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ and Eu^{2+} , $\text{Nd}^{3+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ by the LHPG method*. Journal of Crystal Growth, 1999. **200**(1-2): p. 179-184.

36. Weber, J.K.R., et al., *Glass formation and polyamorphism in rare-earth oxide-aluminum oxide compositions*. J. Am. Ceram. Soc, 2000. **83**: p. 868-872.
37. Nordine, P.C., et al., *Properties of high-temperature melts using levitation*. Pure Applied Chemistry, 2000. **72**: p. 2127-2136.
38. Gandhi, A.S., Saravanan, A., Jayaram, V., *Containerless processing of ceramics by aerodynamic levitation*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **221**(1-2): p. 68-75.
39. Gervais, M., et al., *Crystallization of $Y_3Al_5O_{12}$ garnet from deep undercooled melt effect of the Al-Ga substitution*. Materials Science and Engineering: B, 1997. **45**(1-3): p. 108-113.
40. Avdeev, M., et al., *Transitions between P21, P6(3A), and P6322 modifications of $SrAl_2O_4$ by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(12): p. 3535-3544.
41. Chakoumakos, et al., *Refinement of the structures of $Sr_3Al_2O_6$ and the hydrogarnet $Se_3Al_2(O_4D_4)_3$ by rietveld analysis of neutron powder diffraction data*. Vol. 48. 1992, Oxford, ROYAUME-UNI: Blackwell.

Chapitre V

Résolution structurale, structure locale et propriétés de luminescence de BaAl_4O_7

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre IV, nos analyses à hautes températures des verres de composition $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($33 \leq x \leq 37$) par DSC et DRX (HT) ont montré la formation de nouvelles phases cristallines par recuit. Aucune phase répertoriée dans la base de données PDF n'a permis d'indexer les diffractogrammes de ces phases. Puisqu'il s'agit de nouvelles phases, nous avons entrepris de les identifier et de résoudre leur structure avant d'en mesurer les propriétés optiques. Nous nous sommes d'abord concentrés sur la résolution de la structure de la phase haute température. En effet, les phases formées à hautes températures sont plus ordonnées et plus symétriques. De plus, le diffractogramme de la phase haute température a des réflexions plus fines, il apparaît donc plus facile de commencer par celle-ci.

V.1 Résolution structurale : phase haute température

► Synthèse de la phase haute température

Nous avons élaboré la phase haute température à partir du verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$. Ce verre a été recuit à 1100°C pendant 24h afin que la phase basse température soit complètement transformée en phase haute température et que les tailles de cristallites soient assez grandes pour assurer des pics fins en diffraction. Le diffractogramme de la phase ainsi élaborée montre l'absence de BaAl_2O_4 comme nous l'avons déjà évoqué pour cette composition dans le chapitre précédent.

► Etude par microscopie électronique en transmission

Nous avons procédé à l'étude du réseau réciproque de la phase haute température par diffraction électronique. La reconstruction de ce réseau par rotation autour de l'axe d'empilement nous a amenés à considérer une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a \approx 13.7 \text{ \AA}$, $b \approx 9.5 \text{ \AA}$ et $c \approx 5.8 \text{ \AA}$ (Figure V.1).

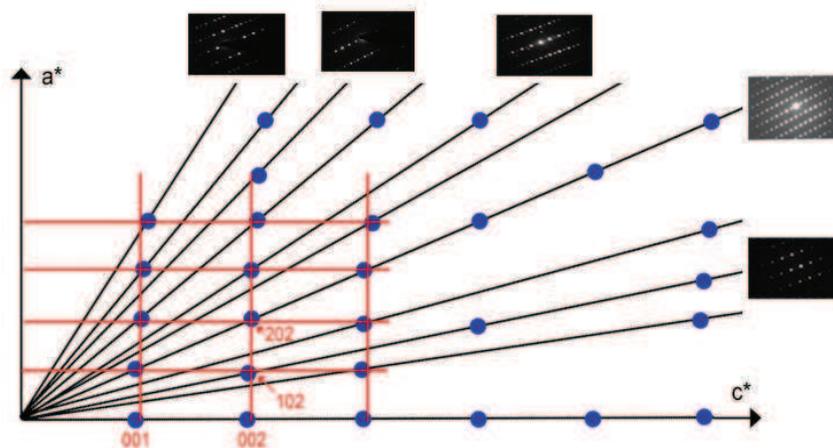


Figure V. 1 Reconstruction du réseau réciproque par rotation autour de l'axe b^* montrant le plan $[010]^*$

Les clichés de diffraction électronique caractéristiques orientés selon l'axe $[100]^*$ et $[001]^*$ sont visibles sur la Figure V. 2.

Les conditions d'existence pour hkl ainsi que pour les plans caractéristiques orientés $[100]^*$, $[001]^*$ et $[010]^*$ (ce dernier étant obtenu par reconstruction du réseau réciproque) permettent alors de proposer des groupes d'espace possibles pour définir la structure cristalline. Aucune condition d'existence n'apparaît sur hkl , laissant présager un réseau P. D'autre part, les plans caractéristiques montrent qu'il existe une condition particulière $hk0$: $h+k=2n$ et qu'il n'existe pas d'autres conditions particulières. D'après les tables cristallographiques, ces résultats impliquent que le groupe d'espace possible de la phase haute température est soit Pmmn (n°59), $P2_1mn$ (n°31) ou $Pm2_1n$ (n°31).

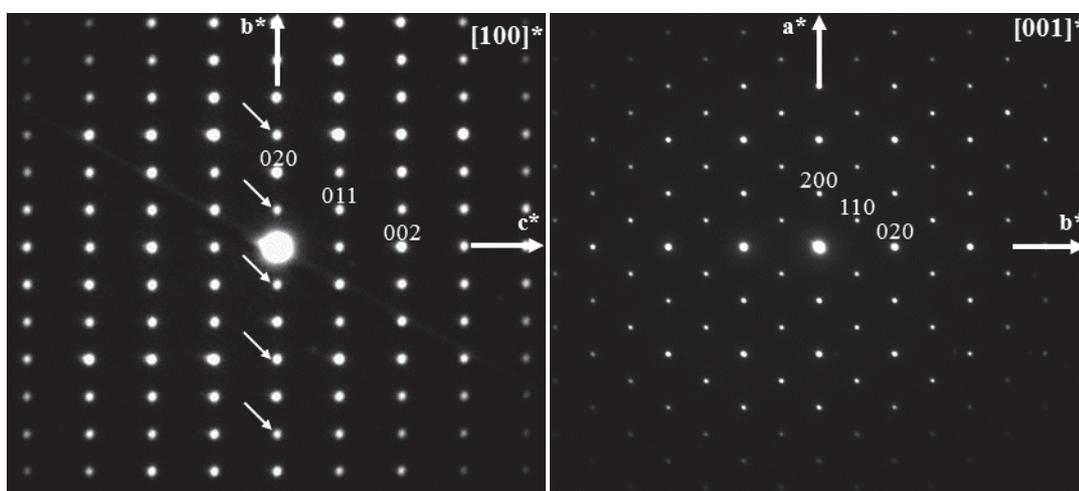


Figure V. 2 : Clichés de diffraction électronique obtenus pour la phase haute température, orientés $[100]^*$ et $[001]^*$

Dans le but d'obtenir la composition chimique de notre nouvelle phase, l'échantillon a été analysé par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS). Des analyses élémentaires réalisées sur de nombreuses cristallites montrent une teneur en Al comprise entre 15 et 20% en ne quantifiant que l'aluminium et le baryum. Le rapport Al/Ba variant donc de 4 à 5, nous pouvons envisager plusieurs formulations à ce stade ($BaAl_4O_7$, $Ba_2Al_9O_{15.5}$, $BaAl_5O_{17/2}$...).

A température ambiante, la mesure de la densité (d) de la phase haute température donne une valeur de 3.6. Pour un système orthorhombique (comme c'est le cas de notre phase), Z (le nombre de motifs par maille) ne prend que des valeurs comme 2, 4, 8. La seule solution satisfaisante permettant de retrouver cette densité expérimentale est de considérer une formule $BaAl_4O_7$ avec $Z=4$ qui donne une densité théorique $d=3.6$ (par exemple la formule $BaAl_5O_{17/2}$ donne $d=2.08$ avec $Z=2$, et $d=4.16$ pour $Z=4$). La formule de notre phase d'aluminate de baryum haute température semble donc être $BaAl_4O_7$. A partir de ces informations et connaissant la composition de la phase,

une recherche de composés isostructuraux a été conduite sur la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) mais s'est révélée infructueuse. Une résolution structurale *ab initio* a donc été entreprise afin de déterminer la structure de notre phase.

► Résolution structurale *ab initio*

La première étape d'une résolution structurale consiste à rechercher un système cristallin et une maille à notre composé. L'indexation a été effectuée à partir des logiciels DICVOL [1] et TREOR [2], sur le diffractogramme de la Figure V. 3. Ces logiciels d'indexation automatique ont convergé vers une solution commune satisfaisante proposant une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants: $a= 12.78 \text{ \AA}$, $b= 9.20 \text{ \AA}$, $c= 5.56 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (figures de mérite : $M(40)=11.4$ et $F(40)=25.8$). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction électronique.

Un premier affinement (Figure V. 3) avec contrainte de maille (méthode Le Bail) a été effectué sur le diffractogramme de la phase haute température dans le groupe d'espace Pmmn (un des trois groupes d'espace possibles déterminés par MET). Les diffractogrammes calculé et expérimental sont en accord ($R_{\text{Bragg}}= 0.77\%$). Les valeurs des paramètres de maille affinés sont : $a=12.7605(3) \text{ \AA}$, $b=9.1837(2) \text{ \AA}$, $c=5.5445(1) \text{ \AA}$.

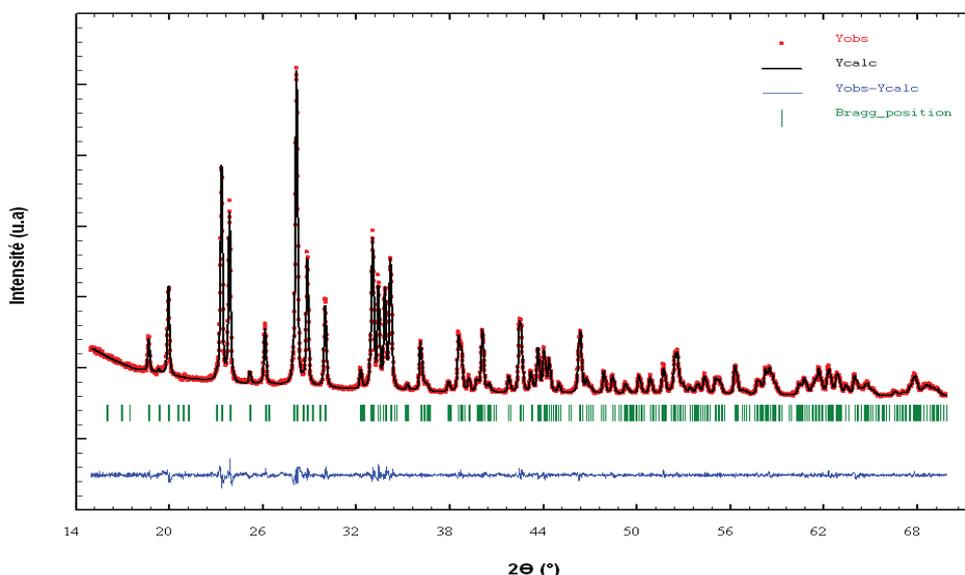


Figure V. 3 Affinement de type Le Bail du diffractogramme de la phase haute température ($a=12.7605(3) \text{ \AA}$, $b=9.1837(2) \text{ \AA}$, $c=5.5445(1) \text{ \AA}$, groupe d'espace : Pmmn)

Notre détermination structurale a été effectuée grâce à la méthode de charge flipping [3, 4] à l'aide du logiciel SUPERFLIP [5, 6] implémenté dans JANA [7]. Cette méthode est basée sur un algorithme itératif qui permet une reconstruction des densités électroniques à partir des amplitudes des facteurs de structure en travaillant alternativement dans l'espace direct et réciproque. La particularité de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître le groupe d'espace et la composition de la phase étudiée. Toutefois, si ces informations sont fournies au préalable, le logiciel en tiendra compte après l'obtention d'une solution. Des données avec une bonne résolution sont néanmoins requises d'où le choix du rayonnement synchrotron pour nos données de diffraction.

Les trois groupes d'espace possibles de la structure de notre phase de BaAl₄O₇ haute température résultant de la reconstruction du réseau réciproque par diffraction électronique ont été testés. La résolution structurale effectuée par la méthode de charge flipping dans le groupe d'espace Pmmn ne nous a pas permis d'aboutir à un modèle structural cohérent du fait de trop grandes contraintes symétriques (valeurs des facteurs d'agitation élevées) et a conduit à des facteurs de reliabilité élevés. Nous avons donc éliminé cette possibilité. Le même travail a été effectué avec les deux groupes d'espace restants, à savoir P2₁mn et Pm2₁n. Le groupe d'espace Pm2₁n a finalement été retenu puisqu'il permet d'obtenir un modèle structural cohérent avec de bons facteurs de reliabilité. Compte tenu de la haute résolution des données enregistrées sur le diffractomètre 11BM [8] (d_{hkl} minimum < 0,6 Å) et du nombre de réflexions isolées, une solution a été très rapidement obtenue avec un facteur de confiance satisfaisant.

La détermination des positions des cations Ba²⁺ et Al³⁺ ainsi que d'une partie des ions O²⁻ a été effectuée par la méthode de charge flipping à partir des données de diffraction collectées par rayonnement synchrotron. Les positions des atomes d'oxygène restants ont été déterminées grâce à des cartes de Fourier différence ($F_{\text{observé}} - F_{\text{calculé}}$) établies à partir des données neutrons (diffractomètre 3T2, Saclay), plus sensibles aux éléments légers (atomes d'aluminium et d'oxygène).

Des affinements Rietveld ont ensuite été menés sur les données synchrotron et neutrons à partir du modèle obtenu en ajustant progressivement les paramètres structuraux des différents atomes (positions et paramètres de déplacement atomique isotrope). Un affinement combiné a été envisagé mais le poids du diffractogramme synchrotron étant très supérieur à celui des neutrons, les résultats obtenus correspondaient quasiment à l'affinement synchrotron. Le diffractogramme neutron étant très homogène quant à sa sensibilité avec les différents éléments présents dans notre structure, nous avons choisi d'en présenter les résultats ici. (Tableau. V.1 et Tableau V.2). Les facteurs de confiance obtenus sur les données neutrons ($R_{wp}=2.79\%$, $R_p=2.22\%$, $R_{obs}=1.41\%$

et GOF=1.17%) et synchrotron ($R_{wp}=4.30\%$, $R_p=3.46\%$, $R_{obs}=1.97\%$ et GOF=1.40%) démontrent le bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés (Figure V. 4)

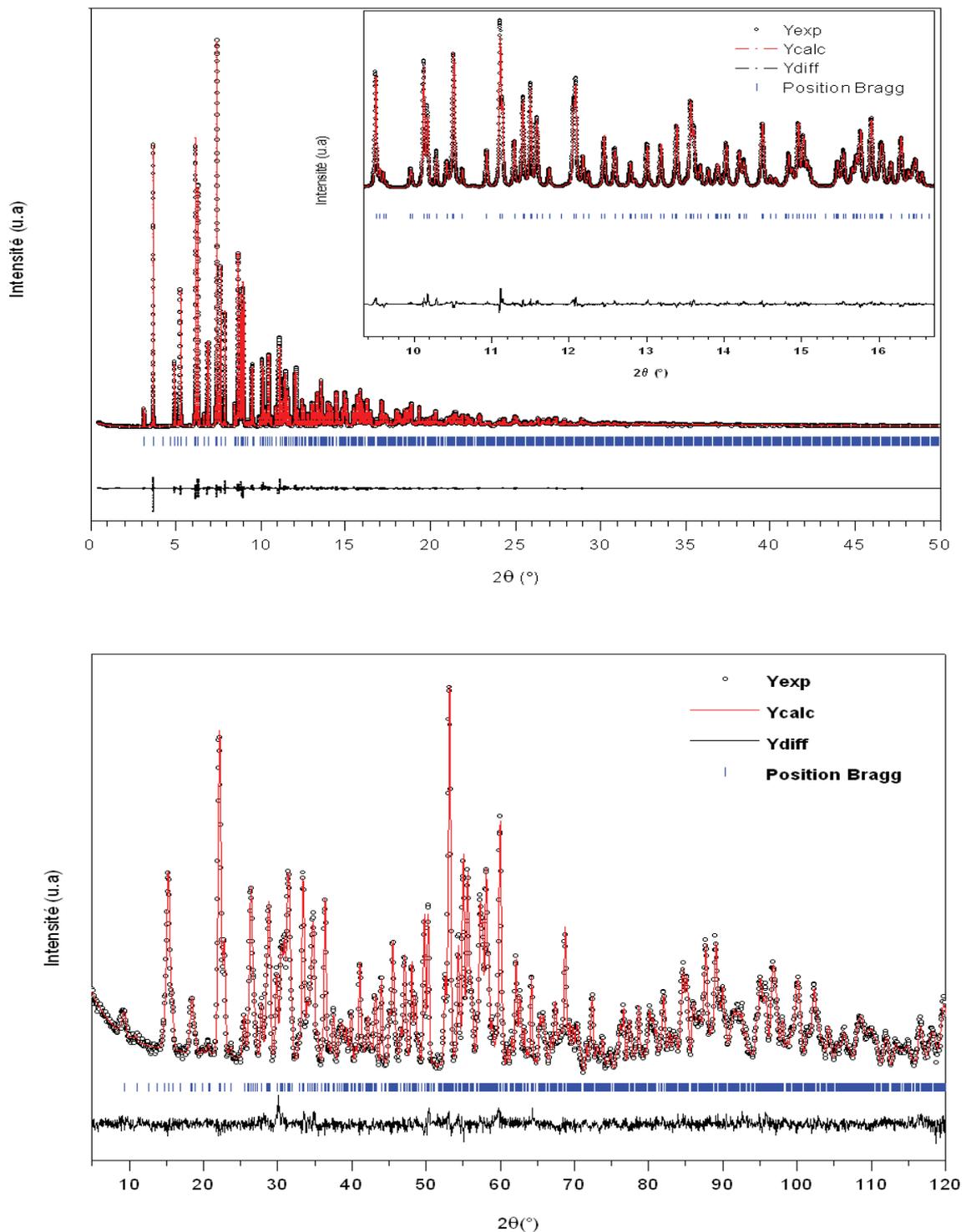


Figure V. 4 Affinements Rietveld effectués sur le diffractogramme synchrotron (en haut) et neutrons (en bas) de la phase haute température

Tableau.V. 1 Positions atomiques affinées de la phase haute température obtenues par affinement du diffractogramme neutrons. La structure a été affinée dans la maille : a = 12.77 Å , b=9.19 Å, c= 5.55 Å, groupe d'espace : Pm2₁n .

Atome	Site	x	y	z	Uiso	Occ
Ba1	2a	0.5	0.6855	0.1187(16)	0.001(3)	1
Ba2	2a	0.5	0.2759(8)	0.611(2)	0.022(4)	1
Al1	4b	0.3251(12)	0.575(2)	0.568(3)	0.009(3)	1
Al2	4b	0.3247(11)	0.399(2)	0.069(3)	0.008(3)	1
Al3	4b	0.1230(11)	0.4208(19)	0.376(3)	0.013(4)	1
Al4	4b	0.1241(9)	0.5490(17)	0.882(3)	0.006(3)	1
O1	4b	0.1877(6)	0.4289(14)	0.0858(16)	0.007(3)	1
O2	4b	0.1832(7)	0.5472(14)	0.5845(18)	0.017(3)	1
O3	4b	0.3715(4)	0.7498(13)	0.5166(12)	0.015(3)	1
O4	4b	0.3772(6)	0.4629(15)	0.3450(17)	0.010(3)	1
O5	4b	0.3708(6)	0.5106(16)	0.8412(17)	0.014(3)	1
O6	4b	0.1377(4)	0.7239(13)	0.0031(11)	0.011(3)	1
O7	2a	0	0.4960(15)	0.7986(16)	0.010(4)	1
O8	2a	0	0.4959(15)	0.3008(16)	0.009(15)	1

Tableau.V. 2 Distances atomiques pour la phase haute température obtenues par affinement du diffractogramme neutrons.

Distances Ba-O (Å)		Distances Al1-O (Å)		Distances Al3-O (Å)	
Ba1-O3 (x2)	2.81(1)	Al1-O2	1.83(2)	Al3-O1	1.81(2)
Ba1-O4 (x2)	2.87(1)	Al1-O3	1.74(2)	Al3-O2	1.81(2)
Ba1-O5 (x2)	2.77(1)	Al1-O4	1.74(2)	Al3-O3	1.68(2)
Ba1-O7	2.89(1)	Al1-O5	1.73(2)	Al3-O8	1.77(2)
Ba2-O4 (x2)	2.76(1)	Al2-O1	1.77(2)	Al4-O1	1.78(2)
Ba2-O5 (x2)	3.00(1)	Al2-O4	1.77(2)	Al4-O2	1.82(2)
Ba2-O6 (x2)	2.81(1)	Al2-O5	1.73(2)	Al4-O6	1.75(2)
Ba2-O8	2.62(2)	Al2-O6	1.73(2)	Al4-O7	1.72(1)

Une représentation de la structure est donnée sur la figure suivante.

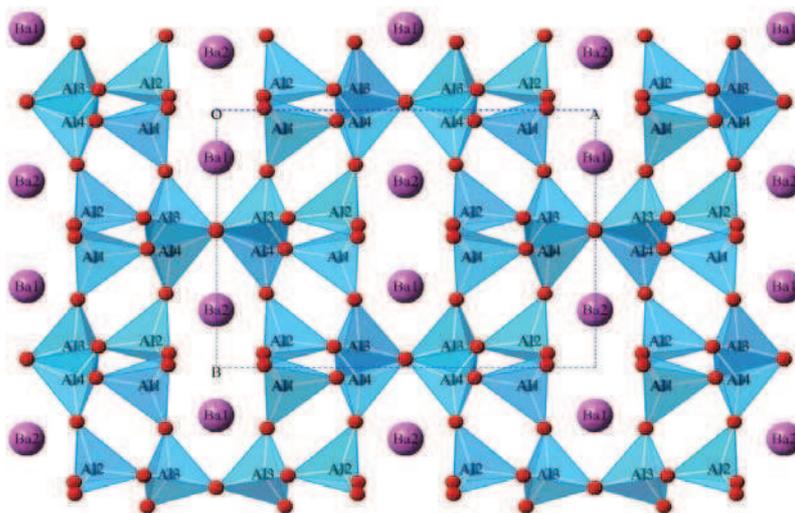


Figure V. 5 Structure de la phase haute température

La maille de cette structure contient deux sites de Ba²⁺, quatre sites d'Al³⁺ et huit sites d'O²⁻ dont deux correspondent à des oxygènes tri-coordinés. Ces oxygènes triclusters existent également dans la structure de CaAl₄O₇. (monoclinique, C2/c) [9]. Les ions Ba²⁺ sont présents dans des canaux formés de tétraèdres de AlO₄ (figure V. 5).

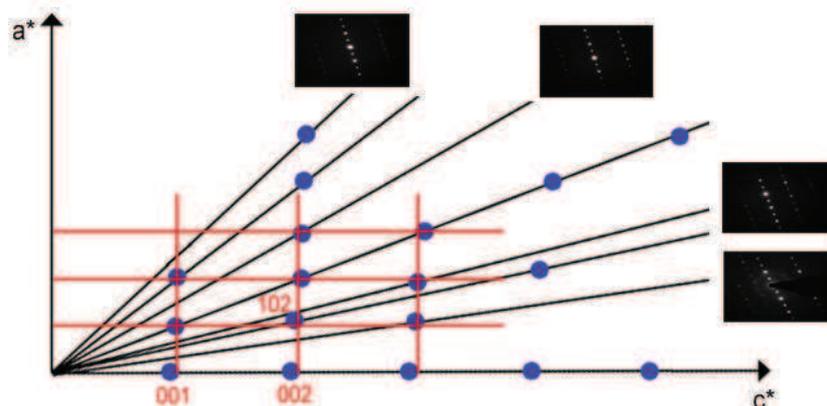
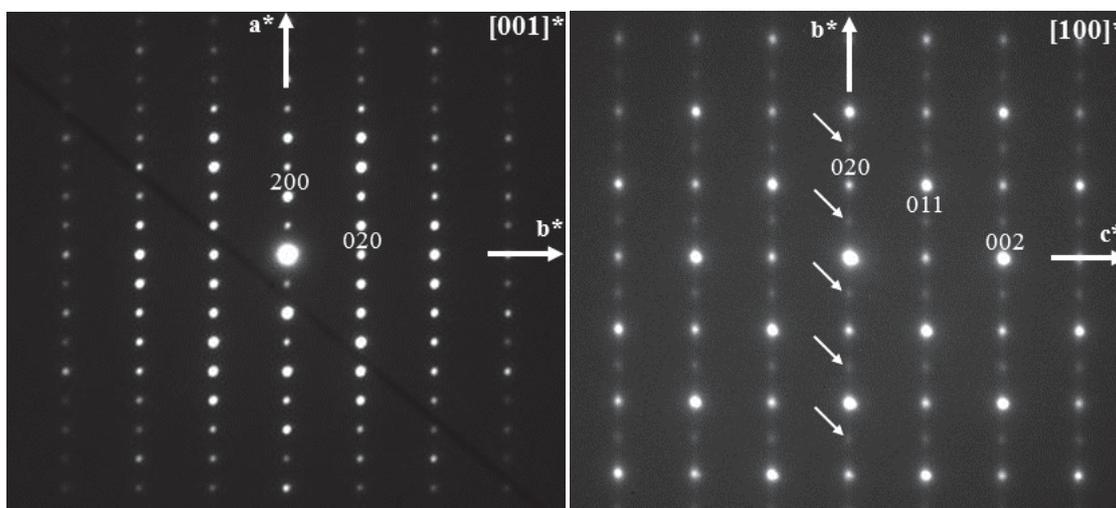
Il est intéressant de noter que cette structure n'est pas isotrope (cubique) comme c'est classiquement le cas dans les céramiques transparentes [10-12]. Cependant, une structure anisotrope peut être optiquement isotrope.

La détermination de cette structure a facilité la résolution structurale de la phase basse température. Une démarche similaire présentée ci-dessous a été suivie.

V.2 Résolution structurale : phase basse température

L'échantillon a été élaboré à partir du verre de composition (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} afin d'éviter la formation de BaAl₂O₄. Le traitement thermique utilisé est un recuit lors d'une rampe de chauffage à 10°C/min jusqu'à 1030°C suivi d'un refroidissement avec une vitesse de 20°C/min.

La reconstruction du réseau réciproque est représentée sur la Figure V. 6 et les plans caractéristiques orientés [001]* et [100]* sont présentés sur la Figure V. 7.

Figure V. 6 Reconstruction du réseau réciproque par rotation autour de l'axe b^* montrant le plan $[010]^*$ Figure V. 7 Clichés de diffraction électronique orientés $[001]^*$ et $[100]^*$ obtenus pour la phase basse température

Aucune condition d'existence n'apparaissant sur hkl , nous avons considéré un réseau P. La seule condition particulière étant $hk0 : k=2n$, les groupes d'espace possibles de la phase à basse température sont $Pm2_1b$ ($n^\circ 26$), $P2mb$ ($n^\circ 28$) et $Pmmb$ ($n^\circ 51$).

Nous avons pu vérifier la composition de ce composé par analyse EDS ($Al/Ba \approx 4.5$) et mesure de la densité (3.7). Ces valeurs étant similaires à celles de la phase haute température, nous en avons déduit qu'il s'agissait également d'une phase de composition $BaAl_4O_7$.

La résolution structurale effectuée par la méthode de charge flipping nous a permis d'aboutir à un modèle structural cohérent avec de bons facteurs de fiabilité pour le groupe d'espace $Pm2_1b$. La détermination des positions des atomes Ba, Al et d'une partie des O a été réalisée par la même

méthode, à partir des données de diffraction synchrotron. Les positions des oxygènes restants ont été déterminées par cartes de Fourier différence, à partir du jeu de données neutrons.

Les affinements Rietveld des diffractogrammes synchrotron et neutrons (Figure V. 8) ont été menés à partir du modèle ainsi établi en ajustant progressivement les paramètres structuraux des différents atomes.

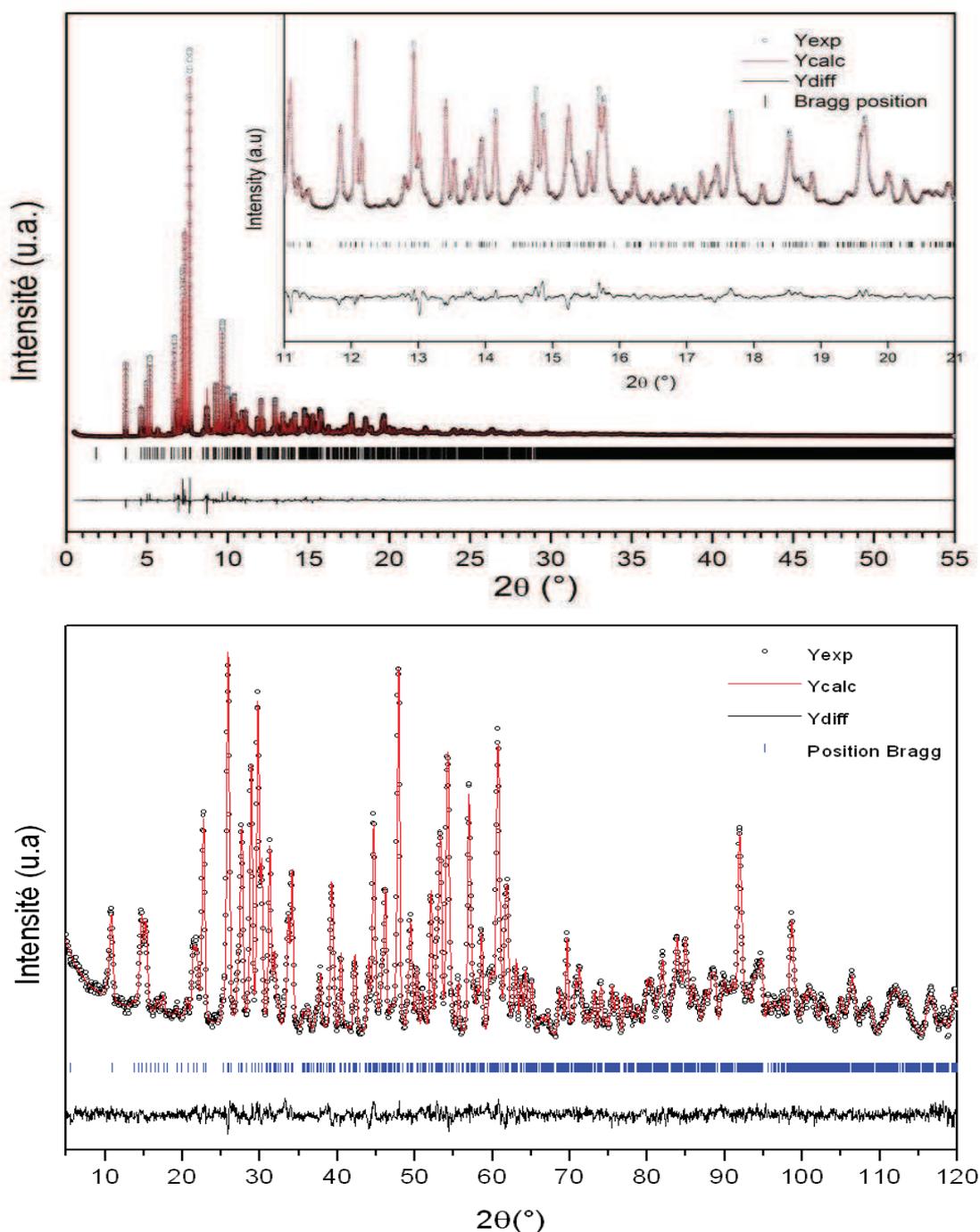


Figure V. 8 Affinements Rietveld de la phase basse effectués sur le diffractogramme synchrotron (en haut) et le diffractogramme neutrons (en bas)

La qualité des facteurs d'accord obtenus entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés témoigne de la justesse de notre modèle. Les résultats de l'affinement neutrons sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau.V. 3 Positions atomiques pour la phase basse température obtenues par affinement du diffractogramme neutrons. La structure a été affinée dans la maille : a = 12.88 Å , b=10.24 Å, c= 4.91 Å, groupe d'espace : Pm2₁b .

Atome	Site	x	y	z	Uiso	Occ
Ba1	2a	0	0.2366	0.018(3)	0.006(3)	1
Ba2	2a	0.5	0.9182(8)	0.490(3)	0.014(3)	1
Al1	4b	0.2528(13)	0.431(2)	0.945(3)	0.012(3)	1
Al2	4b	0.2506(10)	0.2406(19)	0.454(2)	0.000(2)	1
Al3	4b	0.3813(10)	0.1763(19)	0.966(2)	-0.003(3)	1
Al4	4b	0.1195(13)	0.491(2)	0.447(3)	0.014(3)	1
O1	4b	0	0.4233(17)	0.5488(19)	-0.001(2)	1
O2	4b	0.5	0.2470(18)	0.027(2)	0.005(2)	1
O3	4b	0.1368(8)	0.4758(16)	0.1074(19)	0.006(2)	1
O4	4b	0.2169(5)	0.3887(15)	0.6166(13)	-0.002(2)	1
O5	4b	0.3636(9)	0.1946(15)	0.602(2)	0.019(2)	1
O6	4b	0.3661(7)	0.5098(16)	0.9614(15)	0.013(2)	1
O7	2a	0.1355(6)	0.1480(15)	0.4299(12)	0.003(2)	1
O8	2a	0.2780(7)	0.2692(15)	0.0980(16)	0.012(2)	1

Tableau.V. 4 Distances atomiques pour la phase basse température obtenues par affinement du diffractogramme neutrons.

Distances Ba-O (Å)		Distances Al1-O (Å)		Distances Al3-O (Å)	
Ba1-O1	2.99(2)	Al1-O3	1.75(2)	Al3-O2	1.72(2)
Ba1-O3 (x2)	3.05(1)	Al1-O4	1.73(2)	Al3-O5	1.81(2)
Ba1-O7(x2)	2.82(1)	Al1-O6	1.67(2)	Al3-O6	1.75(2)
		Al1-O8	1.85(2)	Al3-O8	1.76(2)
Ba2-O2	3.08(2)	Al2-O4	1.77(2)	Al4-O1	1.76(2)
Ba2-O2	2.95(2)	Al2-O5	1.69(2)	Al4-O3	1.69(2)
Ba2-O5 (x2)	2.92(2)	Al2-O7	1.76(2)	Al4-O4	1.83(2)
Ba2-O6 (x2)	2.96(2)	Al2-O8	1.81(2)	Al4-O7	1.73(3)

En se basant sur le modèle structural trouvé, la structure de BaAl₄O₇ (basse température) peut être représenté selon la Figure V. 9.

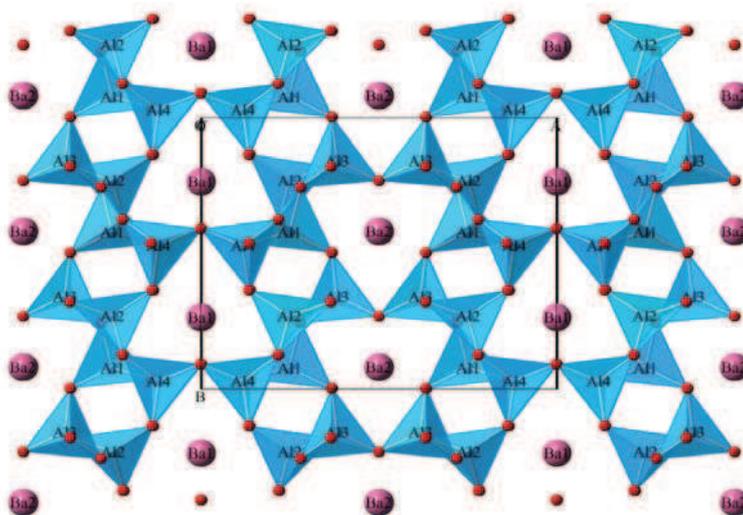


Figure V. 9 Structure de la phase basse température selon le modèle trouvé.

Les deux phases basse et haute température ont donc la même composition mais elles ont des structures différentes (différence au niveau des paramètres de maille et des groupes d'espace), il s'agit par conséquent de deux polymorphes de BaAl₄O₇. Dans ce qui suit, la phase BaAl₄O₇ basse température sera désignée par BaAl₄O₇ (I) et la phase BaAl₄O₇ haute température par BaAl₄O₇ (II).

Comme c'est le cas du polymorphe BaAl₄O₇ (II), la maille de BaAl₄O₇ (I) contient deux sites de Ba²⁺, quatre sites d'Al³⁺ tétraédriques et huit sites d'O²⁻ dont deux correspondent à des oxygènes tri-coordinés. Par contre, une comparaison entre les deux structures (Figure V. 5 et Figure V. 9) montre que la différence au niveau organisation des ions dans la maille est significative. Le tableau suivant compare la structure des deux polymorphes.

Tableau.V. 5 Comparaison des structures des deux polymorphes de BaAl₄O₇.

	BaAl ₄ O ₇ (I)	BaAl ₄ O ₇ (II)
Système	orthorhombique	orthorhombique
Paramètre de maille	a= 12.88 Å	a= 12.77 Å
	b= 10.24 Å	b= 9.19 Å
	c= 4.91 Å	c= 5.55 Å
Groupe d'espace	Pm2₁b	Pm2₁n
Z	4	4
Nombre de sites de Ba²⁺	2	2
Nombre de sites de Al³⁺	4	4
Nombre de sites de O²⁻	8 dont 2 sont tri-coordinés	8 dont 2 sont tri-coordinés
% des oxygènes tri-coordinés	21%	29%

Suite à la détermination de la structure des deux polymorphes, nous avons cherché à comprendre comment s'effectuait la transition structurale. Il est cependant difficile de proposer un mécanisme (coupures et formation de liaisons, réorganisations des ions de la maille) qui expliquerait le passage du polymorphe BaAl₄O₇ (I) au polymorphe BaAl₄O₇ (II) haute température. Cette difficulté est due au fait que cette transition de phase est accompagnée de nombreuses modifications dans la maille au niveau liaisons et positions des ions.

Bien que les deux structures cristallines soient anisotropes structurellement, notre hypothèse sur l'existence d'une isotropie optique favorisant la transparence reste valable. En effet, une structure cristalline anisotrope de point de vue structurale peut être isotrope du point de vue optique. Comme déjà mentionné, le calcul des valeurs théoriques des indices n_x , n_y et n_z de BaAl₄O₇ est en cours de réalisation par DFT afin de vérifier cette hypothèse.

La présence d'oxygènes triclusters (tri-coordinés) dans la maille de BaAl₄O₇ basse et haute température (Figure V. 5, Figure V. 9 et Figure V. 10) en proportions voisines est remarquable.

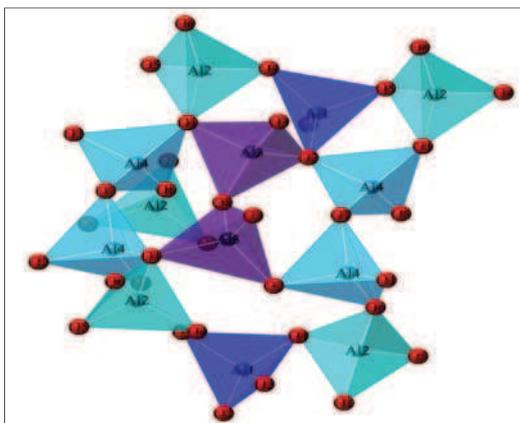


Figure V. 10 Triclusters d'oxygène présents dans les deux polymorphes de BaAl₄O₇

Ces entités ont été étudiées par RMN dans la structure cristalline de CaAl₄O₇ par J.F. Stebbins et al. [9] et dans le verre d'aluminate de calcium par D. Iuga et al. [13]. Nous présentons ci-dessous notre étude RMN de l'¹⁷O des deux polymorphes de BaAl₄O₇ et des verres d'aluminates de baryum ainsi que l'étude RMN de l'²⁷Al.

V.3 Etude structurale par Résonance Magnétique Nucléaire

Par RMN MAS ²⁷Al et ¹⁷O, nous avons étudié la structure à l'échelle locale du verre et des céramiques de BaAl₄O₇. Pour l'étude de l'environnement de l'oxygène, une élaboration particulière des échantillons a été nécessaire. En effet, comme les noyaux ayant un nombre de spin nul ne

peuvent pas être exploités par RMN, seul l'isotope ¹⁷O parmi les trois isotopes de l'oxygène (Tableau V. 6) peut donner un signal. Vue l'abondance naturelle de cet isotope (0.04%), l'intensité de ce signal serait très faible. Pour surmonter ce problème, nous avons utilisé de l'alumine enrichie en ¹⁷O pour l'élaboration de nos verres.

Tableau.V. 6 Nombre quantique de spin (I) et abondance (A) des divers isotopes de l'oxygène

	I	A (%)
¹⁶ O	0	99.76
¹⁷ O	5/2	0.04
¹⁸ O	0	0.20

Il faut noter que la synthèse de ces verres par lévitation aérodynamique a été réalisée sous atmosphère neutre afin d'éviter la présence de l'air et par conséquent l'échange de l'isotope ¹⁷O de l'alumine fondu avec l'isotope ¹⁶O du dioxygène de l'air.

Etant des noyaux quadripolaires, même sous l'effet du MAS, les noyaux ²⁷Al et ¹⁷O présentent un élargissement caractérisé par deux paramètres : C_Q la constante de couplage quadripolaire et η_Q le paramètre d'asymétrie.

Etude par RMN de l'environnement de l'aluminium

► Etude par RMN ²⁷Al du verre d'aluminate de baryum

Le spectre RMN du verre (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} montre que dans le système vitreux, les aluminiums se trouvent dans des sites tétraédriques, pentaédriques et octaédriques en proportion 87%, 12% et 1%, respectivement (Figure V. 11 et Tableau V. 7).

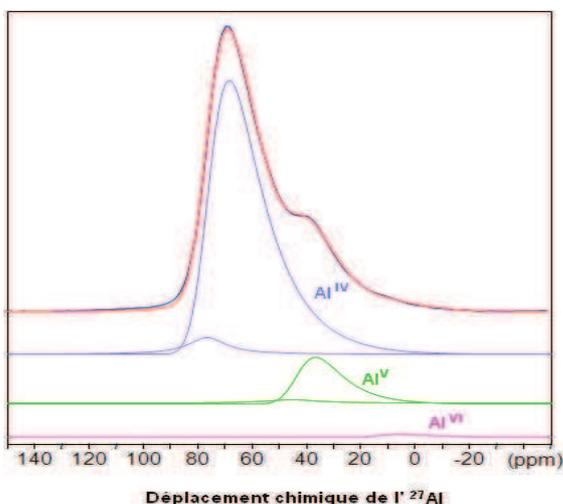


Tableau.V. 7 Déplacements chimiques isotopes (δ_{iso}), constante de couplage quadripolaire(C_Q) et pourcentages des diverses entités d'aluminium présentes dans le verre (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7}

	δ _{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	%
Al ^{IV}	77.0	8.67	87
Al ^V	44.1	7.69	12
Al ^{VI}	13.5	8.23	1

Figure V. 11 Spectre RMN ²⁷Al du verre (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} avec les pics correspondant à chaque degré de coordination

Pour comparaison, les verres de composition $(\text{BaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ avec $62\% \leq x \leq 75\%$ ne présentent que des aluminiums tétraédriques [14].

► Etude par RMN ²⁷Al de la phase de BaAl₄O₇ (I)

D'après la structure cristalline de BaAl₄O₇ (I) (Figure V. 9 et Tableau.V. 3) l'aluminium doit occuper quatre sites tétraédriques inéquivalents. Néanmoins, sur les spectres ²⁷Al RMN MAS et MQ-MAS, acquis à 9.4 ou 17.6 T, on ne distingue que deux sites d'aluminium en site tétraédrique : Al^{IV}₍₁₎ et Al^{IV}₍₂₎ approximativement dans les mêmes proportions (Figure V. 12 et Tableau V. 8).

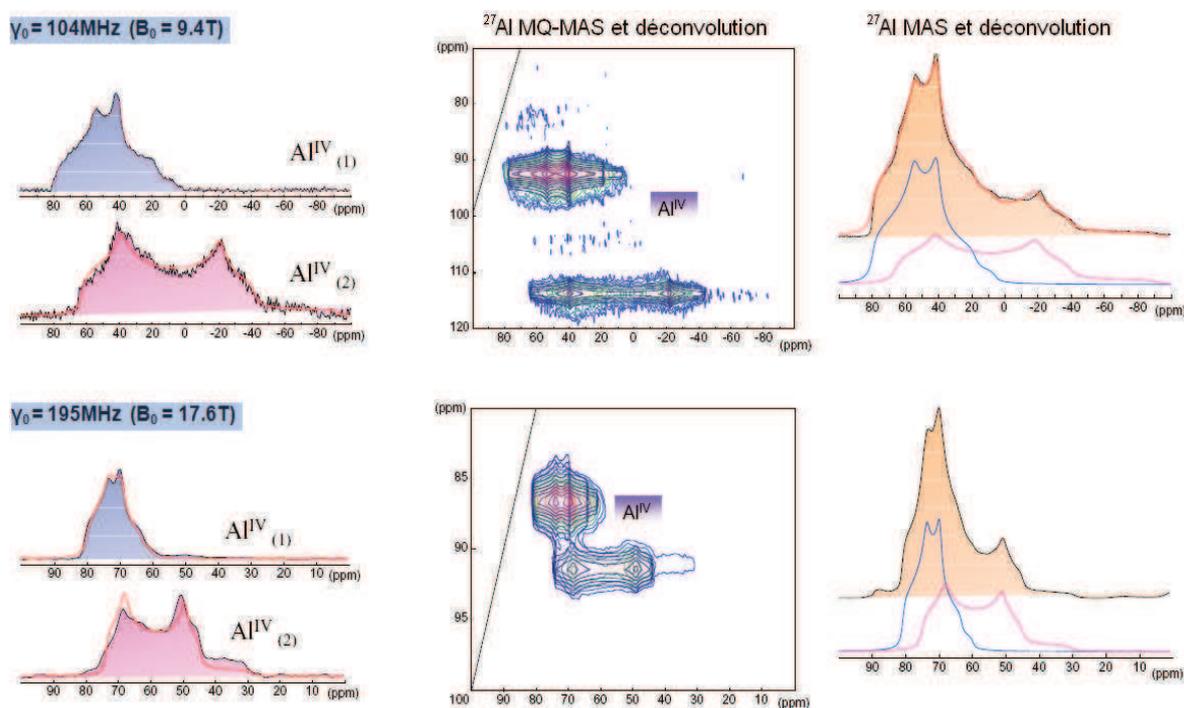


Figure V. 12 Spectres RMN ²⁷Al de la phase BaAl₄O₇ (I)

Les spectres MQ-MAS aux deux champs ont été déconvolués pour extraire les paramètres RMN de chaque site. Un même jeu de paramètres a permis de rendre compte des deux spectres. Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour simuler les spectres MAS quantitatifs et ainsi déterminer les proportions de chaque espèce. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau ci-dessous.

Tableau.V. 8 Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}), constantes de couplage quadripolaire(C_Q), paramètres d'asymétrie (η_Q) et pourcentages des sites d'aluminium tétraédriques pour la phase BaAl₄O₇ (I)

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
Al ^{IV} (1)	81.3	7.17	0.62	56
Al ^{IV} (2)	79.3	11.05	0.25	44

Pour tenter de comprendre l'observation de seulement deux résonances de ²⁷Al par RMN alors que la structure contient quatre sites Al distincts (Tableau.V. 4), nous avons entrepris des calculs DFT des paramètres RMN en se basant sur la structure établie précédemment. Nous avons utilisé les méthodes PAW [15] et GIPAW [16] implémentées dans le code CASTEP [17, 18], qui permettent de calculer les tenseurs de gradient de champ électrique et d'écrantage magnétique pour des structures périodiques. Ces calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle PBE [19] et les pseudo-potentiels définis dans CASTEP. Les paramètres quadripolaires (constante de couplage quadripolaire et paramètre d'asymétrie) sont directement déduits des valeurs calculés des tenseurs de gradient de champ électrique.

Tableau.V. 9 Valeurs théoriques des constantes d'écran (σ), des constantes de couplage quadripolaire(C_Q), des paramètres d'asymétrie (η_Q) et des pourcentages des diverses entités d'aluminium tétraédriques présentes dans la structure résolue de BaAl₄O₇ (I).

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
Al ^{IV} (a)	473.9	6.75	0.71	25
Al ^{IV} (b)	473.2	7.00	0.67	25
Al ^{IV} (c)	475.2	11.01	0.26	25
Al ^{IV} (d)	475.2	10.95	0.24	25

Les paramètres calculés sont en très bon accord avec ceux estimés par la simulation des spectres et l'on remarque que les paramètres RMN de Al^{IV} (a) et (b) d'une part et de Al^{IV} (c) et (d) d'autre part, sont très proches ce qui explique qu'on ne puisse pas les distinguer expérimentalement. Les spectres RMN ne montrent que deux résonances : le pic Al^{IV} (1) observé correspond à Al^{IV} (a) et (b) et le pic Al^{IV} (2) correspond à Al^{IV} (c) et (d). L'écart entre les constantes d'écrantage est de l'ordre de 2 ppm, ce qui est équivalent à l'écart des déplacements chimiques entre les deux familles de sites.

► Etude par RMN ²⁷Al de la phase de BaAl₄O₇ (II)

Comme dans le cas précédent, les spectres RMN ²⁷Al MAS et MQ-MAS de la phase BaAl₄O₇ (II) (Figure V. 13) montrent que les aluminiums dans la phase BaAl₄O₇ (II) sont partagés entre deux sites tétraédriques en proportions 1:1 (approximativement) (Tableau V. 10).

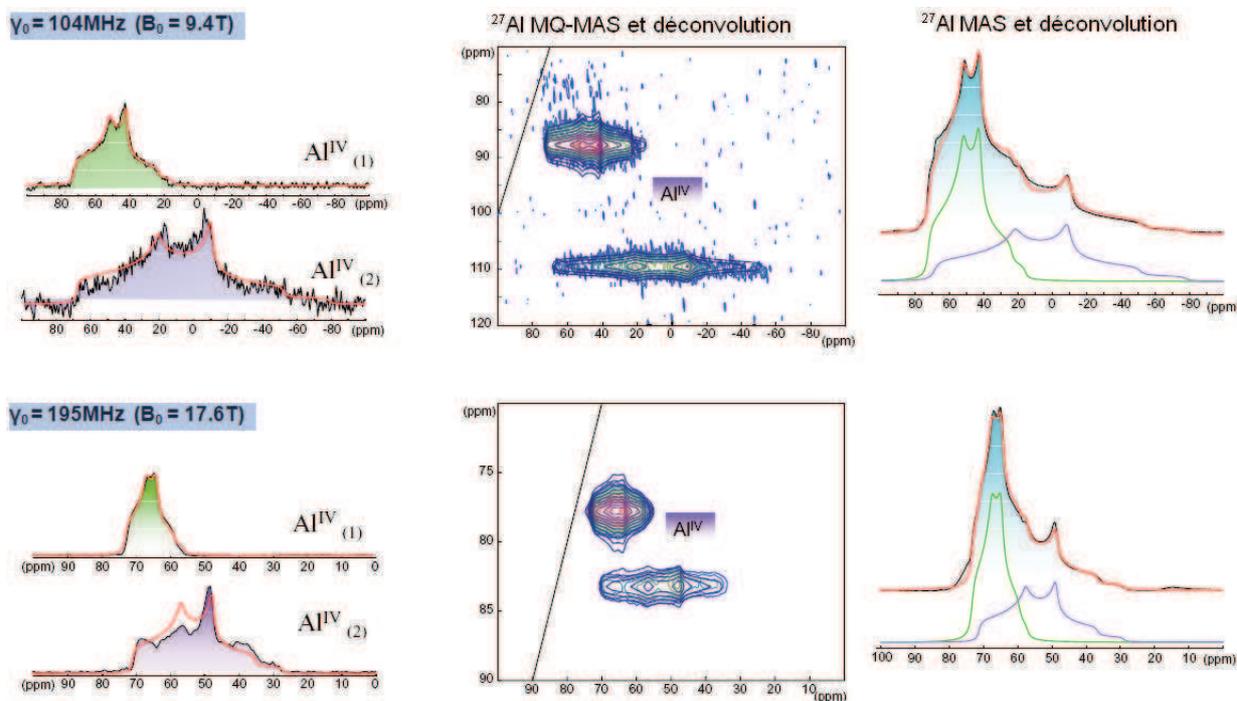


Figure V. 13 Spectres RMN ²⁷Al de la phase BaAl₄O₇ (II)

Les paramètres RMN de chacun des deux sites ont été obtenus par simulations de l'ensemble des spectres à 2 champs (9.4 T et 17.6 T) et sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau.V. 10 Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}), constantes de couplage quadripolaire(C_Q), paramètres d'asymétrie (η_Q) et pourcentages des sites d'aluminium tétraédriques pour la phase BaAl₄O₇ (II)

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
Al ^{IV} (1)	73.1	6.22	0.67	53
Al ^V (2)	72.3	10.15	0.58	47

Les calculs des paramètres RMN théoriques par DFT en utilisant la structure établie précédemment montrent que comme pour la phase BaAl₄O₇ (I), les quatre sites d'aluminium tétraédriques de la phase BaAl₄O₇ (II) apparaissent pour la RMN sous forme de deux groupes de deux sites similaires (Tableau V. 11). C'est ce qui explique que sur les spectres RMN, nous ne distinguons que deux résonnances alors qu'il existe 4 sites dans la structure.

Il faut noter que les valeurs de C_Q et de η_Q expérimentales et calculées sont en accord et que l'écart entre les constantes d'écrantage calculées et les déplacements chimiques estimés sont très proches (1 ppm).

Tableau.V. 11 Valeurs théoriques des constantes d'écran (σ), des constantes de couplage quadripolaire(C_Q), des paramètres d'asymétrie (η_Q) et des pourcentages des diverses entités d'aluminium tétraédriques présentes dans la structure résolue de BaAl₄O₇ (II)

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
Al ^{IV} (a)	481.3	6.21	0.69	25
Al ^{IV} (b)	481.2	6.14	0.73	25
Al ^{IV} (c)	482.5	10.48	0.63	25
Al ^{IV} (d)	482.6	10.50	0.57	25

Nous avons réalisé une étude RMN similaire pour le verre (BaO)₃₅-(Al₂O₃)₆₅ et les céramiques résultantes. Nous avons obtenu des spectres RMN (Figure V. 14) comparables à ceux observés pour la composition (BaO)_{33.3}-(Al₂O₃)_{66.7}.

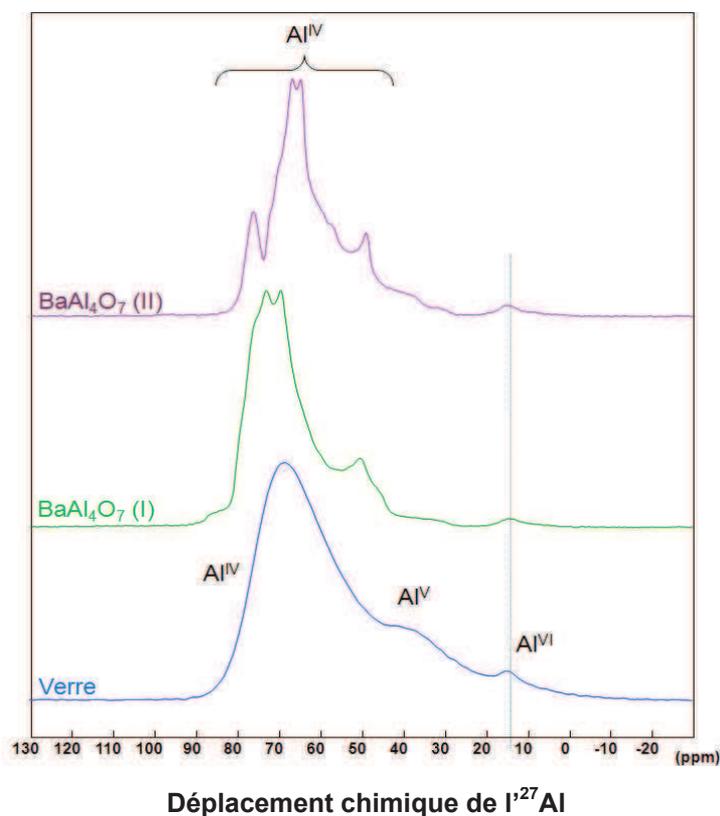


Figure V. 14 Spectres RMN de l'²⁷Al du verre et des phases de BaAl₄O₇ (I) et (II) obtenus pour la composition (BaO)₃₅-(Al₂O₃)₆₅

Etude par RMN de l'environnement de l'oxygène

Le verre de composition (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} contient des aluminiums de coordinence IV, V et VI comme le montre le spectre de la Figure V. 11. Il est supposé que la présence d'aluminium de coordinence élevée induit la formation d'oxygènes tri-coordinés. Cependant, ces triclusters sont très difficilement observables par RMN dans le verre. Seul D. Iuga semble avoir réussi à les mettre en évidence dans un verre d'aluminate de calcium [13].

Concernant les polymorphes BaAl₄O₇ (I) et (II), ils présentent chacun huit sites d'oxygène cristallographiquement inéquivalents (de multiplicité 2 ou 4) dont six sont di-coordinés (OAl₂) et deux sont tri-coordinés (OAl₃). Les spectres RMN ¹⁷O de ces deux phases sont présentés dans la Figure V. 15 et la Figure V. 16.

Le spectre suivant (Figure V. 15) correspond aux oxygènes de la phase BaAl₄O₇ (I) et montre la présence de plusieurs pics. Le calcul DFT nous a donné le déplacement chimique, la constante de couplage quadripolaire et le paramètre d'asymétrie théoriques des oxygènes triclusters (Tableau V.12) . Ces paramètres nous ont permis d'identifier le signal des triclusters et de le simuler avec un unique jeu de paramètres aussi bien à 9.4 qu'à 17.6 T.

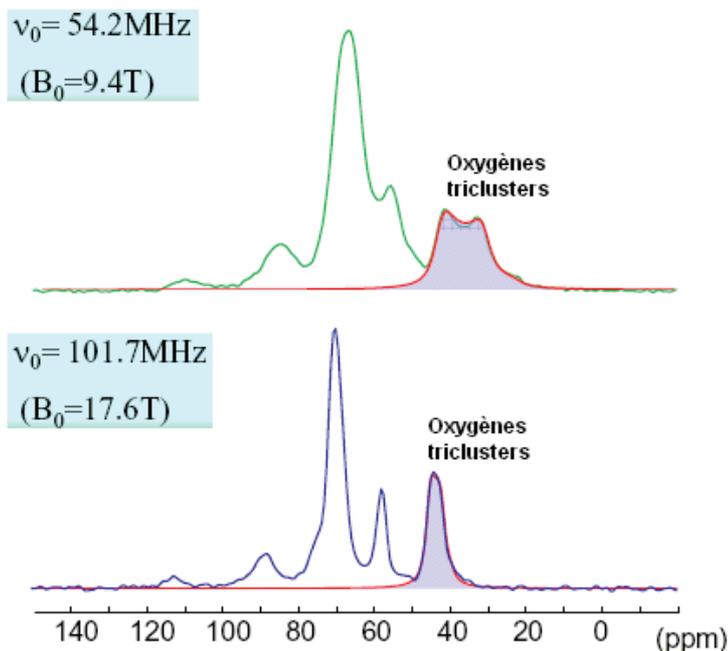


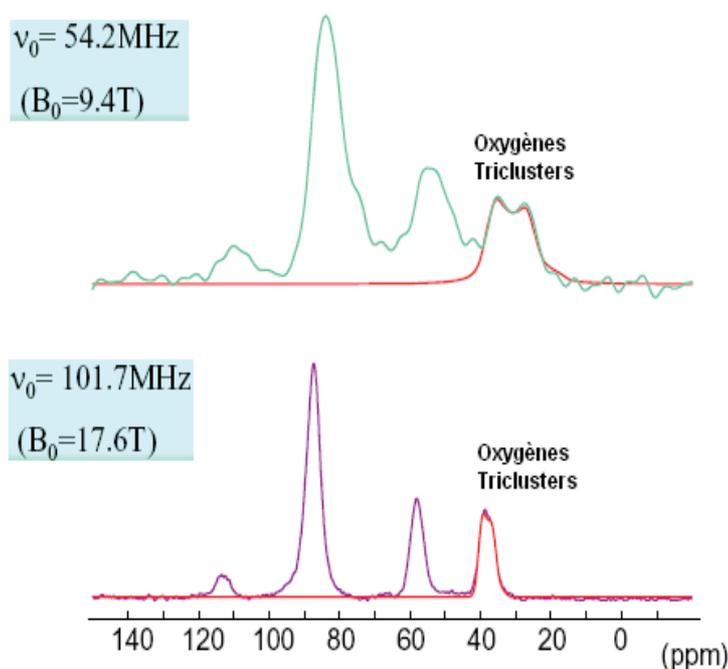
Figure V. 15 Spectre RMN ¹⁷O de la phase BaAl₄O₇ (I) et simulation des pics des deux oxygènes triclusters

Tableau.V. 12 Paramètres RMN expérimentaux et théoriques (calculés par DFT) des oxygènes triclusters (O^{III}) de la phase BaAl₄O₇ (I)

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
O ^{III} (expérimental)	46.7	2.22	0.17
O4 ^{III} (DFT)	44.6	2.38	0.15
O8 ^{III} (DFT)	44.8	2.36	0.15

Là encore, on ne distingue qu'une résonance correspondant à deux types d'oxygène mais dont les caractéristiques sont trop proches pour pouvoir être distinguées par RMN. A noter que ces sites possèdent les plus forts couplages quadripolaires, ce qui rend compte de leur dissymétrie.

La même démarche est suivie pour la détermination des pics des oxygènes triclusters sur le spectre de la phase BaAl₄O₇ (II) (Figure V. 16). Là encore, le signal attribué aux oxygènes triclusters est dominé par l'interaction quadripolaire, ce qui est particulièrement visible à bas champ. Les deux spectres MAS ont été simulés avec un jeu de paramètres unique.

Figure V. 16 Spectre RMN ¹⁷O de la phase BaAl₄O₇ (II) et simulation des pics des deux oxygènes triclusters

Le Tableau V. 13 regroupe l'ensemble des paramètres RMN (estimés par simulation et calculés par DFT) qui permettent d'attribuer sans ambiguïté la résonance des oxygènes triclusters.

Tableau.V. 13 Paramètres RMN expérimentaux et théoriques (calculés par DFT) des oxygènes triclusters (O^{III}) de la phase BaAl₄O₇ (II)

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
O ^{III} (expérimental)	40.8	2.16	0.25
O1 ^{III} (DFT)	39.2	2.34	0.25
O2 ^{III} (DFT)	38.8	2.38	0.23

Pour comparaison, le spectre et les paramètres RMN des oxygènes triclusters de la phase CaAl₄O₇ déterminés par J.F. Stebbins et al. [9] sont présentés ci-dessous :

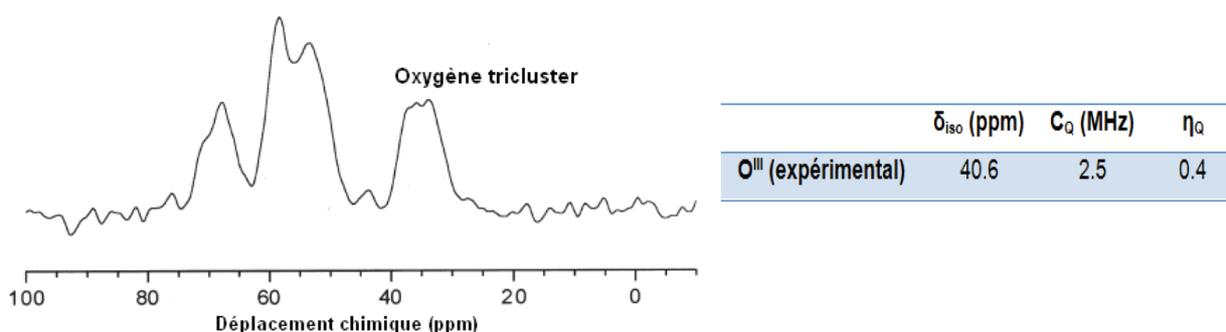
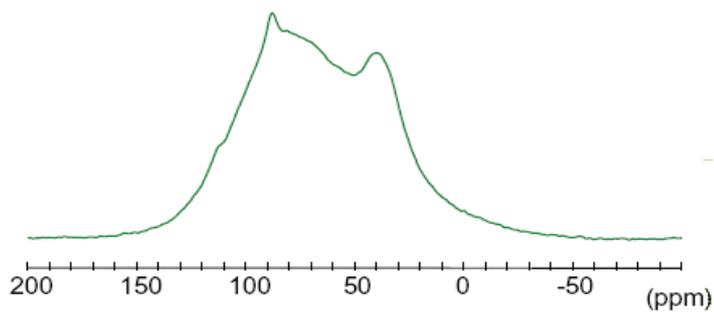
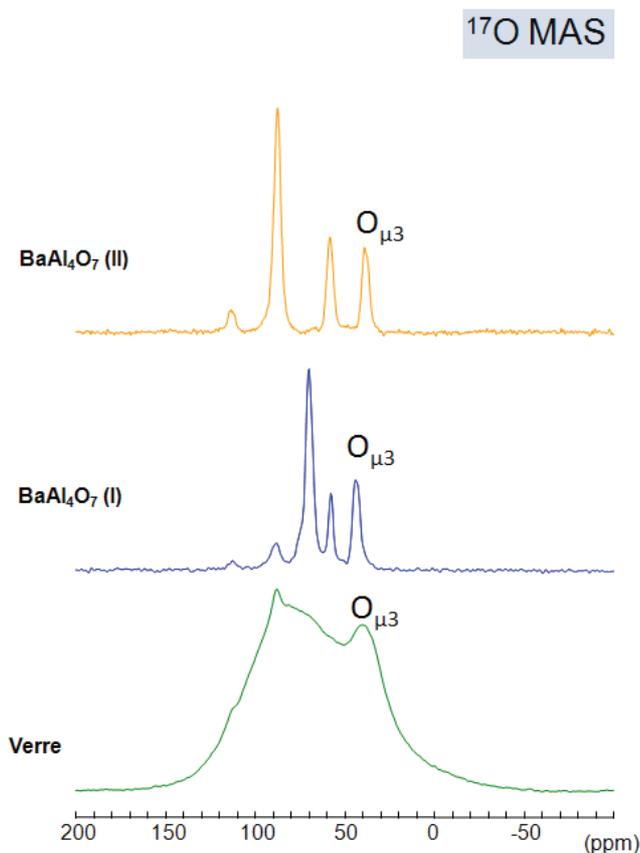


Figure V. 17 Spectre RMN ¹⁷O de la phase CaAl₄O₇ avec les pics des oxygènes triclusters et Tableau.V. 14 Paramètres RMN expérimentaux des oxygènes triclusters de la phase CaAl₄O₇ (J.F. Stebbins et al.)

Les oxygènes triclusters de CaAl₄O₇ et BaAl₄O₇ (II) ont à peu près le même déplacement chimique isotropie. Pour les trois phases, les pics des oxygènes tri-coordinés sont les plus décalés vers les bas déplacements chimiques.

Le spectre RMN de l'¹⁷O du verre (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} est plus compliqué à interpréter puisque les pics sont plus larges en raison de la distribution des couplages quadripolaires et des déplacements chimiques résultant du désordre structural dans le verre (Figure V. 18). Toutefois, connaissant les positions des pics des oxygènes triclusters pour les phases BaAl₄O₇ (I) et (II), nous pouvons en déduire celles des oxygènes triclusters du verre (Figure V. 19).

Figure V. 18 Spectre RMN MAS ^{17}O du verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$ Figure V. 19 Spectre RMN MAS ^{17}O du verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$ et des phases BaAl_4O_7 (I) et (II)

La présence des oxygènes triclusters dans le verre ainsi que dans la phase BaAl_4O_7 (I) pourrait favoriser la formation de BaAl_4O_7 dans le verre. En plus, comme ces entités sont instables, leur présence peut être une cause de l'instabilité des deux phases de BaAl_4O_7 .

V.4 Etude de la luminescence

Nous avons étudié les propriétés de luminescence (spectres d'absorption, d'émission et d'excitation et temps de vie de l'état excité) du verre d'aluminate de baryum de composition $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$ et des phases de BaAl_4O_7 (I) et (II) en les dopant par un ion de terre rare, (europium ou cerium). Ces ions sont connus pour leur intense et longue luminescence dans les systèmes d'aluminates d'alcalino-terreux, d'où leur choix comme dopants [20-25].

Dans le cas du dopage par l'euporium, nous avons préparé nos échantillons (vitreux et cristallins) sous deux atmosphères différentes, sous air et sous argon, afin de voir l'influence de l'atmosphère d'élaboration sur le degré d'oxydation de l'euporium ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$), dans le cas de nos matériaux. Il est attendu que l'ion dopant Eu^{2+} substitue Ba^{2+} dans les céramiques de BaAl_4O_7 (II) puisque ces deux ions ont la même charge et des rayons similaires ($r(\text{Ba}^{2+})^{\text{VI}} = 135 \text{ pm}$ et $r(\text{Eu}^{2+})^{\text{VI}} = 117 \text{ pm}$ [26, 27]). Dans le cas de BaAl_2O_4 les ions Eu^{2+} (et Eu^{3+}) sont incorporés dans les sites de Ba^{2+} [28].

► Spectres d'absorption

Dans le cas des verres, l'élaboration sous argon donne lieu à une absorption en dessous de 450 nm due à la présence d'ions Eu^{2+} (Figure V. 20 A et B). Cette absorption est toujours présente dans le cas des céramiques (Figure V. 20 B). Nous remarquons que le spectre d'absorption du verre élaboré sous argon est différent de celui élaboré sous air, en raison d'une différence dans les degrés d'oxydation de l'euporium. Pour les céramiques de BaAl_4O_7 (II), l'atmosphère d'élaboration n'influence pas le spectre d'absorption. Il faut noter que les céramiques de BaAl_4O_7 (II) ont été élaborées par recuit du verre $(\text{BaO})_{33.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66.7}$ pendant 24h à 1100°C, sous air ou sous argon.

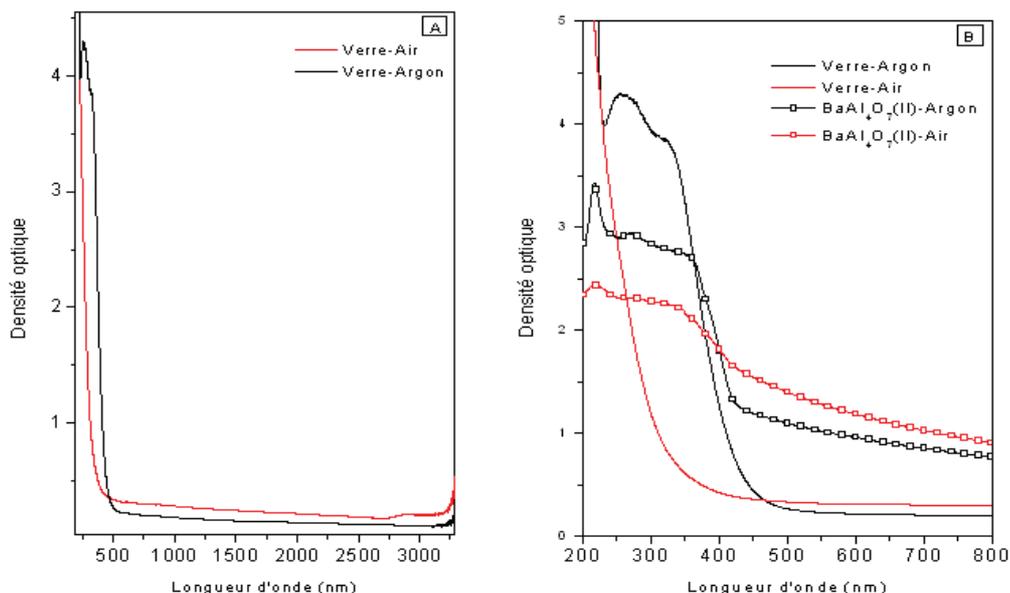


Figure V. 20 Spectres d'absorption du verre d'aluminate de baryum (A) et de la céramique de BaAl_4O_7 (II) (B) dopés europium (0.5%) en fonction de l'atmosphère d'élaboration (argon, air)

► Spectres d'émission

Les spectres d'émission (Figure V. 21 A et B) indiquent pour les verres que l'euporium a les 2 degrés d'oxydation +2 et +3. Dans le cas de l'élaboration à l'air, la proportion des ions Eu³⁺ est plus importante. Dans le verre, il semble qu'il y ait au moins deux familles de bandes d'émission liées à l'ion Eu²⁺. Les plus visibles sont celles vers 550 nm et vers 420 nm. Dans les céramiques, il ne subsiste pratiquement qu'une bande vers 450 nm (Figure V. 21 C et D). Les conditions redox d'élaboration des céramiques de BaAl₄O₇ (II) ne semblent donc pas influencer leurs spectres d'émission.

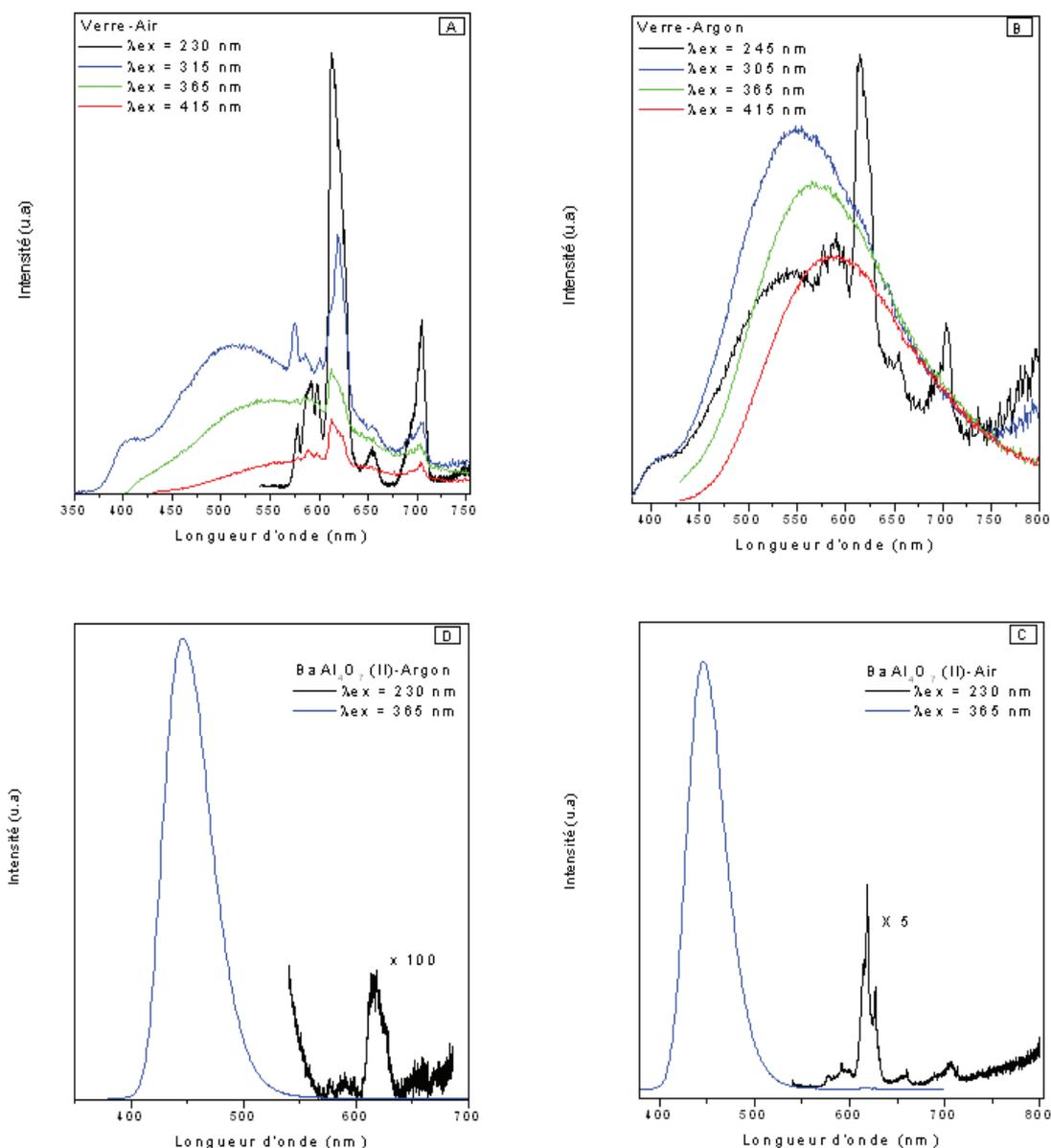


Figure V. 21 Spectres d'émission du verre d'aluminat de baryum élaboré sous air (A), du même verre élaboré sous argon (B) et des céramiques de BaAl₄O₇ (II) élaborées sous air (C) et sous argon (D). Ces matériaux sont dopés europium (0.5%)

► Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation confirment dans le cas des verres que l'euporium a les 2 degrés d'oxydation Eu²⁺ et Eu³⁺. Pour l'élaboration à l'air (Figure V. 22 A), la principale bande d'excitation pour Eu²⁺ se situe vers 310 nm. Dans le verre élaboré sous argon (Figure V. 22 B), deux spectres d'excitation sont clairement observés : un pour l'émission à 400 nm se situant de 250 nm à 325 nm et un deuxième pour l'émission à 580 nm localisé de 250 nm à 450 nm. Dans les céramiques de BaAl₄O₇ (II) dopées Eu²⁺, la principale bande d'excitation est celle des ions Eu²⁺ qui va de 280 nm à 450 nm (Figure V. 22 C et D). On observe cependant des modifications dans le rapport des bandes (λ_{em} = 445 nm et 480 nm), indiquant que la bande observée est multi-composante. L'euporium occuperait alors au moins 2 environnements dans la céramique sous argon, ce qui est en accord avec la structure cristalline de BaAl₄O₇ (II) qui présente deux sites différents pour Ba²⁺. Des traces d'ions Eu³⁺ sont détectées comme le montre les raies d'émission étroites correspondant aux transitions 4f-4f.

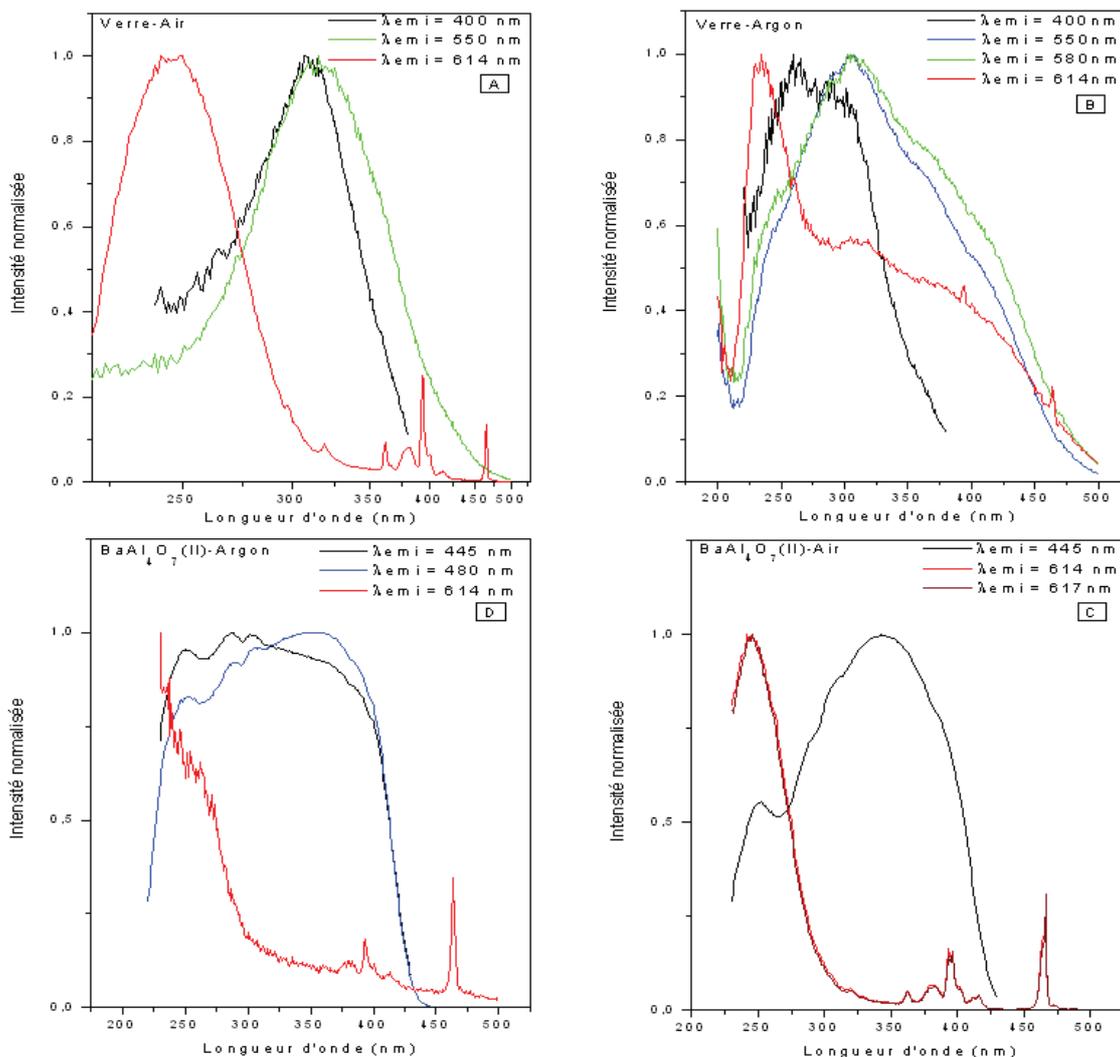


Figure V. 22 Spectres d'excitation du verre d'aluminate de baryum élaboré sous air (A), sous argon (B) et des céramiques de BaAl₄O₇ (II) élaborées sous air (C) et sous argon (D). Ces matériaux sont dopés europium (0.5%).

En comparant les intensités des émissions $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, il semble que l'état cristallisé (la céramique) semble favoriser, même sous air, la réduction de l'euporium comparativement à l'état vitreux au sein duquel l'émission de l'ion Eu^{3+} est prépondérante lors d'une synthèse sous air. Le traitement sous argon des verres pour l'obtention de céramique permet la réduction presque totale de l'euporium, ce qui explique la similarité entre les spectres des céramiques élaborées sous air et de celles élaborées sous argon.

Sous UV, notre céramique de BaAl₄O₇ (II) dopée 0.5 Eu^{2+} est fortement luminescente (Figure V. 23).

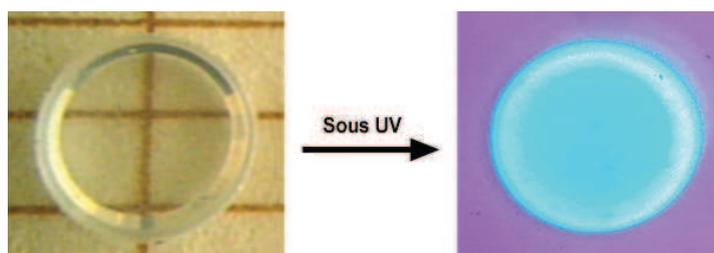


Figure V. 23 Luminescence de la céramique de BaAl₄O₇ (II) dopée 0.5% Eu^{2+} sous UV

Nous avons essayé d'améliorer l'intensité de la luminescence en augmentant le pourcentage du dopant. Le graphe suivant montre l'évolution de l'intensité de l'émission de la céramique de BaAl₄O₇ (II) à 450nm en fonction du pourcentage de l'euporium ajouté.

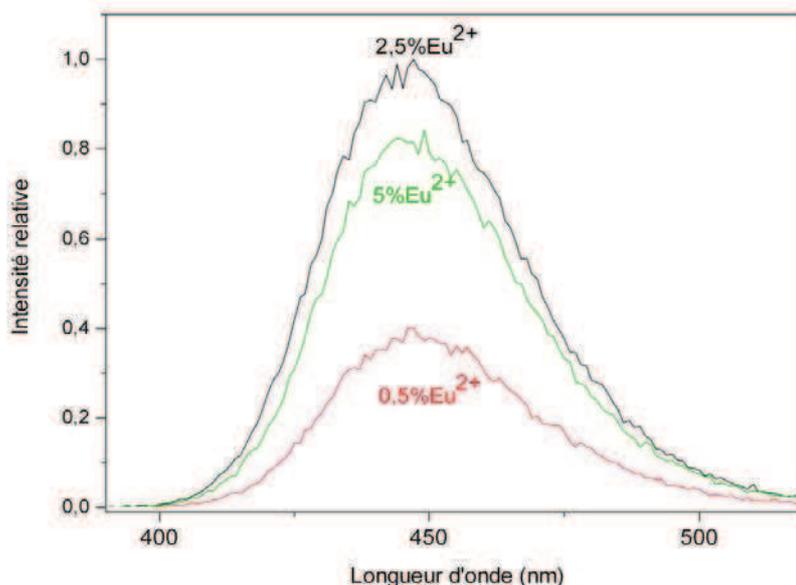


Figure V. 24 Evolution de l'intensité d'émission à 450 nm de la céramique de BaAl₄O₇ (II) en fonction du pourcentage du dopant

Nous remarquons que l'émission de la céramique de BaAl₄O₇ (II) augmente avec le pourcentage du dopant (Eu²⁺) ajouté. Puis, pour les hauts pourcentages de dopage (5%), elle diminue. Cette diminution est due à un phénomène connu sous le nom de « concentration quenching » (extinction de luminescence) [29, 30]. En effet, plus le taux de dopage augmente, plus l'intensité de la luminescence augmente, mais simultanément les ions du dopant deviennent plus proches ce qui favorise le transfert d'énergie entre ces ions et par conséquent la perte de cette énergie par voie non-radiative au niveau des défauts. Cette désexcitation non-radiative explique la diminution de l'intensité de la luminescence dans l'échantillon dopé à 5% d'ions Eu²⁺.

► Quantification de la luminescence

Nous avons quantifié la luminescence de BaAl₄O₇ (I) dopé 2.5% Eu²⁺ par comparaison avec un échantillon de calibration du National Bureau of Standards (NBS 1028 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ [31-33]) qui possède un rendement quantique externe de 0.70 pour une émission verte à 525 nm (intégration de toute la bande d'émission) sous excitation UV à 260 nm.

Deux émissions sous forme de bandes sont observées pour Eu²⁺ de la phase BaAl₄O₇ (I) (bandes d'émission 5d → 4f) :

- Emission verte-bleue (émission max à 480 nm) pour une excitation vers 300 nm.
- Emission bleue-verte (vers 400 nm) pour une excitation vers 260 nm.

La comparaison des intégrales des bandes d'émission de BaAl₄O₇(I):Eu²⁺ et de Zn₂SiO₄:Mn²⁺ correspond à la comparaison des rendements quantiques externes (Le rendement quantique externe est défini comme étant le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons incidents). Les résultats suivants donnent un ordre de grandeur de la réponse en intensité de la luminescence de BaAl₄O₇ (I) :Eu²⁺.

Tableau.V. 15 Rendement quantique externe de BaAl₄O₇ (I): 2.5Eu²⁺ avec comme référence Zn₂SiO₄:Mn²⁺ (NBS)

Produit	λ Excitation	Intégrales de l'émission	Rdt relatif	Rtd quantique externe
NBS 1028	260 nm	106577009	100%	0.70
BaAl ₄ O ₇ (I):Eu Emi.verte-bleue	300 nm	29219315	27%	0.19
BaAl ₄ O ₇ (I):Eu Emi.bleue-verte	260 nm	24938447	23%	0.16

Les émissions verte et bleue ne peuvent pas être excitées totalement de manière sélective, elles sont mélangées, nous avons une émission plutôt verte ou plutôt bleue. Les rendements quantiques externes globalisent donc les deux émissions et donnent une indication sur les efficacités.

La quantification de la luminescence de la phase BaAl₄O₇ (II) est en cours de réalisation. Nous pensons que les émissions de cette phase seront plus fines car elle a été élaborée avec un temps de recuit suffisamment long. D'après nos observations, le polymorphe haute température est encore plus luminescent que le polymorphe BaAl₄O₇ (I).

► Etude de la durée de vie de l'état excité

Nous nous sommes également intéressés à la durée de vie de l'état excité des céramiques de BaAl₄O₇ (II) dopées 0.5% Ce³⁺ et Eu²⁺. Il s'agit d'exciter l'ion dopant de la céramique et de suivre l'évolution de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps, suite à l'excitation. Dans notre cas, le signal de fluorescence correspond à la réponse du matériau à une excitation impulsionnelle quasi-instantanée, puisque les temps de vie de fluorescence estimés sont bien plus longs que la durée de 5-7 ns de chaque impulsion laser.

a- Cas de la céramique de BaAl₄O₇ (II) dopée 0.5% Eu²⁺

Excités par une longueur d'onde de 355 nm, les ions Eu²⁺ de la céramique de BaAl₄O₇ émettent entre 400 et 500 nm avec un maximum à 445 nm (Figure V. 21 C et D). Les spectres d'émission des ions Eu²⁺ sont moyennés sur 50 impulsions laser, et sont enregistrés avec une acquisition temporelle de 20 ns avec un pas de 50 ns. Ces spectres, dont l'amplitude est représentée en échelle logarithmique, diminuent en intensité selon le graphe suivant et sont en accord avec les spectres d'émission correspondant à la céramique de BaAl₄O₇:Eu²⁺ pour une excitation à 365 nm (Figure V. 21 C et D).

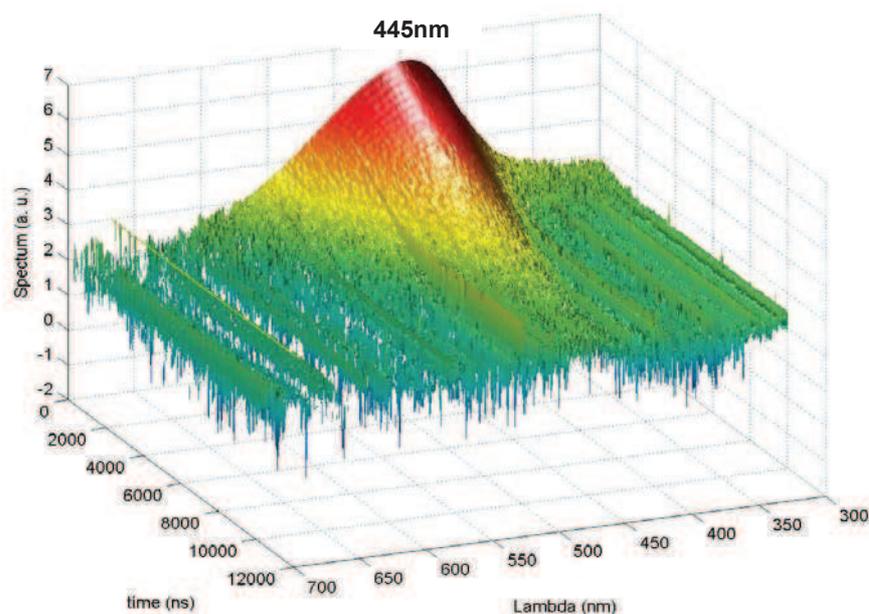


Figure V. 25 Evolution de l'intensité des spectres de fluorescence de l'ion Eu²⁺ en fonction du temps après coupure de la source excitatrice, pour la céramique de BaAl₄O₇ (II)

Pour l'émission à 445 nm, l'évolution du logarithme de l'intensité de fluorescence en fonction du temps est représentée par le graphe suivant.

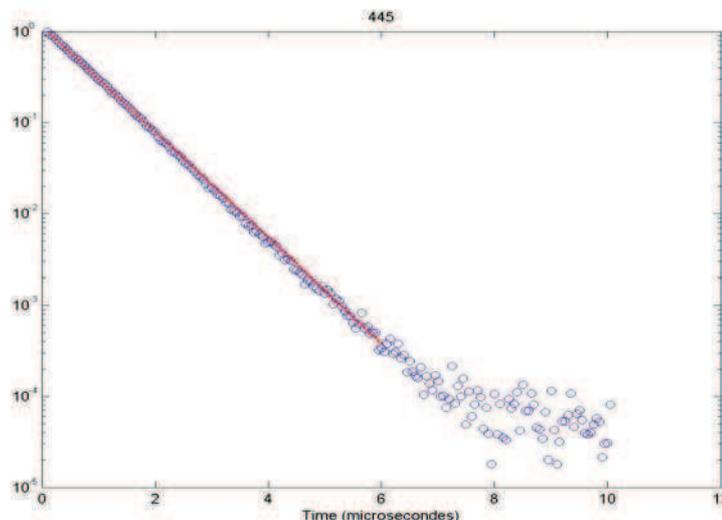


Figure V. 26 Evolution du logarithme de l'intensité d'émission à 445nm de l'ion Eu²⁺ en fonction du temps après coupure de la source excitatrice, pour la céramique de BaAl₄O₇ (II)

En général, le déclin de la fluorescence au cours du temps est représenté par : $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, avec $I(t)$ l'intensité de la fluorescence mesurée en fonction du temps t , I_0 l'intensité de la fluorescence mesurée immédiatement après excitation à $t = 0$, et τ représente la durée de vie de l'état excité. Les valeurs de I_0 et τ peuvent être déterminées en traçant le logarithme de l'intensité (I) en fonction du temps (t). Grâce à cette méthode nous avons pu déterminer I_0 et τ , pour l'émission à 445nm. Nous avons trouvé que pour cette longueur d'onde d'émission, l'évolution de $I(t)$ peut être définie par l'équation :

$$I(t) = 3.347.10^6 \exp(- t / 7.503.10^{-7}) - 4636$$

La modélisation se fait donc avec un seul temps de vie τ estimé à 740 ± 40 ns, ce qui signifie que les deux sites de Ba²⁺ qui sont substitués par Eu²⁺ ont un même temps de vie à l'état excité ou bien que les temps de vie associés aux 2 sites ne sont pas discernables, à la précision de nos mesures près.

Pour les autres longueurs d'onde d'émission, nous avons déterminé la même valeur de τ . Comme le montre la figure suivante, τ reste relativement constant en fonction de lambda, ce qui montre que sur la plage 400-520 nm, il y a un unique temps τ typique de fluorescence qui correspond à une unique bande d'émission. La légère dérive observée est imputable à des questions de

convergence numérique des modélisations des données expérimentales, ce qui peut donner une estimation de l'incertitude sur les temps typiques estimés numériquement.

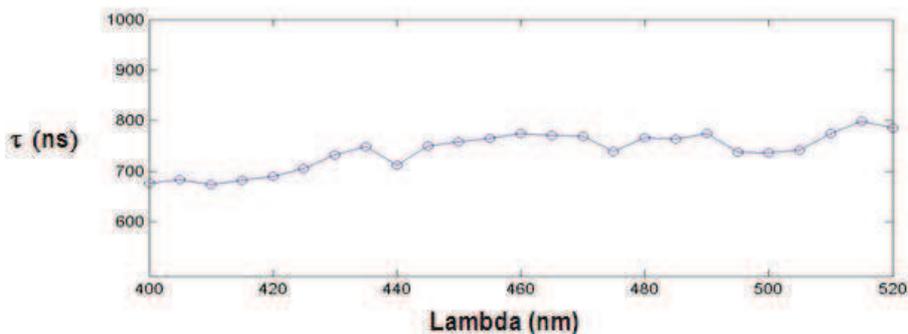


Figure V. 27 Evolution de la durée de vie de l'état excité (τ) en fonction de la longueur d'onde d'émission (estimation de la durée de vie à 740 ± 40 ns).

b- Cas de la céramique de BaAl₄O₇ (II) dopée 0.5% Ce³⁺

La même étude a été réalisée pour l'ion Ce³⁺ dans la céramique de BaAl₄O₇ (II). Ci-dessous, en échelle logarithmique, les spectres de fluorescence de Ce³⁺ en fonction du temps pour une excitation à 355nm.

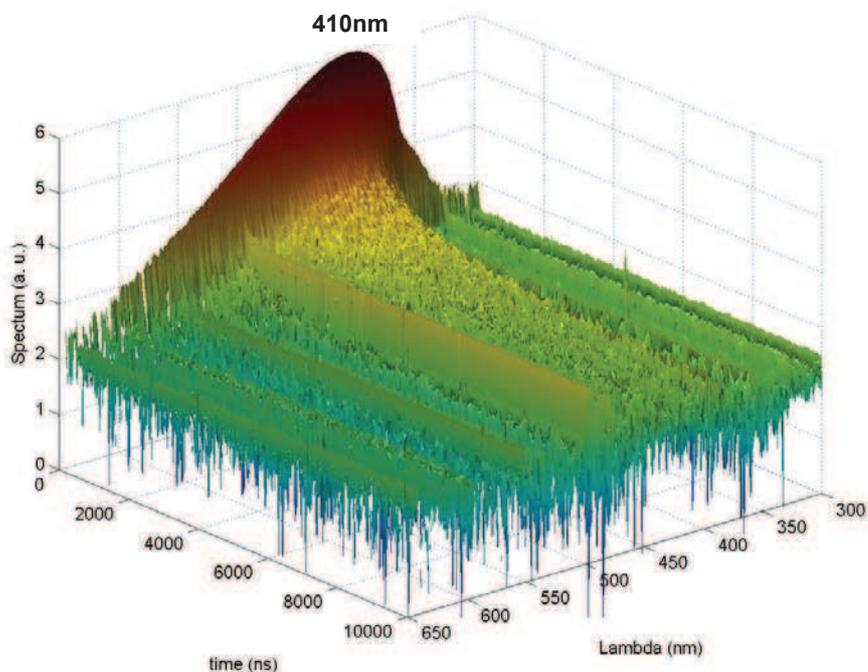


Figure V. 28 Evolution de l'intensité des spectres de fluorescence de l'ion Ce³⁺ en fonction du temps après coupure de la source excitatrice, pour la céramique de BaAl₄O₇ (II)

Nous avons trouvé que la durée de vie de l'état excité (τ) de l'ion Ce³⁺ dans la céramique de BaAl₄O₇ (II) est de 50 ± 3 ns. La modélisation mono-exponentielle n'est cependant pas suffisante pour décrire toute la dynamique temporelle de décroissance de fluorescence. Ci-dessous, l'évolution de la valeur de τ en fonction de la longueur d'onde d'émission, montrant un unique temps de vie pour tout λ dans la bande d'émission entre 350nm et 550nm.

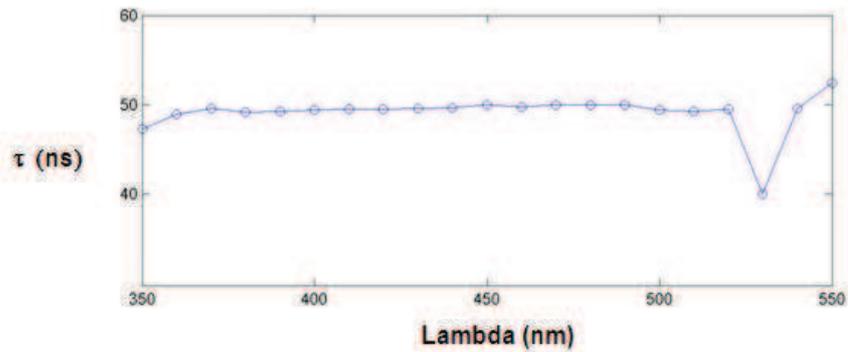


Figure V. 29 Evolution de la durée de vie de l'état excité (τ) en fonction de la longueur d'onde d'émission (estimation de la durée de vie à 50 ± 3 ns).

Récapitulatif :

- La résolution structurale des deux polymorphes de BaAl₄O₇ montre que les deux mailles correspondantes contiennent 2 sites pour le baryum, 4 sites tétraédriques d'aluminium et 8 sites d'oxygène dont deux correspondent à des oxygènes triclusters. Malgré cette similitude, la transition de phase entre les deux polymorphes est accompagnée de nombreuses modifications dans la maille aux niveaux liaisons et position des ions.

Système	BaAl ₄ O ₇ - Basse température	BaAl ₄ O ₇ - Haute température
	orthorhombique	orthorhombique
Paramètre de maille	a= 12.88 Å	a= 12.77 Å
	b= 10.24 Å	b= 9.19 Å
	c= 4.91 Å	c= 5.55 Å
Groupe d'espace	Pm2 ₁ b	Pm2 ₁ n
Z	4	4
Nombre de sites de Ba ²⁺	2	2
Nombre de sites de Al ³⁺	4	4
Nombre de sites de O ²⁻	8 dont 2 sont tri-coordinés	8 dont 2 sont tri-coordinés
% des oxygènes tri-coordinés	21%	29%

- Le spectre RMN du verre (BaO)_{33.3}(Al₂O₃)_{66.7} montre que les aluminiums se trouvent dans des sites tétraédriques, pentaédriques et octaédriques (87%, 12% et 1%, respectivement). Pour les phases de BaAl₄O₇ (I) et (II), le spectre RMN présente deux bandes correspondant chacune à deux des quatre sites d'aluminium tétraédriques de la structure cristalline.
- Les calculs DFT ont permis la détermination des pics correspondant aux oxygènes triclusters, dans le cas du verre d'aluminate de baryum et des phases de BaAl₄O₇.
- Les résultats de l'étude de l'émission et de l'excitation du verre et des céramiques d'aluminate de baryum :

Verre élaboré sous argon	Emission vers 550 nm et 420 nm (λ_{ex} = 305 nm) Bande d'excitation de 250 nm à 325 nm (λ_{emi} = 400 nm) Bande d'excitation de 250 nm à 450 nm (λ_{emi} = 580 nm)
BaAl ₄ O ₇ (II) : Eu ²⁺	Emission vers 450 nm (λ_{ex} = 365 nm) Bande d'excitation de 280 nm à 450 nm (λ_{emi} = 445 nm)

- Les spectres d'émission indiquent pour les verres élaborés sous air ou sous argon que l'euporium a les 2 degrés d'oxydation : Eu²⁺ et Eu³⁺. L'élaboration à l'air augmente le pourcentage des ions Eu³⁺. Par contre, le traitement sous argon des verres pour l'obtention de céramique permet la réduction presque totale de l'euporium. Il semble que l'état cristallisé favorise, même sous air, la réduction de l'euporium.
- L'émission de la céramique de BaAl₄O₇ (II) augmente avec le pourcentage du dopant Eu²⁺ ajouté. Puis pour les hauts pourcentages de dopage (5%), elle diminue (extinction de luminescence).
- La durée de vie de l'état excité des ions Eu²⁺ est de 740 ± 40 ns dans la matrice BaAl₄O₇ (II) : 0.5% Eu²⁺ (excitation à 355 nm, émission à 445 nm) et celle des ions Ce³⁺ est de 50 ± 3 ns dans la matrice BaAl₄O₇ (II) : 0.5% Ce³⁺ (excitation à 355 nm, émission à 410 nm).

■ Références:

1. Kimura, S., Bannai, E., Shindo, I., *Phase relations relevant to hexagonal barium aluminates*. Materials Research Bulletin, 1982. **17**(2): p. 209-215.
2. Boultif, A. Louer, D. *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*. Journal of Applied Crystallography, 1991. **24**(6): p. 987-993.
3. Cabeza, A., et al., *How to solve the problems for the indexation of complex materials using laboratory powder diffraction: Application to metal phosphonates*, in *European Powder Diffraction: Epidic Iv, Pts 1 and 2*, R.J. Cernik, R. Delhez, and E.J. Mittemeijer, Editors. 1996, Transtec Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 165-170.
4. Wu, J., et al., *Ab initio phasing of X-ray powder diffraction patterns by charge flipping*. Nat Mater, 2006. **5**(8): p. 647-652.
5. Oszlanyi, G. and A. Suto, *The charge flipping algorithm*. Acta Crystallographica Section A, 2008. **64**(1): p. 123-134.
6. Palatinus, L., Chapuis, G., *SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions*. Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**(4): p. 786-790.
7. Zhou, Z. and Harris, K.D.M., *Residue-Based Charge Flipping: A New Variant of an Emerging Algorithm for Structure Solution from X-ray Diffraction Data*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(22): p. 4863-4868.
8. Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. , <http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
9. 11-BM: <http://11bm.xor.aps.anl.gov/home.html>.
10. Stebbins, J.F. et al. *Oxygen triclusters in crystalline CaAl₄O₇ (grossite) and in calcium aluminosilicate glasses:¹⁷O NMR*. American Mineralogist, 2001. **86**.
11. Chang, X.H., et al. *MgAl₂O₄ transparent nano-ceramics prepared by sintering under ultrahigh pressure*. 2005.
12. Lin, H., S. Zhou, and H. Teng, *Synthesis of Tb₃Al₅O₁₂ (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications*. Optical Materials, 2011. **33**(11): p. 1833-1836.
13. Yang, H., et al., *Fabrication and optical properties of a highly transparent Nd:YAG ceramic*. Rare Metals, 2010. **29**(5): p. 524-527.
14. Iuga, D., et al., *NMR Heteronuclear Correlation between Quadrupolar Nuclei in Solids*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(33): p. 11540-11541.
15. Licheron, M., Montouillout, V., Millot F., Neuville, D., *Raman and ²⁷Al NMR structure investigations of aluminate glasses: (1-X)Al₂O₃; x MO, with M = Ca, Sr, Ba and 0.5<x<0.75*. Vol. 357. 2011, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 6.

16. Profeta, et al., *Accurate first principles prediction of ¹⁷O NMR parameters in SiO₂: Assignment of the zeolite ferrierite spectrum*. Vol. 125. 2003, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society. 8.
17. Pickard, C et al., *All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts* Phys. Rev. B, 2001. **63**.
18. Segall, M.D., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717-2744.
19. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2005. **220**(5-6): p. 567-570.
20. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
21. Tang, Z., et al., *Luminescent properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy material prepared by the gel method*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(12): p. 2129-2132.
22. Zhang, P., et al., *The new red luminescent Sr₃Al₂O₆:Eu²⁺ phosphor powders synthesized via sol-gel route by microwave-assisted*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **456**(1-2): p. 216-219.
23. Akiyama, M., et al., *Intense visible light emission from Sr₃Al₂O₆ : Eu,Dy*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(21): p. 3046-3048.
24. Bem, D.B., et al., *Characterization of Luminescent and Thermal Properties of Long Afterglow SrAl_xO_y:Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphor Synthesized by Combustion Method*. Polymer Composites, 2011. **32**(2): p. 219-226.
25. Jia, D.D., Zhu, J., Wu, B.Q., *Luminescence and energy transfer in CaAl₄O₇ : Tb³⁺, Ce³⁺*. Journal of Luminescence, 2001. **93**(2): p. 107-114.
26. Ryu, H., Singh, B.K., Bartwal, K.S., *Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺*. Physica B-Condensed Matter, 2008. **403**(1): p. 126-130.
27. Dronskowski, R.H., et al. *Computational Chemistry of Solid State Materials*, ed. W.-V.V.G.C. KGaA. 2005.
28. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **volume 32**: p. p. 752-753.
29. Peng, M., Hong, G., *Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu*. Journal of Luminescence, 2007. **127**(2): p. 735-740.

30. Eng, M.P., et al., *Impact of concentration self-quenching on the charge generation yield of fullerene based donor-bridge-acceptor compounds in the solid state*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(9): p. 3721-3729.
31. Gorbatsevich, S., Gulis, I., Sakharuk, S., *Concentration self-quenching in solid solutions of complex organic molecules under intense excitation*. Journal of Applied Spectroscopy, 1997. **64**(6): p. 740-744.
32. Bereau, V., et al., *Modulation of the luminescence quantum efficiency for blue luminophor {Al(salophen)}⁺ by ester-substituents*. Dalton Transactions, 2010. **39**(8): p. 2070-2077.
33. Bril, A., Van Meurs Hoekstra W., , Philips Res. Rep. , 1961. **16** p. 356.
34. Jubera, V., *Structures cristallines et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes LiO-B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln=terres rares)*, in *Université Bordeaux I*. 1992.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était l'étude du processus de cristallisation de verres d'aluminates et l'élaboration de vitrocéramiques transparentes. Nous avons étudié plusieurs systèmes d'aluminates et nous avons réussi à élaborer des vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes de BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. A notre connaissance, c'est la première fois que des vitrocéramiques complètement cristallisées et non nanométriques sont rapportées. Par contre, dans le système d'aluminate d'yttrium, conserver la transparence pour des fractions cristallines élevées n'a pas été possible. Pour le système d'aluminoborate de lanthane, une cristallisation de surface intense a conduit à une opacification du verre. Dans tous les cas, la cristallisation a été étudiée par de nombreuses techniques complémentaires, ce qui nous a permis de mieux contrôler l'élaboration et la transparence de ces vitrocéramiques.

La première étude de cristallisation présentée dans ce manuscrit a été réalisée sur des verres d'aluminoborosilicates de terres rares. Nous avons en particulier étudié la cristallisation d'un verre d'aluminate d'yttrium ($\text{Y}/\text{Al}=0.6$) contenant 4% massique de silice. Nos études RMN et diffraction synchrotron ont montré que les ions de silicium initialement présents dans la matrice vitreuse se trouvent incorporés dans les cristaux de YAG, en substitution des ions d'aluminium des sites tétraédriques. Les conséquences structurales de cette incorporation dans le YAG ont été également étudiées. Nous pensons que ces modifications de structure pourraient avoir des effets sur le spectre d'émission du YAG dopé. La cristallisation du verre parent au-dessous de sa température de transition vitreuse (phénomène rarement rapporté) pourrait être expliquée par la tendance élevée du verre à cristalliser et par la capacité de Si^{4+} à s'incorporer dans les cristaux de YAG. Concernant les deux autres verres de terres rares, l'aluminate et le borate de lanthane, une cristallisation surfacique a été observée conduisant à une opacification des vitrocéramiques. L'ajout d'agents de nucléation et plusieurs essais de traitements thermiques différents n'ont pas permis d'obtenir une nucléation homogène dans ces systèmes.

La seconde famille de verres étudiée correspond à de nouvelles compositions vitreuses d'aluminates d'alcalino-terreux (Ba et Sr). La cristallisation complète de ces verres conduit à des céramiques transparentes. L'étude et le contrôle de cette cristallisation nous a permis d'optimiser cette transparence et d'atteindre des niveaux de transmission de l'ordre de 70%. De plus, nous avons synthétisé deux nouveaux polymorphes de BaAl_4O_7 par cristallisation de verres d'aluminate de baryum. La résolution structurale de ces deux phases montre qu'il s'agit de deux phases orthorhombiques : $a = 12.88 \text{ \AA}$, $b=10.24 \text{ \AA}$, $c= 4.91 \text{ \AA}$, groupe d'espace : $\text{Pm}2_1\text{b}$ pour la phase basse température et $a = 12.77 \text{ \AA}$, $b=9.19 \text{ \AA}$, $c= 5.55 \text{ \AA}$, groupe d'espace : $\text{Pm}2_1\text{n}$ pour la phase haute température. Nous avons également détecté par RMN la présence d'oxygènes tricoordinés dans le verre et d'aluminiums en coordinence IV, V et VI. Concernant la luminescence, la céramique de BaAl_4O_7 (haute température) dopée europium est fortement luminescente. Une émission vers 450 nm est observée dans ce cas pour une excitation à 365 nm.

Le travail sur cette famille de verres a finalement conduit à l'élaboration de plusieurs céramiques transparentes : BaAl_4O_7 (I) et (II), SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Ces matrices cristallisées peuvent être dopées par un grand nombre de dopants en particulier par un ou deux ions de terres rares. Cette diversité dans la structure des céramiques transparentes et dans le choix d'ion(s) dopant(s) permet de couvrir une large gamme d'excitation et d'émission dans l'UV-Visible et par conséquent une large gamme d'applications : diodes électroluminescentes, scintillateurs ... (dépôt de brevet en cours).

En comparant le niveau de transparence des vitrocéramiques de YAG, de LaAlO_3 , de BaAl_4O_7 et de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ que nous avons élaborées et en se basant sur les études de cristallisation correspondant à ces systèmes, il est possible d'en déduire certaines conditions favorables pour obtenir des vitrocéramiques transparentes. Il est bien connu qu'une différence importante d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux, ainsi que des tailles de cristaux > 100 nm conduisent à des vitrocéramiques non ou peu transparentes en raison d'une diffusion importante de la lumière (cf. Théories de Rayleigh et de Mie). C'est le cas de nos vitrocéramiques de YAG qui perdent leur transparence pour des fractions cristallines au-delà de 20% massique. Nos céramiques complètement cristallisées et transparentes de BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ constituent des cas très rare. Pour favoriser l'obtention de ce type de (vitro)céramiques, nous pensons, suite à notre expérience, qu'il est important de choisir une phase peu biréfringente ou optiquement isotrope (pas nécessairement cubique) et de partir d'un verre ayant une composition égale ou très proche de cette phase. Les céramiques de BaAl_4O_7 transparentes que nous avons élaborées sont composées de grains micrométriques. Cela montre que la taille nanométrique des cristaux n'est pas une condition indispensable (bien que favorable) pour la transparence. Il semble que la présence d'autres facteurs favorables (l'isotropie optique des cristaux, un faible écart d'indice entre le verre et la phase cristallisée, la finesse des joints de grains...) soit suffisante pour limiter la diffusion de la lumière due à la taille micrométrique des cristallites. Une technique de vitrification puissante (température de fusion élevée et vitesse de trempe importante) permet d'obtenir des verres de même composition que les phases cristallisées que l'on veut développer, permettant ainsi d'accéder plus facilement à des vitrocéramiques transparentes. En effet, avec un four de trempe classique, l'élaboration de verres demande souvent l'ajout d'une quantité importante de silice (formateur : vitrification) et/ou d'oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux (modificateurs : baisse de la température de fusion) au mélange d'oxydes correspondant à la phase cristalline à former. Dans ce cas, durant la cristallisation, la différence de composition chimique entre le verre résiduel et les cristaux formés est grande, ce qui conduit à une différence d'indice de réfraction verre/cristaux importante, défavorable à la transparence. Au contraire, l'utilisation d'une technique de vitrification puissante limite la nécessité d'ajouter des oxydes modificateurs ou formateurs n'entrant pas dans la phase cristalline formée. Après cristallisation du

verre, la phase cristallisée et le verre résiduel ont des compositions chimiques proches, ce qui favorise l'accord entre les indices de réfraction de ces deux phases et par conséquent la formation de vitrocéramiques transparentes.

La cristallisation de nos verres d'aluminates de baryum en une nouvelle phase (BaAl_4O_7), jamais synthétisée auparavant, montre que la cristallisation à partir de verre peut être un moyen intéressant de synthèse de nouvelles phases. Faire cristalliser des verres par recuit à des températures relativement basses (en comparaison des réactions par voie solide, par exemple) peut permettre d'élaborer ces nouvelles phases, instables à hautes températures. En particulier, les verres préparés par lévitation aérodynamique pourraient être de très bons candidats pour la synthèse de nouvelles phases, et cela pour deux raisons :

- La lévitation aérodynamique permet d'élaborer des verres de compositions nouvelles, qui ne peuvent pas être élaborés dans un four de trempe classique. Ces nouvelles compositions vitreuses peuvent conduire après cristallisation à de nouvelles phases.
- La vitrification par lévitation aérodynamique ne nécessite pas (ou nécessite très peu) l'ajout de formateurs de réseau (ex : SiO_2 , B_2O_3) et de fondants (ex : CaO , Na_2O). Il est donc possible d'élaborer la nouvelle phase voulue par cristallisation d'un verre ayant exactement (ou presque) sa composition, sans problème de formation de phases secondaires non désirées ou de solutions solides.

Perspectives

Pour le système d'aluminates d'yttrium, nous avons montré que le verre d'aluminate d'yttrium contenant un peu de silice cristallise en YAG tout en incorporant des ions Si^{4+} . Il pourrait être intéressant de remplacer la silice par d'autres oxydes (ex : B_2O_3 , CaO , SrO , Ga_2O_3 ou In_2O_3) et d'étudier la capacité de ces éléments à s'incorporer dans le YAG, les conséquences au niveau de la structure cristalline et la transparence et l'effet de cette incorporation sur la luminescence du YAG dopé.

Comme il y a eu peu de travaux sur les matériaux vitreux et cristallisés d'aluminates d'alcalino-terreux dont certains ont fait l'objet de cette thèse, il reste évidemment de nombreux aspects à étudier, aussi bien au niveau des compositions que des processus de cristallisation.

Vitrifier des compositions d'aluminates de baryum et de strontium et élaborer des céramiques de BaAl_4O_7 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ à une échelle plus grande que celle de quelques mm serait un vrai challenge. Deux axes d'étude possibles semblent alors intéressants : la composition du verre (vitrifiable dans un four classique) et le procédé (procédé industriel à très haute température et vitesse de trempe importante). Il serait également intéressant d'étudier plus en détails la phosphorescence de BaAl_4O_7 et de la comparer aux autres phases d'alcalino-terreux déjà étudiées.

Notre étude sur les aluminates de baryum et de strontium montre qu'il est possible d'élaborer des céramiques transparentes à partir de verres. En perspective plus générale, on peut donc proposer de s'appuyer sur les quelques pistes que nous avons mises en évidence dans le cadre de ce travail, pour développer de nouveaux domaines de compositions pour vitrocéramiques transparentes.

Crystallization of Y_2O_3 – Al_2O_3 Rich Glasses: Synthesis of YAG Glass-Ceramics

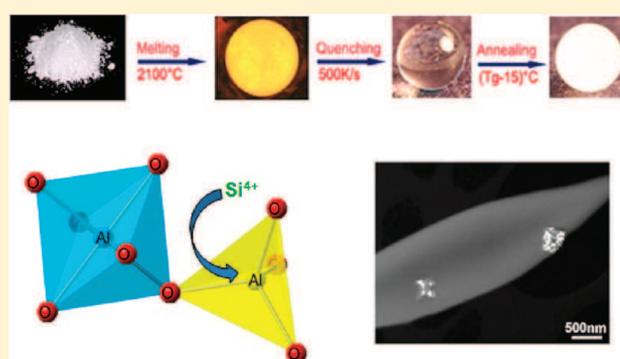
Salaheddine Alahraché,^{†,‡} Michaël Deschamps,^{†,‡} Julien Lambert,^{†,‡} Matthew R. Suchomel,[§] Domingos De Sousa Meneses,^{†,‡} Guy Matzen,^{†,‡} Dominique Massiot,^{†,‡} Emmanuel Véron,^{†,‡} and Mathieu Allix^{*,†,‡}

[†]Laboratoire CEMHTI, CNRS UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

[‡]Faculté des Sciences, Université d'Orléans, Avenue du Parc Floral, 45067 Orléans Cedex 2, France

[§]Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Illinois 60439, United States

ABSTRACT: An yttria-alumina glass incorporating 4 wt % of SiO_2 was prepared by the use of an aerodynamic levitator equipped with a laser heating device. Upon post synthesis annealing, the glass is observed to exhibit crystallization below the glass transition temperature. In the current study, this unusual behavior is examined using powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy to follow crystallinity and optical absorbance as a function of annealing treatment. Double-resonance $^{27}Al/^{29}Si$ NMR spectroscopy and synchrotron diffraction experiments demonstrate that Si cations are incorporated in the formed $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) crystals on the 4-fold coordination Al site during crystallization. This has important consequences on the resulting microstructure of the YAG glass-ceramics.



1. INTRODUCTION

YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) single crystals, glass-ceramics, phosphor powders, and ceramics have been extensively studied.¹ Each form of this material has unique strengths for different applications. YAG: Nd single crystals, for instance, are the most widely used active laser media in solid-state lasers.² YAG glass-ceramics, the subject of this article, are particularly useful in the rapidly expanding market of white-light light-emitting diodes (LEDs).^{1b,3} When doped by cerium and excited by a blue radiation, these glass-ceramics emit a yellow light. The combination of blue and yellow spectra generates a promising white light in the visible spectrum.⁴

Due to their interesting applications and properties, in the current study we aimed to maximize the amount of YAG crystals per volume unit in YAG-based glass-ceramics by synthesizing the parent glasses from an Y_2O_3 and Al_2O_3 mixture (Y/Al ratio = 3/5) with the minimum amount of silica required for vitrification. The glasses were prepared by means of an aerodynamic levitator equipped with two CO_2 lasers as described below.

To date, yttria–alumina glasses reported in the literature were prepared by traditional methods using a furnace and requiring relatively high amounts of SiO_2 (24 wt %),⁵ or SiO_2 plus CaO ,⁶ to ensure vitrification. Pure yttria–alumina glasses were prepared within the $0.29 \leq Y/Al \leq 0.72$ compositional range by aerodynamic levitation, solution-polyacrylamide gel synthesis or by melting in a modified iridium wire furnace.^{7,8d} It should also be noted that the melts of the Y_2O_3 – Al_2O_3 system are known to undergo polyamorphism with distinct low and high density phases.⁸

In ideal oxide glass materials, crystallization does usually not occur for temperatures below the glass transition temperature (T_g), unless stimulating factors are employed (e.g., electric field⁹). However, the yttria–alumina-rich glass described in the current work exhibits crystallization at temperatures below T_g , within a few hours, with no other applied external stimuli. Reports on this phenomenon are uncommon in the glass oxide literature, with only a few exceptions, such as work on calcium phosphate glasses by Abe et al.¹⁰ Below T_g , the significant motion of the atomic species required for crystallization of the glass network is energetically unfavorable. For compositions with high Si content, crystallization of the Y_2O_3 – Al_2O_3 glass is frustrated by the slow diffusion of Si^{4+} out of the crystallizing phase below T_g . The crystallization in our case can occur because the low wt % of Si cations are accommodated into the YAG crystal structure and are due to the high tendency of our glass to crystallize compared to glasses elaborated by classical furnaces.

The presence of Si^{4+} in YAG powder samples¹¹ and single crystals¹² was reported in previous studies but never in the area of glass-ceramics. In the current work, double-resonance $^{27}Al/^{29}Si$ NMR spectroscopy and synchrotron diffraction techniques are used to establish that Si^{4+} is present in the crystalline YAG phase. It should be noted that the incorporation of Si^{4+} into the YAG has an influence on its luminescence when doped by a rare earth ion.¹²

Received: August 5, 2011

Revised: September 15, 2011

Published: September 16, 2011

Table 1. Weight Compositions of Different $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ Mixtures and Their Vitrification Behavior

	% Y_2O_3	% Al_2O_3	% SiO_2	elaboration method	result
YAG-0Si	57.1	42.9	0	aerodynamic levitator	glass +YAG crystals
YAG-2Si	55.9	42.1	2	aerodynamic levitator	glass +YAG crystals
YAG-4Si	54.8	41.2	4	aerodynamic levitator	glass
YAG-6Si	53.6	40.4	6	aerodynamic levitator	glass
YAG-18Si	46.8	35.2	18	furnace (1700 °C- 1 h)	glass +YAG crystals
YAG-20Si	45.6	34.4	20	furnace (1700 °C- 1 h)	glass

This could become an alternative method to develop new phosphor materials at moderate temperatures.¹³

Previous work has investigated YAG glass-ceramics. Tanabe et al.^{3a,6} have principally studied the luminescence of cerium, gadolinium, and erbium-doped YAG glass-ceramics. Tarafder et al.¹⁴ have studied the formation of YAG crystals, their size, and their morphology as well as the photoluminescence of YAG:Eu³⁺. Their parent glass ($K_2O-SiO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$) had a composition different from that in the current study. Johnson et al.¹⁵ have determined the activation energy and the Avrami exponent of a $3Y_2O_3-5Al_2O_3$ glass-ceramic. In this work, we focus on the local environment of Al³⁺ and Si⁴⁺ in the glass and the glass-ceramics and on the evolution of the YAG lattice parameter, crystalline YAG content and the absorbance of the glass-ceramics during ceramization.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Synthesis. The glasses were synthesized from high purity oxides— Y_2O_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.8%), and SiO_2 (99.8%)—using an aerodynamic levitator equipped with two CO₂ lasers.¹⁶ The glasses studied by ²⁹Si MAS NMR were prepared using isotopically ²⁹Si-enriched silica to 96% (Corcnet). To make a single glass bead (Figure 3), an approximately 30 mg pellet of the oxides mixture was melted in a conical nozzle, at around 2100 °C, using two CO₂ lasers. The quenching was obtained by cutting off the two laser beams, with a cooling rate of approximately 500 K/s. The glassy beads were transformed into glass-ceramics by annealing in an open-air atmosphere tubular furnace. The obtained glass-ceramics were either translucent or opaque.

2.2. Characterization. A Setaram MULTI HTC 1600 differential scanning calorimetry (DSC) instrument was used to determine the glass transition (T_g) and the crystallization (T_{onset}) temperatures. DSC measurements were carried out on bulk glasses, using argon as a purging gas and a platinum crucible, with a heating rate of 10 K/min.

Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired by topographic contrast with a secondary electron detector of a scanning electron microscope (FEI ESEM XL 40). In order to reveal the YAG crystals, we etched the glass-ceramics by HF (40%) for 2.5 min, rinsed them by a saturated solution of boric acid (6 h) then by distilled water (1 h) and finally we put them in ethanol, in an ultrasonic cleaner (5 min).

We used a Philips (Eindhoven, The Netherlands) CM20 transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV for TEM imaging. The sample was prepared by dispersing finely ground YAG glass-ceramic in ethanol then depositing it onto a holey carbon film supported by a copper grid.

NMR spectra were recorded on a 17.6 T Bruker Avance III NMR spectrometer. The one-dimensional (1D) ²⁷Al NMR spectra were recorded in a Bruker double-resonance probe using either 2.5 mm rotors and a 33 kHz magic angle spinning (MAS) rate in

a double resonance probe for crystalline YAG, or 4 mm rotors at 10 kHz MAS in a triple-resonance probe for the 96% ²⁹Si enriched $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ samples. In the 4 mm probe, a short $\pi/18$ pulse of 1.7 μ s was used for excitation with a 4 s relaxation delay between each of the 512 transients recorded. The 1D ²⁹Si NMR spectra were recorded using a 60 s recovery delay and a 25 kHz B₁ field for the 90° excitation pulse in a Bruker 4 mm triple resonance probe at 10 kHz MAS. The ²⁷Al and the ²⁹Si chemical shift were referenced respectively with a 1 M solution of Al(NO₃)₃ and TMS at 0 ppm.

The ²⁷Al–²⁹Si correlation experiments were recorded in a Bruker 4 mm triple resonance probe with a 10 kHz MAS rate. The ²⁷Al–²⁹Si dipolar and J-mediated heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC) spectra were recorded using 63488 transients, separated by a 1 s recovery delay, and four R421 cycles lasting for 24 rotor periods were applied on the ²⁹Si channel using a 20 kHz B₁ field for the recoupling of the heteronuclear ²⁷Al–²⁹Si dipolar interaction (Figure 8A,B).¹⁷

Lab X-ray powder diffraction analyses were carried out on a D8 Bruker advance diffractometer, using Cu K α radiation and a Vantec linear detector. A time/step of 2 was used to check whether the elaborated yttria-alumina glasses are free of crystals (Table 1). For the YAG quantitative analysis, we used $Al_2O_3 \alpha$ as an internal standard. The diffractograms were recorded with a step size of 0.016°, a counting time of 1 s/step and over the 10–130° 2 θ range. The high-intensity and high-resolution synchrotron powder diffraction data were recorded on the 11-BM diffractometer at the Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory. The data were collected at room temperature over the 0.5–60° 2 θ range, with a 0.001° step size, using a wavelength of 0.412379 Å. The Fullprof software package¹⁸ was used for Rietveld analysis.

Inline transmittance spectra were acquired with an instrumental resolution of 4 cm⁻¹ between 500 and 12000 cm⁻¹ with a Bruker Vertex 70 spectrometer. The analyzed glass-ceramics were optically polished to form discs with a thickness of 1 mm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Glass Synthesis. The starting oxides mixture used for glass formation had a yttrium-to-aluminum ratio equal to 3/5 corresponding to the YAG stoichiometry. When using aerodynamic levitation, the minimum amount of silica required for vitrification was 4 wt % (Table 1). Further characterization was performed on the $3Y_2O_3-5Al_2O_3$ glass with 4 wt % Si (YAG-4Si glass) as this composition was identified as the minimum SiO₂ content required for vitrification, which maximizes the YAG crystals amount per unit volume in the glass-ceramics and avoids the formation of silicate secondary phases. This composition could not be melted using a classic furnace due to its high melting temperature. By increasing the content in silica,

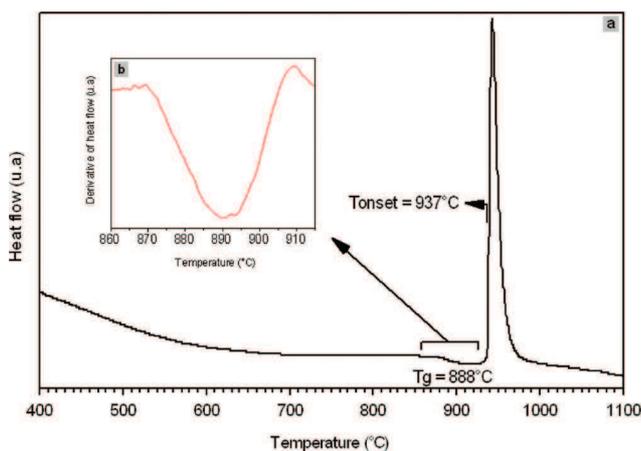


Figure 1. DSC thermogram of the YAG–4Si glass measured at a heating rate of 10 K/min (a) and derivative of the heat flow, both showing T_g at 888 °C (± 1 °C) (b).

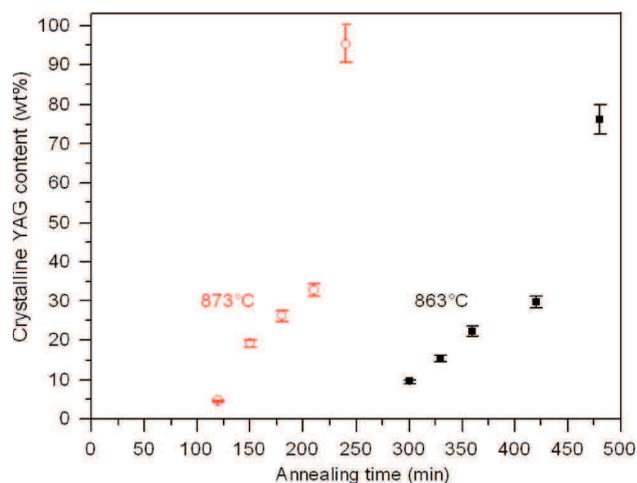


Figure 2. Evolution of the crystalline YAG content in the YAG glass-ceramics versus annealing time at 873 °C ($T_g = 15$ °C) and 863 °C ($T_g = 25$ °C).

the melting temperature decreases, and the vitrification tendency is enhanced. By adding 20 wt % of SiO_2 to the yttria–alumina mixture, it was possible to obtain a glass (YAG–20Si) using a classic furnace by melting the mixture at 1700 °C in a platinum crucible and then quenching the melt (Table 1).

With 18 wt % of silica, YAG crystals were visually observed in furnace prepared samples, especially at the interface between the glass sample and crucible container.

3.2. Thermal Analysis. The glass transition temperature of the YAG–4Si glass was determined by DSC. The obtained thermogram (Figure 1) shows that the T_g of the glass is 888 °C (± 1 °C), and the onset temperature of the crystallization peak is equal to 937 °C (± 1 °C).

3.3. Crystallization. YAG content of the glass-ceramics was determined by Rietveld refinement of powder X-ray diffraction data collected with a lab X-ray diffractometer, using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as an internal standard. Good agreement was obtained between the experimental and the calculated diffractograms of the YAG–4Si glass-ceramics (on average, $R_{\text{wp}} = 3.6\%$). The rate evolution of

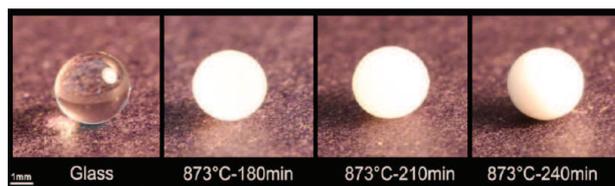


Figure 3. YAG–4Si glass and glass-ceramics obtained by annealing at 873 °C, for the different indicated times.

the YAG–4Si crystallinity determined by X-ray analysis at 873 and 863 °C (respectively $T_g = 15$ °C and $T_g = 25$ °C) is presented in Figure 2. For both annealing temperatures, we observe the same tendency: the YAG crystals are formed slowly at the beginning then the crystallization accelerates.

The occurrence of crystal growth below T_g (Figure 2 and Figure 3) is uncommon in oxide glasses. The fact that this is observed in the YAG–4Si glass studied here can be explained by the high tendency of this glass composition to crystallize. The Hrůby factor (K_H) defined in the following equation (eq 1)¹⁹ expresses quantitatively the glass stability against crystallization on heating:

$$K_H = \frac{T_{\text{onset}} - T_g}{T_m - T_{\text{onset}}} \quad (1)$$

with T_{onset} the onset crystallization temperature obtained by DSC (Figure 1) and T_m the melting point of the YAG crystals ($T_m = 1940$ °C^{8b}). A low value of K_H indicates a low stability of the glass against crystallization. Typical K_H values range between 0.1 and 2.²⁰ In our case, $K_H = 0.05$, indicating a high tendency of the glass to crystallize.

We observed during the ceramization process that the glass-ceramics become rapidly white due to the light scattering (Figure 3). TEM and SEM patterns (Figure 4 and Figure 7) show that cubic crystals of several hundred of nanometers are formed in these glass-ceramics, which explains the light diffusion.

More information is revealed by the IR absorbance studies of the glass-ceramics.

3.4. IR Absorbance of the YAG Glass-Ceramics. The degree of transparency of glass-ceramics is controlled by different factors: the amount of crystals, their mean size, and the difference of refractive index between the amorphous and crystalline phases. The resulting inline transmittance (T) is given by

$$T = I/I_0 = (1 - R_s) \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

where I_0 and I represent the intensities of the incident and inline transmitted infrared beam, R_s is the normal surface reflectivity, α is the total attenuation coefficient taking into account both absorption and scattering, and d is the thickness of the sample.

IR transmittance (T) of the glass-ceramics was measured as a function of the wavenumber (ω). However, for the sake of clarity, we present (Figure 5) the absorbance ($-\log_{10} T$) versus ω^2 , in a reduced spectral range where the light attenuation is only due to the scattering process. Figure 5 shows the absorbance spectra of the glass-ceramics prepared at 873 °C. Similar results with the same trends were obtained for the annealing at 863 °C. In the spectral range over which absorbance increases linearly with ω^2 (only light scattering occurs), the Rayleigh–Gans–Debye model²¹ can be applied. For this model, the total attenuation coefficient, α , is given by

$$\alpha = 3\pi^2\gamma\omega^2 \quad (3)$$

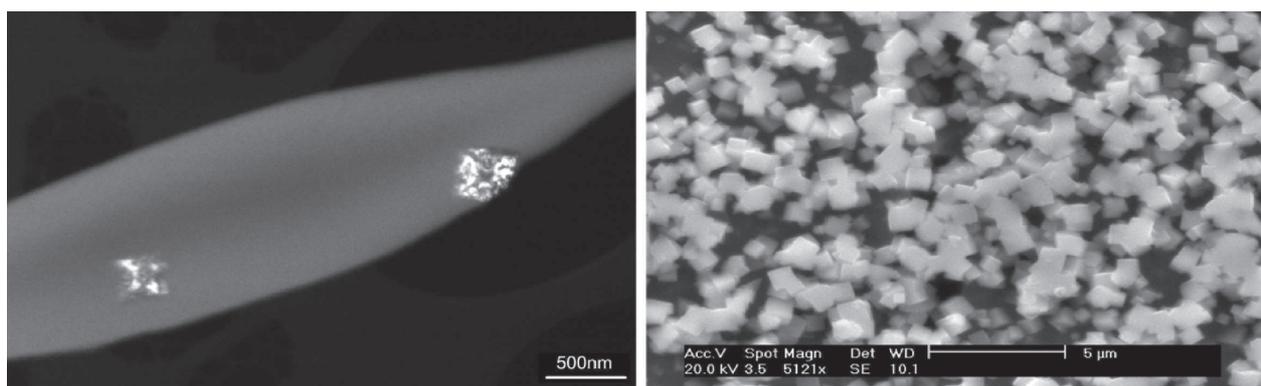


Figure 4. TEM and SEM images of different opaque YAG–4Si glass-ceramics showing cubic YAG crystals of several hundreds of nanometers.

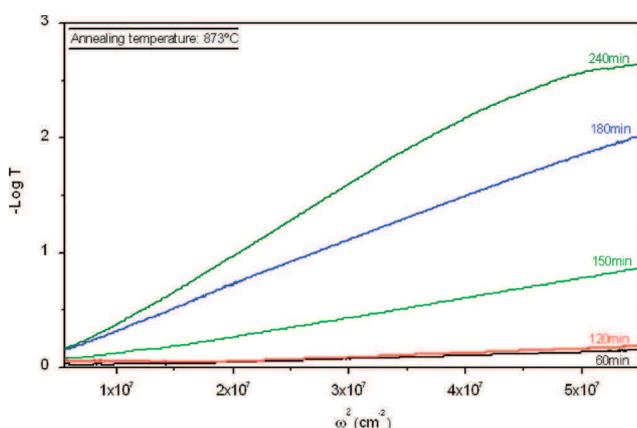


Figure 5. Absorbance spectra in IR of the YAG glass-ceramics annealed at 873 °C for increasing time.

The factor γ expresses the radiation scattering. It includes the mean size of the crystals corresponding to the volume grain distribution ($\langle r \rangle$) and the difference in refractive index between the crystals and their environment (Δn)^{21a} (eq 4).

$$\gamma = k \langle r \rangle \Delta n^2 \quad (4)$$

k is a factor of proportionality.

Equations 2 and 3 allow us to consider that in the linear range, the following relations can be applied:

$$\begin{aligned} -\log T &= \frac{\alpha d}{\ln 10} - \log(1 - R_s) \\ &= \frac{3\pi^2 \gamma \omega^2 d}{\ln 10} - \log(1R_s) \end{aligned} \quad (5)$$

We determined γ of the different glass-ceramics from the slopes obtained by fitting the linear parts of the absorbance spectra. Figure 6 shows the variation of γ as a function of the YAG crystalline content. These plots show that for a YAG content less than 25 wt %, the glass-ceramics prepared at 873 °C ($T_g = 15$ °C) are more transparent than those prepared at 863 °C ($T_g = 25$ °C). This observation suggests that for the same YAG content, the YAG crystals are more numerous and smaller when annealing at 873 °C than in the case of annealing at 863 °C. This deduction is confirmed by comparing the SEM images of two YAG glass-ceramics having approximately the same YAG content (20%)

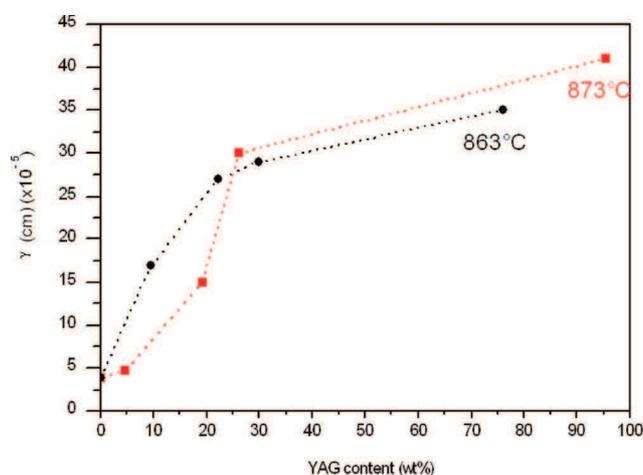


Figure 6. Radiation scattering (γ) variation as a function of the crystalline YAG content in the YAG glass-ceramics annealed at 863 and 873 °C.

and annealed for two different temperatures, 873 °C (150 min) and 863 °C (350 min) (Figure 7). It is clear that the one annealed at 873 °C for 150 min contains more but smaller YAG crystals. On average, the crystal size in the glass-ceramic prepared by annealing at 873 °C is approximately 550 nm, while in the case of the glass-ceramic annealed at 863 °C, the average crystals size is 800 nm.

For YAG content less than 30%, γ increases almost linearly. In this interval, YAG crystals are embedded in the glassy matrix so Δn is the refractive index difference between the crystals and the glass. In this range, Δn is constant so γ is proportional to $\langle r \rangle$ (eq 4). For high percentages of YAG, the crystals are adjacent, and therefore Δn essentially represents the difference of the refractive index between the YAG crystals and the grain boundaries. For high amounts of YAG, γ shifts remarkably from the linear model. This important shift is explained by the variation of the Δn value and reveals a high refractive index difference between the crystals and the glass, which is a favorable factor for light diffusion.

3.5. Structural Study. *a.* ²⁷Al NMR. ²⁷Al NMR spectroscopy shows that the initial glassy YAG–4Si sample contains three broad lines, corresponding to four, five, and six-coordinated Al (left to right, Figure 8C). The broad lines are due to the distribution of

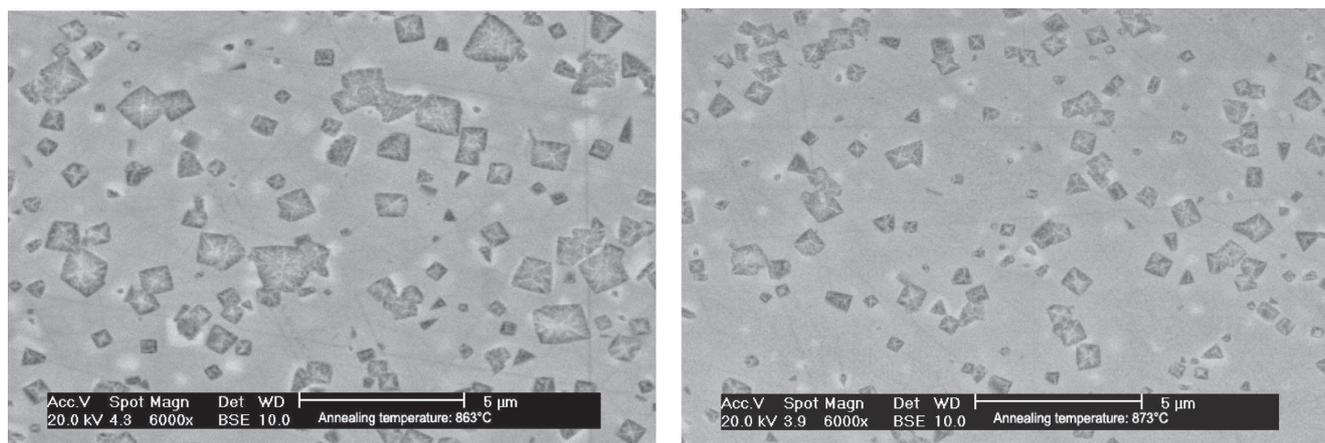


Figure 7. SEM images of YAG glass-ceramics obtained by annealing at 863 °C (left) and 873 °C (right).

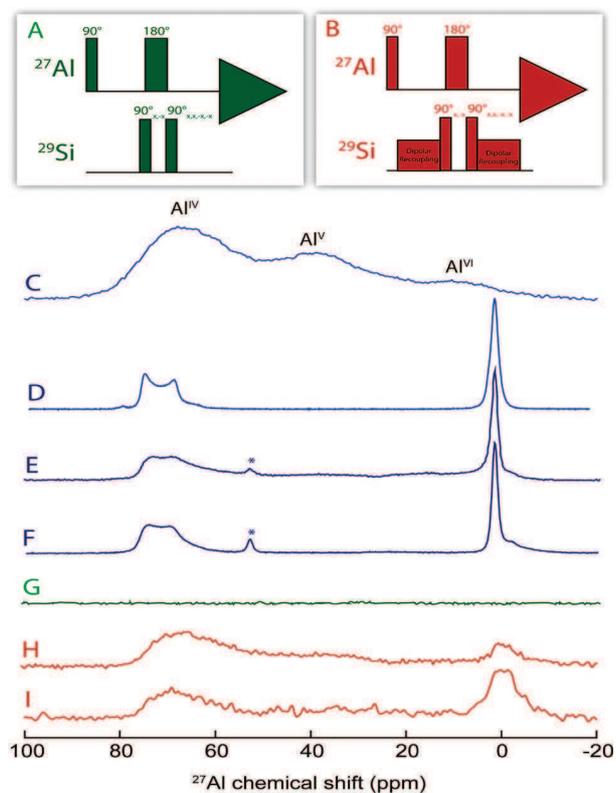


Figure 8. (A,B) Schemes of the J- and D-HMQC pulse sequences, using the scalar couplings and the recoupled dipolar interaction, respectively. (C–F) 1D ^{27}Al NMR spectra of glassy YAG–4Si (C), pure crystalline YAG (D) and YAG–4Si glass after 30 min (E) and 18 h (F) of annealing at 900 °C, at 33 kHz MAS (no spinning sideband between Al^{IV} and Al^{VI}). (G) J-HMQC spectrum on YAG–4Si after 30 min of annealing at 900 °C. (H–I) D-HMQC on YAG–4Si after 30 min (H) and 18 h (I) of annealing at 900 °C. The peaks with the asterisks correspond to the spinning sidebands.

quadrupolar couplings and chemical shifts inherent to the structural disorder that is observed in glasses.

Concerning the crystalline structure, the YAG can be represented by the formula $\text{Y}_3\text{Oc}^{\text{VI}}_2\text{T}^{\text{IV}}_3\text{O}_{12}$. The yttrium ions occupy the 24(c) sites, and they are dodecahedrally coordinated to oxygen

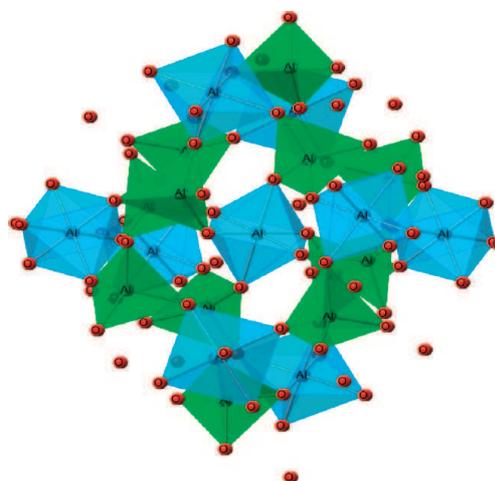


Figure 9. YAG crystalline structure showing T^{IV} (in green) and Oc^{VI} (in blue) sites (Y^{3+} ions have been removed for the sake of clarity).

atoms that occupy the 96(h) sites. There are two different sites for Al: T^{IV} (tetrahedral) and Oc^{VI} (octahedral) (Figure 9). The ^{27}Al spectrum of pure crystalline YAG is shown in Figure 8D, and features two lines that are characteristic of, first, the Al in the T^{IV} site on the left-hand side of the spectrum with a 6 MHz quadrupolar coupling, which gives rise to a second-order quadrupolar line shape and, second, the Al in the Oc^{VI} site on the right-hand side, with a 0.6 MHz quadrupolar coupling, which gives rise to a narrow line without any second-order broadening in such a high magnetic field.²² After 30 min and 18 h of annealing the YAG–4Si glass, crystallization has taken place, and the spectra (Figure 8E,F) look more like the spectrum of crystalline YAG (Figure 8D), showing the presence of the four- and six-coordinated aluminum lines of the YAG crystals. However, the ^{27}Al quadrupolar couplings are still distributed, especially for the shorter annealing time, indicating that the ^{27}Al local environment is still somewhat disordered. Moreover, some Al^{IV} and Al^{VI} atoms in a “glass-like” environment subsist after the 30 min annealing, and completely disappear after 18 h at 900 °C.

b. ^{29}Si NMR. ^{29}Si NMR shows that the glass YAG–4Si sample presents a broad line between –70 ppm and –85 ppm (Figure 10. A) as is usually observed in yttrium aluminosilicate glasses²³

corresponding to Si atoms in Q^3 and Q^4 types of environments.²⁴ After 30 min of annealing at 900 °C, the peak becomes narrower, between -80 to -87 ppm (Figure 10. B), corresponding to $Q^3(3Al)$ and $Q^4(4Al)$ environments, assuming that the Si atoms, being outnumbered by Al atoms by a factor of 11:1, are surrounded

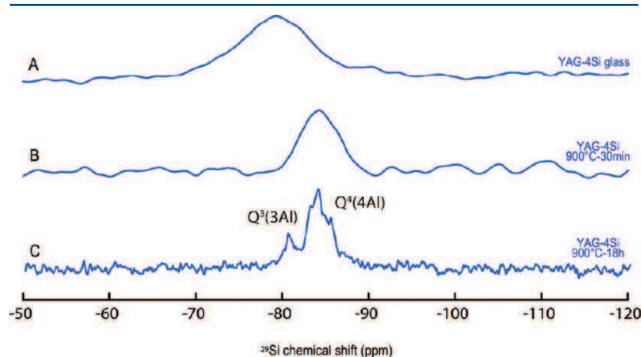


Figure 10. ^{29}Si NMR spectra of glassy YAG-4Si (A) and after 30 min (B) and 18 h (C) of annealing at 900 °C.

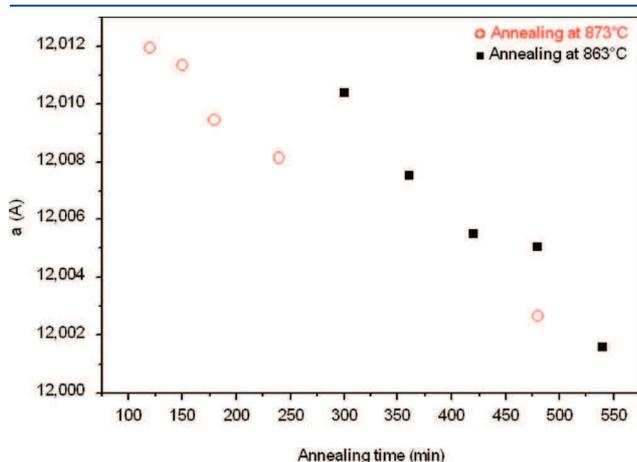


Figure 11. Evolution of the crystalline YAG lattice parameter a (Å) annealed at 873 °C (red) and 863 °C (black), as a function of time.

by Al atoms and that no Si–O–Si bonds are statistically plausible in the YAG-4Si sample. The narrower peak indicates a significant ordering of the surroundings of the ^{29}Si atoms after 30 min of annealing at 900 °C. This becomes clearer in the spectrum of the YAG-4Si sample heated for 18 h at 900 °C (Figure 10. C), which presents several narrow peaks, confirming the crystalline nature of the ^{29}Si environment. Synchrotron XRD analysis of this sample shows that no phase is formed other than the YAG (Figure 10). These results suggest the presence of Si^{4+} in YAG crystals. This is confirmed by the dipolar mediated HMQC experiment, which filters the NMR signal of the ^{27}Al close to a ^{29}Si atom (i.e., as a second neighbor). No signal is obtained for the J-mediated HMQC, as the J-coupling is apparently too small, showing that our resulting spectra are not artifacts and result from the application of a dipolar recoupling pulse train (Figure 8G). D-HMQC spectra show the contributions of Al^{IV} and Al^{VI} of the YAG for both 30 min and 18 h annealing times (Figure 8H and I, respectively), which signifies that the second neighbors of Si^{4+} are aluminum ions of the YAG crystals. This confirms the presence of the Si in these crystals. The peaks of the D-HMQC spectra are shifted by approximately -2.5 ppm compared to those of the 1D ^{27}Al NMR spectra of crystalline YAG (Figure 8D,E,F), confirming the results, as neighboring Si atoms will displace the resonance of neighboring ^{27}Al to the right-hand side of the spectrum in aluminosilicates.²⁵ The shapes of these peaks show a wider distribution of quadrupolar couplings, thereby indicating that the immediate environment of the Si atoms is more disordered than the rest of the structure. One can expect the Si atoms to occupy the T^{IV} site in the YAG structure, as the Si atoms are in a Si^{IV} coordination state (Figure 10C). The substitution of Al^{3+} by Si^{4+} implies a charge compensation mechanism. The excess positive charge is compensated

Table 2. Values of the YAG Lattice Parameter and $\text{T}^{\text{IV}}\text{--O}$ and $\text{Oc}^{\text{VI}}\text{--O}$ Bond Lengths as a Function of the Silica Content in the Matrix

	YAG-0Si	YAG-4Si
a (Å)	12.01015(1)	11.99676(6)
$\text{T}^{\text{IV}}\text{--O}$ length (Å)	1.7632(6)	1.7469(6)
$\text{Oc}^{\text{VI}}\text{--O}$ length (Å)	1.9256(6)	1.9231(6)

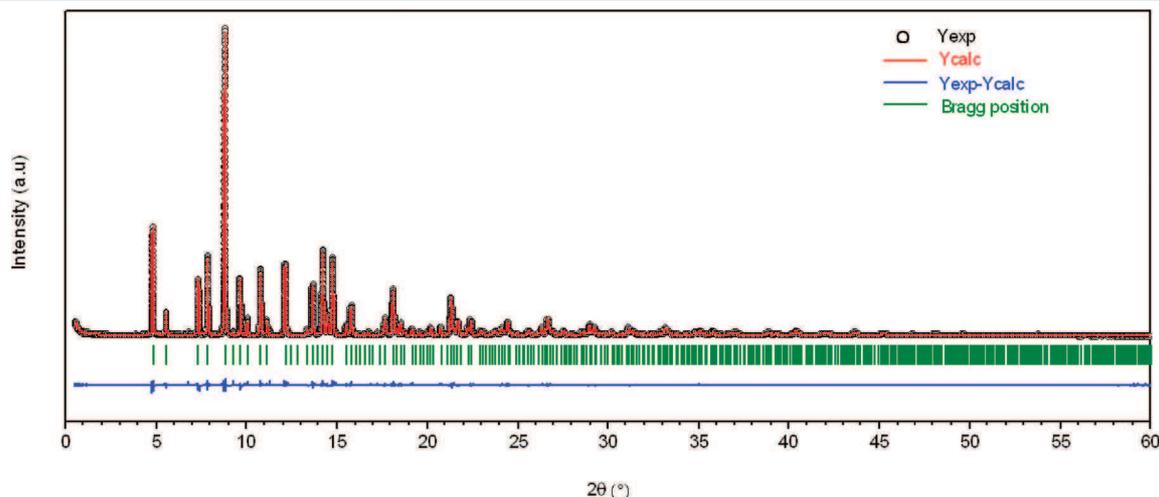


Figure 12. Experimental, calculated, and difference patterns from powder synchrotron diffraction data recorded on YAG crystals formed in a YAG-4Si matrix by annealing at 900 °C, for 18 h.

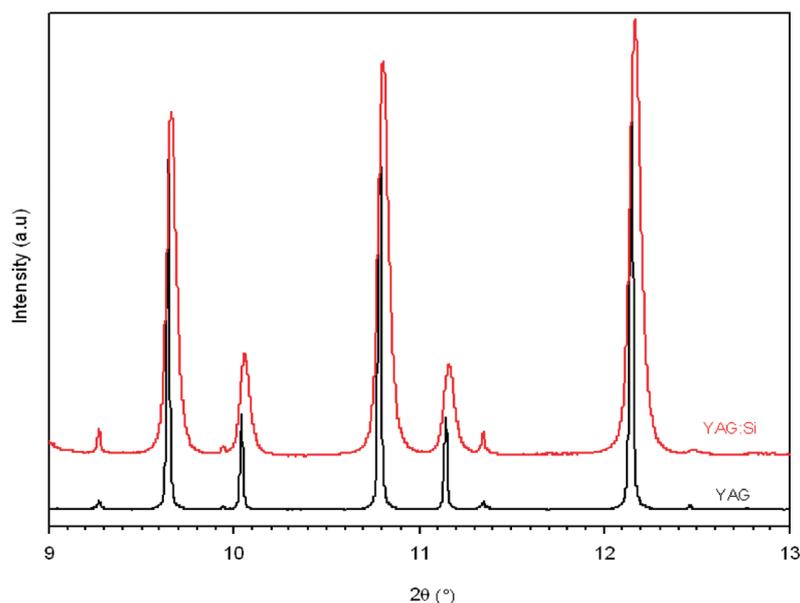


Figure 13. Partial synchrotron X-ray diffraction patterns of YAG and YAG-doped Si crystals showing the difference in the peaks profile.

by the formation of $Q^3(3Al)$ species containing nonbridging oxygen with negative charge (Figure 10C).

Added to the high tendency of the YAG–4Si glass to crystallize, the capacity of Si^{4+} to be accommodated into the YAG crystal structure (as our NMR experiments show) is also an important factor that allows crystallization below T_g . Otherwise, YAG crystallization would require diffusion of Si^{4+} out of the crystallizing phase, which is not favorable at temperatures below T_g .

c. Powder X-ray Diffraction. As the Shannon–Prewitt radius of Si^{4+} IV (0.4 Å) is smaller than that of Al^{3+} IV (0.53 Å),²⁶ the incorporation of Si^{4+} in the YAG is expected to slightly modify the YAG structure and decrease the lattice parameter (*a*). This was experimentally observed and quantified by refining the ambient temperature crystalline YAG lattice parameters in samples annealed at two temperatures (873 and 863 °C), as a function of annealing time. These results are shown in Figure 11. The two plots of Figure 11 show that during crystallization, the average YAG lattice parameter decreases linearly and continues to decrease even after complete crystallization. A plausible explanation could be that the substitution of Al^{3+} by a smaller cation with a different charge (Si^{4+}) implies a reorganization of the crystalline structure in order to accommodate the Si^{4+} cations and to conserve electroneutrality. This structure reorganization is expressed by a continuous reduction of the YAG lattice during the annealing, until the equilibrium state is reached.

In order to determine the effects of the Al^{3+} substitution on the crystalline structure, we have recorded synchrotron X-ray powder diffractograms of YAG–0Si (free of silica) and YAG–4Si (4 wt % SiO_2) samples crystallized by annealing at 900 °C for 18 h. Rietveld refinements (Figure 12) allowed us to determine the lattice parameters and $T^{IV}-O$ and $Oc^{VI}-O$ bonds lengths (Table 2) of the YAG crystals in each case. As seen in Figure 12, there is a good match between the calculated and experimental data. It is found that the $T^{IV}-O$ bond length is equal to 1.7469(6) Å in the YAG-doped Si^{4+} crystals and to 1.7632(6) Å in the Si^{4+} -free YAG crystals. In both cases, $Oc^{VI}-O$ lengths are similar (Table 2). The decrease of the $T^{IV}-O$ bond distance in the case of the crystallized YAG–4Si indicates that Si^{4+} ions are mainly located in the T^{IV} site. This is in good agreement with the NMR results.

The comparison of the crystallized YAG–0Si and YAG–4Si diffraction patterns (Figure 13) shows a shift in the peak positions due to the difference in the lattice parameter (Table 2). Concerning the peaks shape (Figure 13), it is remarkable that in the case of the YAG-doped Si^{4+} , the peaks are relatively wide, which expresses a distribution in the crystalline lattice parameters due to the presence of YAG-doped Si^{4+} crystals at different states of structural reorganization (cf. Figure 11 and the interpretation of the lattice parameter evolution as a function of the heating time).

4. CONCLUSION

An yttria–alumina rich glass (Y/Al = 3/5) containing a small amount of silica, as low as 4 wt %, has been prepared by aerodynamic levitation coupled to a laser heating device. The glass has a strong tendency to crystallize ($K_H = 0.05$), and represents an unusual example where crystallization occurs for temperatures below T_g due to the ability of Si^{4+} to be accommodated into the YAG crystal structure. The IR spectroscopy study shows the influence of the YAG crystals size and the refraction indexes on the light scattering of the glass ceramics. NMR spectroscopy and synchrotron powder diffraction data reveal that Si^{4+} ions are incorporated in the YAG tetrahedral sites (T^{IV}). This incorporation modifies the lattice parameter of the crystals and could have an influence on the emission spectra of doped YAG.^{12,13}

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Address: Laboratoire CEMHTI, CNRS UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France. E-mail: mathieu.allix@cnrs-orleans.fr. Tel: +33 (0) 238 25 55 26.

■ ACKNOWLEDGMENT

Use of the Center for Nanoscale Materials was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

REFERENCES

- (1) (a) Ren, Y. Y.; Dong, N. N.; Chen, F.; Jaque, D. *Opt. Express* **2011**, *19*, 5522–5527. (b) Fujita, S.; Sakamoto, A.; Tanabe, S. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2008**, *14*, 1387–1391. (c) Yang, H. K.; Jeong, J. H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 226–230. (d) Liu, W. B.; Zhang, W. X.; Li, J. A.; Kou, H. M.; Zhang, D.; Pan, Y. B. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 653–657. (e) Lupei, V.; Lupei, A.; Georgescu, S.; Taira, T.; Sato, Y.; Ikesue, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*. (f) Vomacka, P.; Babushkin, O. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, *16*, 1263–1269. (g) Lu, C. H.; Hong, H. C.; Jagannathan, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2525–2530. (h) Kasuya, R.; I, T.; Kuma, H.; Katano, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22126–22130. (i) Jae-Wook, L.; Jae-Hyuk, L.; Eun-Ji, W.; Hyungwoong, A.; Joon-Soo, K.; Chang-Ha, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5994–6000.
- (2) Koehner, W.; Bass, M. *Solid State Lasers*; Springer: New York, 2003.
- (3) (a) Tanabe, S.; Fujita, S.; Yoshihara, S.; Sakamoto, A.; Yamamoto, S. *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* **2005**, 5941. (b) Bachmann, V.; Ronda, C.; Meijerink, A. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2077–2084.
- (4) Tanabe, S.; Fujita, S.; Sakamoto, A.; Yamamoto, S. *Glass Sci. Technol.* **2005**, *78*, 33–38.
- (5) Fujita, S.; Umayahara, Y.; Tanabe, S. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2010**, *118*, 128–131.
- (6) Nishi, M.; Tanabe, S.; Fujita, K.; Hirao, K.; Pezzotti, G. *Solid State Commun.* **2004**, *132*, 19–23.
- (7) (a) Weber, R. J. K.; Hixson, A. D.; Abadie, J. G.; Nordine, P. C.; Jerman, G. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1868–1872. (b) Gervais, M.; LeFloch, S.; Rifflet, J. C.; Coutures, J.; Coutures, J. P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 3166–3168. (c) Skinner, B. L.; Barnes, C. A.; Salmon, S. P.; Crichton, A. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 633–636. (d) Nasikas, N. K.; Sen, S.; Papatheodorou, G. N. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2860–2868. (e) Tangeman, J. A.; Phillips, B. L.; Nordine, P. C.; Weber, J. K. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10663. (f) Wilding, M. C.; McMillan, P. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *357*, 293–295.
- (8) (a) Greaves, G. N.; Wilding, M. C.; Fearn, S.; Langstaff, D.; Kargl, F.; Cox, S.; Vu Van, Q.; Majerus, O.; Benmore, C. J.; Weber, R.; Martin, C. M.; Hennem, L. *Science* **2008**, *322*, 566–570. (b) Caslavsky, J. L.; Viechnicki, D. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1709–1718. (c) Tangeman, J. A.; Phillips, B. L.; Nordine, P. C.; Weber, J. K. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10663–10671. (d) Aasland, S.; McMillan, P. F. *Nature* **1994**, *369*, 633–636.
- (9) De Souza, J.; M'Peko, J.; Hernandez, A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 064105.1–064105.3.
- (10) Abe, Y. *Nature* **1979**, *282*, 55–56.
- (11) Sheng-Yan, X.; Xiao-Song, Z.; Yong-Liang, Z.; Qun, X.; Lan, L. *Chin. Phys. B* **2011**, *20*, 1917.
- (12) Baccaro, S.; C. Ecilia, A.; Mihokova, E.; Nikl, M.; Nejezchleb, K.; Blazek, K. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2005**, *52*, 1105–1108.
- (13) Muñoz-García, A. B.; Seijo, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 815–823.
- (14) Tarafder, A.; Molla, A. R.; Karmakar, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3244–3251.
- (15) Johnson, B. R.; Kriven, W. M. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 1795–1805.
- (16) (a) Weber, R. J. K. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 847–859. (b) Winborne, D. A.; Nordine, P. C.; Rosner, D. E.; Marley, N. F. *Metall. Mater. Trans. B* **1976**, *7*, 711–713. (c) Weber, R. J. K.; Tangeman, A. J.; Key, S. T.; Hiera, J. K.; Paradis, P.; Ishikawa, T.; Yu, J.; Yoda, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 3029–3030.
- (17) (a) Deschamps, M.; Fayon, F.; Hiet, J.; Ferru, G.; Derieppe, M.; Pellerin, N.; Massiot, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1298–1303. (b) Hu, B.; Trébosc, J.; Amoureux, J. P. *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 112–122.
- (18) Rodriguez-Carvajal, J. *Phys. B: Phys. Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.
- (19) Hruby, A. *Czech. J. Phys., Sect. B* **1972**, *22*, 1187–1193.
- (20) (a) Nascimento, M. L. F.; Souza, L. A.; Ferreira, E. B.; Zanotto, E. D. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3296–3308. (b) Vassilev, V.; Tomova, K.; Parvanova, V. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 874–878. (c) Moesgaard, M.; YUE, Y. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 863–873.
- (21) (a) Pecharrmán, C.; Mata-Osoro, G.; Díaz, L. A.; Torrecillas, R.; Moya, J. S. *Opt. Express* **2009**, *17*, 6899–6912. (b) Aman, Y.; Garnier, V.; Djurado, E. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 3363–3370.
- (22) Massiot, D.; Bessada, C.; Coutures, J. P.; Taulelle, F. *J. Magn. Reson.* **1990**, *90*, 231–242.
- (23) Hiet, J.; Deschamps, M.; Pellerin, N.; Fayon, F.; Massiot, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6935–6940.
- (24) (a) Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889–4893. (b) Engelhardt, G.; Nofz, M.; Forkel, K.; Wihsmann, F. G.; Magi, M.; Samoson, A.; Lippmaa, E. *Phys. Chem. Glasses* **1985**, *26*, 157–165.
- (25) Neuville, R., D.; Cormier, L.; Montouillout, V.; Florian, P.; Millot, F.; Rifflet, J.; Massiot, D. *Am. Mineral.* **2008**, *93*, 1721–1731.
- (26) Shannon, R., D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 752–753.

Highly Transparent BaAl_4O_7 Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass

Mathieu Allix,* Salaheddine Alahrache, Franck Fayon, Matthew Suchomel, Florence Porcher, Thierry Cardinal, and Guy Matzen

Transparent polycrystalline ceramics are an emerging class of photonic quality materials competing with single crystal technology for a diverse range of applications including high-energy lasers, scintillating devices, optical lenses, and transparent armour. Polycrystalline ceramics offer several advantages, particularly in the fabrication of complex shapes and large-scale industrial production, and enable greater and more homogeneous doping of optically active ions than is possible in single crystals. A limited number of either cubic or nanocrystalline transparent polycrystalline ceramics are known, but require complex and time-consuming synthetic approaches. Here, we show for the first time that fully dense transparent polycrystalline ceramics can be simply obtained by direct and complete crystallization from glass. This is demonstrated for the previously unreported composition, BaAl_4O_7 , which exhibits two orthorhombic polymorphs with micrometer grain size, both optically transparent in the visible range. This innovative synthetic route to transparent polycrystalline ceramics should facilitate the discovery of new, cost-effective chemical methods for transparent ceramic applications.

Conventional optically transparent single crystal materials are widely used in numerous photonic applications. However, these materials face several technological and economical challenges, including a restricted list of appropriate single crystal compounds, limitations on the type and level of chemical doping, and mechanical and manufacturing requirements for large and complex physical shapes. Many of these obstacles can be avoided through the use of ceramic materials, which afford a wider range

of accessible chemical compositions and dopants, improved mechanical properties, and more economical and flexible fabrication methods.^[1] Ceramics are traditionally opaque, but since the first practical demonstrations of synthetic ruby ($\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$)^[2] in the 1960s, considerable progress has been made in the development of transparent polycrystalline ceramic materials. Advances in ceramic processing have recently produced fully dense transparent polycrystalline ceramics with competitive optical properties.^[3] Commercially successful polycrystalline materials are currently used as gain media for ceramic lasers^[4] (e.g., Nd:YAG, Yb:Y₂O₃, Yb:Sc₂O₃ and Yb:Lu₂O₃), in transparent armour applications^[5] (e.g., MgAl₂O₄), and as optical lenses^[6] (e.g., Lu₃NbO₇ and ZrO₂). In these examples, cubic symmetry of the ceramic crystal structure is exploited to achieve highly transparent materials with limited birefringent light scattering at grain boundaries. Several materials exhibiting non-cubic symmetry have also been developed, such as synthetic α -Al₂O₃ sapphire and ruby,^[7] but high transparency in these cases requires careful control of microstructure on the nanometer-scale^[8] in accordance with the Rayleigh-Gans-Debye model of light scattering.^[9]

Despite these achievements, obstacles remain on the path forward to widespread deployment of transparent polycrystalline ceramics. Current solid-state synthetic approaches are time-consuming and expensive, requiring nanometer-sized raw materials and prolonged sintering times at high temperatures and pressures. Doping homogeneity is a challenge even with state-of-the-art methods, and residual pores (i.e., scattering sources) are difficult to avoid.^[10] In principle, an approach in which dense, chemically homogenous polycrystalline materials are obtained by direct crystallization from a glass would address many of these obstacles. There has been considerable work on transparent glass-ceramics, for example the lithium aluminosilicate systems, which now find commercial use in cookware applications.^[11] However, the optical properties in these examples are achieved only through a careful partial-crystallization of nanometer scale microstructure precipitates. As described by the Rayleigh-Ganz^[12] particle scattering theory, transparency is possible only if domain sizes are much smaller than the targeted wavelength and if the differences in the refractive index between the crystalline precipitates and glass matrix are minimized.^[13] Low crystal birefringence within the crystalline phase is also desirable and is a constraint which favours cubic symmetry systems with isotropic domain scattering. With the sole exception of a nanoscale, crystalline aluminate ceramic derived by high-pressure and high-temperature treatment of a glass precursor,^[14] to the best of our knowledge, there are no reports of fully dense polycrystalline optically transparent ceramics attained by a complete, direct bulk glass crystallization synthesis route.

Dr. M. Allix, Dr. S. Alahrache, Dr. F. Fayon, Dr. G. Matzen
CNRS, UPR3079 CEMHTI
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans cedex2, France
Université d'Orléans
Avenue du Parc Floral
BP 6749, 45067 Orléans cedex 2, France
E-mail: Mathieu.allix@cnrs-orleans.fr



Dr. T. Cardinal
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France

Dr. M. Suchomel
Argonne National Laboratory
Advanced Photon Source
Argonne, Illinois 60439, USA

Dr. F. Porcher, CEA Saclay
Laboratoire Léon Brillouin
F-91191 Gif Sur Yvette, France

DOI: 10.1002/adma.201202282

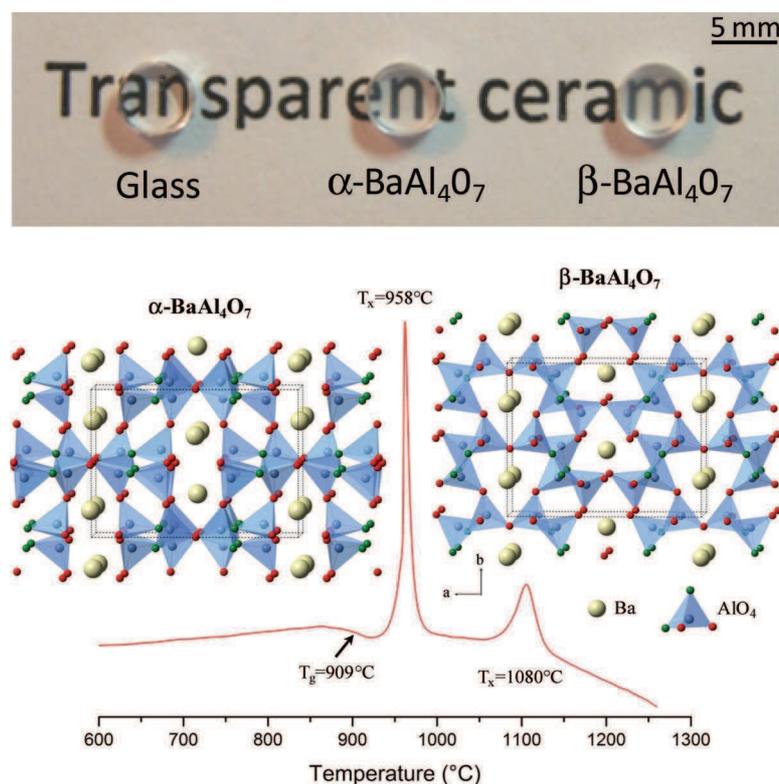


Figure 1. Top: dense ~1.5 mm thick disks of the BaAl₄O₇ parent glass sample, α -polymorph and β -polymorph transparent ceramics. Middle: crystal structures of the α - and β -BaAl₄O₇ polymorphs. The corner-sharing AlO₄ tetrahedra form channels occupied by barium. The two polymorph frameworks are not structurally related but both exhibit structural anisotropy. The tricluster oxygens appear in green. Bottom: Differential scanning calorimetry measurement of the BaAl₄O₇ glass showing the glass transition at 909(1) °C and a strong exothermic peak corresponding to crystallization of the α phase at 958(1) °C followed by a broader second exothermic peak corresponding to the α - to β -BaAl₄O₇ transition at 1080(1) °C.

In this communication we show for the first time that a fully dense, transparent polycrystalline ceramic with a micrometer size microstructure can, in fact, be directly obtained by full crystallization from a glassy precursor. This is demonstrated for a barium aluminate based composition that is transformed by a simple and conventional thermal annealing treatment into a highly transparent polycrystalline BaAl₄O₇ ceramic. Remarkably, by varying the annealing temperature, this previously unreported composition crystallizes into two distinct orthorhombic polymorphs, hereafter called α -BaAl₄O₇ and β -BaAl₄O₇, respectively, both of which exhibit exceptional transparency over visible light wavelengths (Figure 1).^[15] Similar alkaline earth aluminate ceramic compositions are of considerable technological interest for optical applications due to their impressive phosphorescent responses.^[16] More generally, the innovative synthetic route to transparent polycrystalline ceramics demonstrated here has wider implications for a diverse range of transparent ceramic applications.

Synthesis of the barium aluminate glass precursor employed an aerodynamic levitator system equipped with two CO₂ lasers allowing for the high temperature melt (2100 °C) and rapid quenching of 33.3BaO-66.7Al₂O₃ (molar nominal composition)

under contactless conditions (see Supporting Information, Figure S1).^[17] It is expected that scaled, commercial production of larger glass samples could be attained using a conventional induction or electric arc high-temperature melting industrial process. The absence of crystalline phases in our quenched glass samples was confirmed by laboratory powder X-ray diffraction (Supporting Information, Figure S2) and transmission electron microscopy (TEM). Differential scanning calorimetry (DSC) collected as a function of temperature clearly show the glass transition at 909(1) °C and a strong exothermic peak corresponding to crystallization of the α -phase at 958(1) °C followed by a broader second exothermic peak corresponding to the α - to β -BaAl₄O₇ transition at 1080(1) °C (Figure 1). Both the DSC cooling curves and in situ X-ray diffraction measurements confirm that the crystalline phase transition is non-reversible. BaAl₄O₇ was found to decompose from 1300 °C, implying that the BaAl₄O₇ phase cannot be synthesized via a classic solid-state reaction. TEM studies of the resulting materials reveal pore-free, fully dense polycrystalline microstructures with extremely thin grain boundaries (Figure 2). Large micrometer-scale grains are observed; with a slight increase in domain size on transition from the α - (0.5–2 μ m) to β -polymorphs (1–5 μ m). This demonstrates that dense α - or β -BaAl₄O₇ transparent ceramics with micrometer-scale polycrystalline microstructures may be selectively attained from the barium aluminate glass by a simple thermal annealing at 1000 °C for 2 h or at 1100 °C for 24 h, respectively.

Structural details of both BaAl₄O₇ polymorphs were elucidated by a combination of transmission electron microscopy and powder diffraction data from high-resolution synchrotron and neutron instruments. Reciprocal space reconstruction using electron diffraction data finds orthorhombic symmetry for both polymorphs with no systematic extinctions, implying primitive (P) lattices and $hk0: k = 2n$ and $h0k: h+k = 2n$ special existence conditions, suggesting $Pm2_1b$ (or $P2mb$ or $Pmmb$) and $Pm2_1n$ (or $P2_1mn$ or $Pmnn$) space groups for the α - and β -BaAl₄O₇ polymorphs, respectively. Electron diffraction also affirms that both crystalline BaAl₄O₇ phases are free from superstructure (extra reflections) and residual non-crystalline phases (diffuse streaks). Bragg peaks in the synchrotron powder diffraction data were successfully indexed using an orthorhombic cell with unit cell parameters: $a = 12.8821(4)$ Å, $b = 10.2357(3)$ Å and $c = 4.9075(2)$ Å for α -BaAl₄O₇, and $a = 12.7735(4)$ Å, $b = 9.1930(3)$ Å and $c = 5.5485(2)$ Å for β -BaAl₄O₇. For each possible space group, ab initio structure determination was performed against the synchrotron powder diffraction data using the Superflip^[18] program implemented in the Jana software package.^[19] This approach assisted in the identification of all cation and most oxygen positions for the two phases. Rietveld method refinements of the proposed structures against neutron powder diffraction data aided in the ascertainment of the final oxygen positions by an inspection of Fourier maps, and provided more

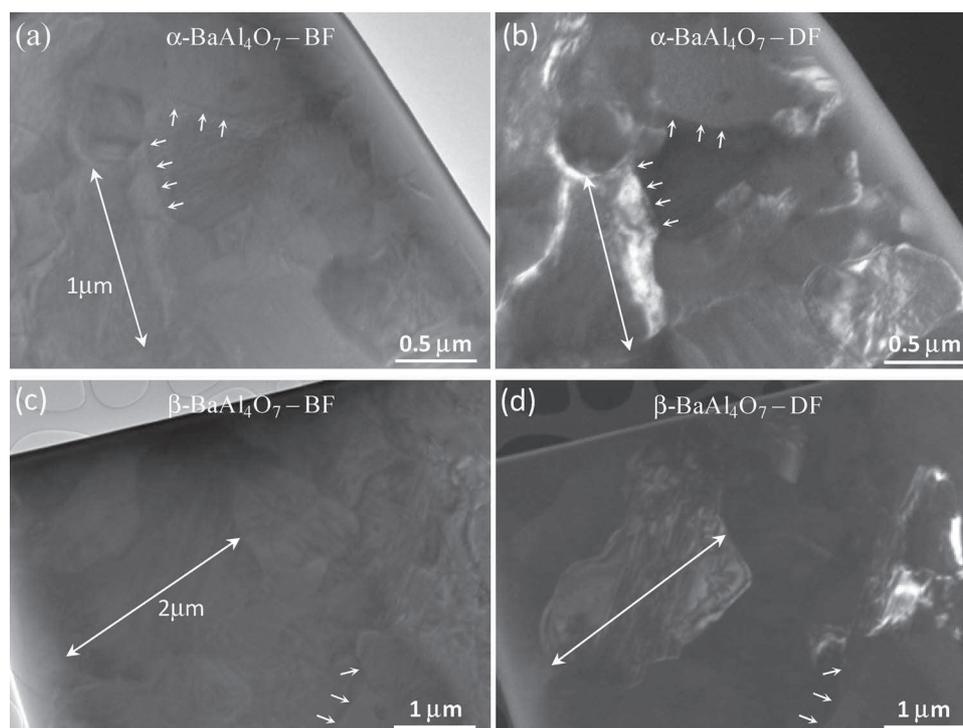


Figure 2. (a) and (c) Bright field transmission electron microscopy images for the α - and β -BaAl₄O₇ polymorphs showing high density, narrow grain boundaries (small arrows) and fine microstructures (~0.5–2 μ m and 1–5 μ m grain size for α and β , respectively). (b) and (d) Dark field patterns for the same areas showing more clearly the grain morphology in these TEM images of samples obtained using focused ion beam preparation.

reliable atomic thermal parameters for the clarified models. The best structural models, validated by their static matches with the diffraction data, were obtained with $Pm2_1b$ and $Pm2_1n$ space groups for the α - and β -phases, respectively. Full details of the final structural refinements are found in the Supporting Information (Figures S3 and S4, and Tables S1–4). The structures of the two BaAl₄O₇ polymorphs are presented in Figure 1. Both polymorphs exhibit full site occupancy on two $2a$ Ba sites, four $4b$ Al sites and eight (six $4b$ and two $2a$) O sites. Seven of the oxygen atoms form large polyhedra surrounding Ba cations, which in turn fill channels created by corner-sharing AlO₄ tetrahedra. The remaining oxygen anions are effectively shared by three AlO₄ tetrahedra in an unusual tri-coordinated environment previously observed for select calcium and strontium aluminates.^[20] Interestingly, the fraction of tri-coordinated oxygen anions in BaAl₄O₇ is higher in the β polymorph (28.6% of all anions) than in the α (21.4%).

The exceptional transparency displayed by both crystalline BaAl₄O₇ polymorphs is even more remarkably given their large micrometer-scale grain size and anisotropic crystal structures. Experimentally measured, average refractive index values (n) for the polished BaAl₄O₇ glass and polycrystalline samples are nearly constant at $\lambda = 514.5$ nm; with $n = 1.656(1)$, $1.672(1)$, and $1.658(1)$ respectively, for the glass, α -, and β -phase samples. This equates to an 88% maximum theoretical transmittance value for the three materials (the 12% theoretical loss is a consequence of Fresnel multi-reflection loss on the sample surfaces). These theoretical values were compared with experimentally

measured transmission spectra using a commercial spectrophotometer, measured on 1.5 mm thick polished samples over the $\lambda = 280$ – 3000 nm range (Figure 3a). Increased absorption in all three samples below 300 nm corresponds to the optical band gap absorption of the barium aluminate compounds, whereas an increase above 2700 nm is attributed to absorption by hydroxyl groups. Transparency in the glass sample is found to match the theoretical value over the entire visible and the near-IR range (between 300–2700 nm), affirmation of an absence of scattering centres within the quenched sample. For the sintered polycrystalline ceramics, the α -BaAl₄O₇ polymorph displays outstanding transparency over a wide range of wavelengths from the IR well into the visible range, with a measured transmission value of 59.2% at 633 nm. Compared with other reported polycrystalline transparent ceramics, the β -BaAl₄O₇ polymorph shows a respectable 39.5% transmission value at 633 nm. In both ceramic samples, the scattering loss clearly depends on the wavelength and increases from the IR into the UV range.

As noted earlier, there is technological interest in similar alkaline earth aluminates for their prominent luminescent properties.^[16] This property is also confirmed for the BaAl₄O₇ ceramics reported in this work. Luminescence properties have been measured on the β -polymorph sample cation doped with 0.5% Eu²⁺. Figure 3b shows the emission spectrum, appearing in the 420–500 nm range (excitation wavelength of 365 nm) corresponding to the $4f^{65d} \rightarrow 4f^7$ transition, characteristic of Eu²⁺ ions. Both of the transparent BaAl₄O₇ polycrystalline ceramic

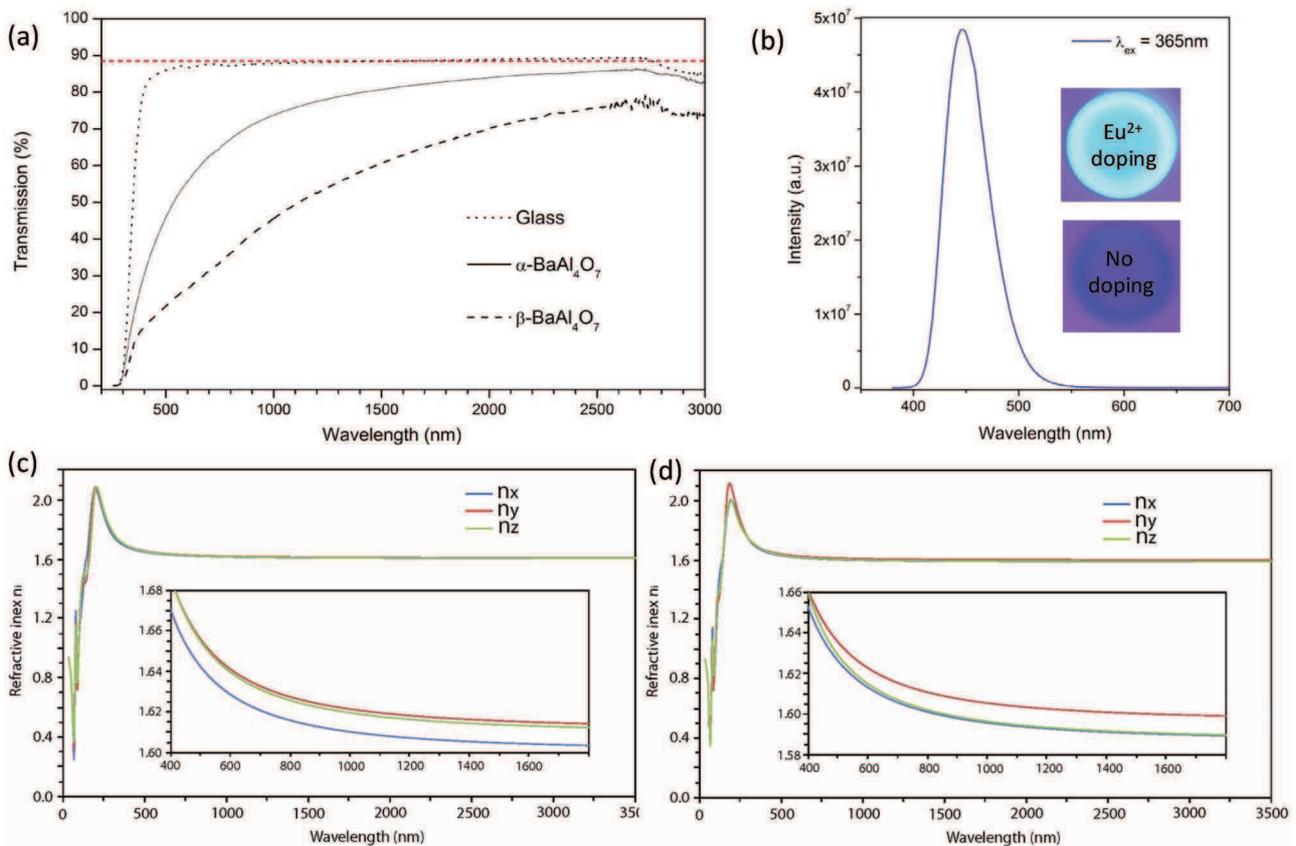


Figure 3. (a) Transmission spectrum of the BaAl₄O₇ glass (dot), α- (solid) and β- (dash) ceramic polymorphs obtained from a 1.5 mm thick sample. The dotted red line corresponds to the theoretical maximum transmission calculated as 88% for an average refractive index of 1.66 (determined at λ = 514.5 nm). (b) UV-excited fluorescence spectra recorded on a 0.5% Eu²⁺-doped β-BaAl₄O₇ sample. A picture of the luminescent sample is embedded. (c and d) DFT-calculated refractive index spectra for (100), (010), and (001) polarizations. Representation of *n_x*, *n_y* and *n_z* as a function of the wavelength for the α- (c) and β- (d) BaAl₄O₇ polymorphs. Despite structural anisotropy, the refractive index components for each polymorph exhibit low birefringence.

polymorphs presented in this work accept a variety of different active doping agents for specific targeted applications. We note that the incorporation of Ce³⁺ ions has also been successfully demonstrated for BaAl₄O₇.

All previous reports of transparency in anisotropic (non-cubic) polycrystalline ceramics have required specific synthesis approaches to achieve nanometer-size domains.^[7–9] To better understand the surprisingly high transparency shown by these new anisotropic BaAl₄O₇ polymorphs with micrometer-scale microstructure, we have performed density functional theory (DFT) calculations of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ from the periodic structures of the two polymorphs. The refractive indexes were then deduced from the real and imaginary parts of $\epsilon(\omega)$. The calculated average refractive indexes at λ = 514.5 nm are 1.649 and 1.623 for the α- and β-phases, respectively. This is in good agreement with the measured values (2% lower). The main interest here lies in the birefringence determination. As shown in Figure 3c and d, the refractive index spectra of the two polymorphs calculated for the (100), (010), and (001) polarizations are very close over a wide wavelength range, leading to a weak calculated birefringence; over the 400–4000 nm range, the birefringence decreases from 0.014 to 0.010 for the α-phase

and stays constant at 0.009 for the β-phase. High transparency is thus a consequence of the rather small birefringence between the different polarization directions. We speculate that the grain size variation observed by microscopy in the α- and β-phases (Figure 2) is the origin of the transparency difference between polymorphs. These birefringence results for the polycrystalline BaAl₄O₇ ceramics suggest that, contrary to previous assumptions, structural and optical isotropy is not a prerequisite to achieve macroscopic transparency in micrometer-scale grain ceramics. Therefore, the combination of weak birefringence, high density (absence of pores) and very thin grain boundaries allows the fabrication of transparent ceramics with micrometer grain scale.

In conclusion, the discovery of two new transparent BaAl₄O₇ orthorhombic polymorph ceramic materials demonstrates a remarkable route to synthesize micrometer scale grain transparent polycrystalline ceramics directly from a glassy phase. Furthermore, it is shown that cubic symmetry phases are not a requirement for transparency. Both BaAl₄O₇ structures are orthorhombic, but combine weak birefringence and thin grain boundaries to achieve macroscopic transparency. It is anticipated that the economical and innovative preparation method

presented here, namely, full crystallization from glass giving rise to polycrystalline ceramics with high density and thin grain boundaries, can be broadly applied to other compounds exhibiting weak birefringence to drive the development of new classes of technologically relevant transparent ceramics.

Experimental Section

Transparent Ceramic Synthesis: Starting precursor materials of BaCO₃ (Alfa Aesar, >99.8% purity) and Al₂O₃ (Alfa Aesar, >99.997% purity) were weighed, mixed in a 1:2 molar ratio, and pressed into pellets. The glasses were first synthesized using an aerodynamic levitator with a conical nozzle (see Supporting Information, Figure S1) equipped with two CO₂ lasers.^[17] A single glass bead was obtained by melting a ~0.1 g mixed precursor pellet at 2100 °C followed by rapid quenching, realized by turning off the laser heating. The glassy beads were then crystallized into transparent ceramics by simple annealing in an open-air atmosphere tubular furnace. Appropriate crystallization temperatures were determined from differential scanning calorimetry measurements performed on a Setaram MULTI HTC 1600 instrument. The glass transition, crystallization and phase transition temperatures were determined from a 50 mg powder sample, using argon as a purging gas and a platinum crucible, with a heating rate of 10 K/min.

BaAl₄O₇ Structural Determination: Structure determination of both BaAl₄O₇ polymorphs was performed using a combination of transmission electron microscopy (TEM), synchrotron and neutron diffraction data measurements. Electron diffraction data were collected on a Philips CM20 transmission electron microscope fitted with an Oxford EDS analyzer. The sample was first crushed in ethanol, and a drop of the solution with the small crystallites in suspension was deposited onto a carbon-coated copper grid. For the microstructure observations, a 10 μm × 15 μm TEM specimen was prepared using a Focused Ion Beam sample preparation system. High-intensity and high-resolution synchrotron powder diffraction data were recorded on a 11-BM diffractometer at the Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, US. Data were collected on a spinning sample (60 Hz) over the 0.5–55° 2θ range with a 0.001° step size at room temperature using a wavelength of λ = 0.413555 Å. Neutron powder diffraction data were measured on a 3T2 diffractometer (Laboratoire Léon Brillouin, France) for 22 h on approximately 1 g of sample. Data were collected over the 4.5–121° (2θ range) with a 0.05° step size at room temperature.

Optical Characterization: The average refractive index of the BaAl₄O₇ glass and polycrystalline polymorphs were determined based on the critical angle measurement from an Ar laser beam (514.5 nm) radiation deviation through a in-house setup composed of a reference biprism and the material to be measured. The transmission measurements were collected over the range 250 to 3000 nm using a double beam commercial spectrophotometer (Cary 5000) equipped with a Photomultiplier and a PbS photocell for visible and infrared detection, respectively. An aperture of 1 mm was used for the reference and detection arm in accordance to the sample diameter. The transmittance measurement was confirmed using a collimated HeNe laser emitting at 632.8 nm and a powermeter placed at a distance of 15 cm from the sample. Luminescence properties were measured using a Horiba Jobin Yvon FL3 fluorimeter equipped with a xenon lamp, double monochromators and a Hamamatsu photomultiplier tube (model: R955P).

DFT Calculations: DFT calculations of the dielectric function ε(ω) were performed with the CASTEP^[21] code using periodic boundary conditions. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional was used for the exchange-correlation kernel.^[22] The core-valence interactions were described by ultrasoft pseudopotentials (USPP)^[23] generated using the on-the-fly generator (OTF-USPP) included in CASTEP. An energy cut-off of 600 eV was used for the plane wave basis set expansion corresponding to a convergence of 0.5 eV for the total energy. For the self-consistent field calculation, the Brillouin zone was sampled with a Monkhorst-Pack grid spacing of 0.04 Å⁻¹ (corresponding to a k-point mesh of 2 × 2 × 5 and

2 × 3 × 5 for the α- and β-phases), and for the calculation of the dielectric function, a Monkhorst-Pack grid spacing of 0.03 Å⁻¹ (corresponding to a k-point mesh of 3 × 4 × 6 for the α- and β-phases) was used. The imaginary part of the dielectric function ε₂(ω) was computed without the scissor-operator approximation and the real part, ε₁(ω), was obtained from a Kramers–Kronig transformation of ε₂(ω).^[24] The refractive index was determined from the following relationship:

$$n = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

[Further details of the crystal structure investigation(s) may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), on quoting the depository numbers CSD- 424775 and -424777.]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the ANR for its financial support of the project CrystOG ANR-12-JS08-0002-01. Use of the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences. DFT computations have been performed at the “Centre de Calcul Scientifique en Région Centre” facility (CCRS–Orléans, France) under the CASCIMODOT program. The authors thank the CRMD laboratory (Orléans, France) for access to the TEM.

Received: June 6, 2012
Published online: August 17, 2012

- [1] R. Won, *Nat. Photon.* **2008**, *2*, 216–217.
- [2] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493–494.
- [3] A. Ikesue, Y. L. Aung, *Nat. Photon.* **2008**, *2*, 721–727.
- [4] a) C. Greskovi, J. P. Chernoch, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4599–4606; b) A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *78*, 1033–1040; c) J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* **2000**, *71*, 469–473.
- [5] A. Bruch, General Electric, Transparent Magnesia-Alumina Spinel and Method, *U.S. Patent 3516839* (1970).
- [6] a) L. Q. An, A. Ito, T. Goto, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 3167–3169; b) Y. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue, *J. Euro. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 283–291.
- [7] A. Krell, P. Blank, H. W. Ma, T. Hutzler, M. P. B. van Bruggen, R. Apetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *86*, 12–18.
- [8] I. W. Chen, X. H. Wang, *Nature* **2000**, *404*, 168–171.
- [9] R. Apetz, M. P. B. van Bruggen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *86*, 480–486.
- [10] G. L. Messing, A. J. Stevenson, *Science* **2008**, *322*, 383–384.
- [11] a) G. H. Beall, D. A. Duke, *J. Mater. Sci.* **1969**, *4*, 340–352; b) G. H. Beall, L. R. Pinckney, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *82*, 5–16.
- [12] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley and Sons, New York, **1957**.
- [13] a) P. A. Tick, N. F. Borrelli, I. M. Reaney, *Opt. Mater.* **2000**, *15*, 81–91; b) S. Hendy, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1171–1173.
- [14] A. Rosenflanz, M. Frey, B. Endres, T. Anderson, E. Richards, C. Schardt, *Nature* **2004**, *430*, 761–764.
- [15] S. Alahrache, M. Allix, G. Matzen, F. Millot, M. Licheron, T. Cardinal, A. Garcia, *French patent application (deposited application number 1161025 - December 2011)*.

- [16] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2670–2673.
- [17] a) J. K. R. Weber, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2010**, *1*, 248–256;
b) D. Winborne, P. Nordine, D. Rosner, N. Marley, *Metal. Mater. Trans. B* **1976**, *7*, 711–713.
- [18] G. Oszlanyi, A. Suto, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 134–141.
- [19] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006 Software. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [20] J. F. Stebbins, J. V. Oglesby, S. Kroeker, *Am. Miner.* **2001**, *86*, 1307–1311.
- [21] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. - Condens. Mat.* **2002**, *14*, 2717–2744.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [23] J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*.
- [24] V. Milman, K. Refson, S. J. Clark, C. J. Pickard, J. R. Yates, S. P. Gao, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, A. Perlov, M. D. Segall, *J. Mol. Struct.-Theochem.* **2010**, *954*, 22–35.

Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale

Cette thèse porte sur l'étude du processus de cristallisation de verres et l'élaboration de vitrocéramiques transparentes dans le visible. Ce travail a permis d'élaborer plusieurs vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes, ce qui constitue un résultat exceptionnel pour ce type de matériaux qui perd habituellement la transparence lors de la cristallisation. Ces matériaux originaux et novateurs ont fait l'objet d'un brevet sur des "Céramiques transparentes" (dépôt en France N° 1161025 et extension internationale PCT N° EP2012/074171) et de plusieurs articles (cf. page 162).

Plusieurs verres dans les systèmes oxydes de terres rares-oxydes d'alcalino-terreux- Al_2O_3 - SiO_2 ont été élaborés au moyen d'un lévitateur aérodynamique couplé à un chauffage par laser puis étudiés.

Une recherche de la composition optimale du verre d'aluminosilicate d'yttrium parent qui permettrait d'avoir un maximum de cristaux de YAG sans formation d'impuretés lors de la cristallisation a été menée. L'étude de la cristallisation du YAG à partir des verres d'aluminosilicates d'yttrium choisis, réalisée principalement par RMN et diffraction des rayons X, a montré que les ions de silicium initialement présents dans la matrice vitreuse se trouvent incorporés dans les cristaux de YAG formés, en substitution des ions d'aluminium des sites tétraédriques. Les conséquences structurales de cette incorporation dans le YAG ont été étudiées. En particulier, la réduction de la maille cubique du YAG et des liaisons des sites tétraédriques a été mise en évidence par DRX et affinement Rietveld. Par RMN, la présence d'aluminium en coordinence IV, V et VI a été détectée dans le verre parent. Pour ce système, il est remarquable que la cristallisation du verre d'aluminate d'yttrium puisse avoir lieu au-dessous de sa température de transition vitreuse. Ce phénomène rarement rapporté pourrait être expliqué par la tendance élevée du verre à cristalliser et par la capacité de Si^{4+} à s'incorporer dans les cristaux de YAG comme cette étude le démontre. L'avancement de la cristallisation par recuit du verre au-dessous de T_g a été suivi ainsi que l'absorbance et la diffusion de l'irradiation IR par les vitrocéramiques en se basant sur le modèle de Rayleigh-Guns-Debye. Cette étude a révélé l'influence de la différence de l'indice de réfraction entre le verre et les cristaux sur la diffusion de la lumière. Les images MET et MEB de ces vitrocéramiques montrent des cristaux de YAG de tailles comprises entre 500 nm et 1300 nm.

La cristallisation d'une autre famille de verres de terres rares a été étudiée. Il s'agit de verres d'aluminate de lanthane et de borate de lanthane. Dans les deux cas, une cristallisation démarrant à partir de la surface a été observée et étudiée. La cristallisation des phases LaAlO_3 et LaBO_3 dans ces verres a été suivie par DRX (Haute Température). L'ajout de SiO_2 à la composition La_2O_3 - Al_2O_3 a été nécessaire pour élaborer un verre avec un four classique.

Une étude de cristallisation poussée a été également menée sur de nouveaux verres d'aluminates d'alcalinoterreux. Cette étude a compris une caractérisation des vitrocéramiques formées ainsi que la résolution de la structure de deux nouveaux polymorphes de BaAl_4O_7 formés par cristallisation des verres en se servant de la diffraction électronique, neutronique et synchrotron. Une étude par RMN de l'évolution de l'environnement de l'oxygène durant le recuit a été réalisée et a permis de mettre en évidence la présence des entités d'oxygène tri-coordinées dans les verres d'aluminate de baryum.

Ce travail nous a finalement permis d'élaborer plusieurs vitrocéramiques complètement cristallisées et transparentes, ce qui constitue un résultat exceptionnel. La luminescence de ces vitrocéramiques a été caractérisée et les raisons de leur transparence sont discutées à la lumière de leurs microstructures.

Mots clés : verres d'aluminosilicates, vitrocéramiques, cristallisation, études structurales, DRX, RMN, MEB, transparence, luminescence.
--

Transparent aluminate glass-ceramics :
Crystallization mechanisms and structural study

This thesis concerns the crystallization and the structural study of different aluminosilicate glasses. This study has led to several completely crystallized and transparent glass-ceramics, which is an original result for this type of material that usually loses transparency during crystallization. These innovative materials were the subject of a patent entitled "Transparent ceramics" (French deposit number: N° 1161025 and international extension number : PCT N° EP2012/074171) and different articles (cf. page 162).

Numerous glasses in the systems rare earth oxides, alkaline earth oxides- Al_2O_3 - SiO_2 were prepared by an aerodynamic levitator coupled to a laser heating system and studied.

The study of the YAG crystallization from the yttrium aluminosilicate glasses was achieved mainly by double-resonance $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ NMR spectroscopy and by (lab and synchrotron) X-ray diffraction. This study showed that the silicon ions that are initially present in the glassy matrix are incorporated during crystallization in the formed YAG crystals on the 4-fold coordination Al site. The structural consequences of this incorporation were studied. In particular, the reduction of the YAG cubic lattice and the bonds of the tetrahedral sites have been evidenced. Upon post synthesis annealing, the glass was observed to exhibit crystallization below the glass transition temperature. This unusual behaviour was examined using XRD and infrared spectroscopy to follow crystallinity and optical absorbance as a function of annealing treatment. This rarely reported phenomenon could be explained by the high tendency of our glass to crystallize compared to glasses elaborated by classical furnaces and by the ability of Si^{4+} to be accommodated into the YAG crystal structure as we have demonstrated. This study also revealed the influence of the refractive index difference between the glass and the crystals on the scattering of light. TEM and SEM images show that the YAG crystals sizes range between 500 nm and 1300 nm.

Furthermore, the crystallization of a family of lanthanum aluminate and lanthanum borate glasses was studied. In both cases, the crystallization started from the surface. The formation of LaAlO_3 LaBO_3 phases in these glasses was followed by XRD (High Temperature). The addition of SiO_2 to the Al_2O_3 - La_2O_3 composition was found necessary for the vitrification with a conventional oven.

Finally, a crystallization study was also conducted on new alkaline-earth aluminate glasses. This study included a characterization of the parent glasses with the formed glass-ceramics and the structure resolution of two new polymorphs of BaAl_4O_7 formed by crystallization, using electron neutron and synchrotron diffraction. An NMR study of the environment evolution of the oxygen during annealing was performed. This allowed to evidence the presence of tri-coordinated oxygen entities in the parent glasses. This work has finally allowed us to develop fully crystallized and transparent glass-ceramics, which is an exceptional result. The luminescence of these glass-ceramics was characterized and the reasons for their transparency were discussed in light of their microstructures.

Keywords : aluminosilicate glasses, glass-ceramics, crystallization, structural study, XRD, NMR, SEM, transparency, luminescence.

Laboratoire CEMHTI-Site Haute température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071, Orléans