

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire CEMHTI – CNRS UPR3079

THÈSE présentée par :
Charlotte MONTEIRO

Soutenance le : **17 décembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

**Obtention de nouvelles céramiques
polycristallines transparentes à propriétés
optiques par cristallisation complète et
orientée du verre**

THÈSE dirigée par :
Mathieu ALLIX

Directeur de Recherche, CEMHTI, Orléans

RAPPORTEURS :
Gaëlle DELAIZIR
Denis PELLOQUIN

Maître de Conférence, IRCER, Limoges
Directeur de Recherche, CRISMAT, Caen

JURY :

Bruno VIANA
Fabrice GASLAIN
Gaëlle DELAIZIR
Denis PELLOQUIN
Cécile GENEVOIS
Mathieu ALLIX

Directeur de Recherche, IRCP, Paris, Président du jury
Ingénieur de Recherche, Centre des Matériaux, Evry
Maître de Conférence, IRCER, Limoges
Directeur de Recherche, CRISMAT, Caen
Ingénieure de Recherche, CEMHTI, Orléans
Directeur de Recherche, CEMHTI, Orléans

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR 3079), basé à Orléans. Je souhaite ici remercier toutes les personnes m'ayant accompagnée et soutenue au cours de ces trois années.

Merci tout d'abord aux membres du jury, en particulier de s'être déplacés pour ma soutenance de thèse en cette période de grève : Madame Gaëlle Delaizir et Monsieur Denis Pelloquin, rapporteurs de ce travail, ainsi que Messieurs Bruno Viana, président du jury, et Fabrice Gaslain, examinateurs.

Je souhaite remercier Madame Catherine Bessada, directrice du laboratoire CEMHTI, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je souhaite également la remercier chaleureusement pour les grandes qualités humaines dont elle a fait preuve à mon égard, en particulier son écoute ainsi que son soutien vis-à-vis de ma candidature pour le poste d'Ingénieure de Recherche que j'occupe actuellement. Je souhaite aussi remercier Monsieur Franck Fayon, directeur adjoint du CEMHTI, pour ses conseils avisés mais aussi pour nos conversations animées, quel que soit le sujet abordé.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Messieurs Guy Matzen et Mathieu Allix, pour m'avoir choisie en vue de réaliser ce travail. Mathieu, je te remercie de m'avoir transmis (en partie !) tes impressionnantes connaissances en cristallographie et techniques de diffraction sur poudres. Ces trois ans ont été extrêmement riches en apprentissage, et c'est pour beaucoup grâce à toi. Merci aussi de m'avoir laissée libre de gérer mon temps comme je l'entendais et en particulier de m'avoir permis de faire des heures d'enseignement, qui comptaient tellement à mes yeux.

Je souhaite également remercier Madame Cécile Genevois pour ses superbes clichés obtenus par microscopie électronique en transmission, venant compléter les autres résultats de cette thèse. Merci Cécile pour ta rigueur de tout instant, qui a fini par déteindre sur mon travail. Tu as été d'une aide précieuse, de par tes conseils et remarques mais aussi ton soutien au quotidien. J'espère avoir l'occasion de travailler de nouveau avec toi dans le futur.

Merci aussi au reste de l'équipe « (Vitro-) céramiques transparentes et structures » :

- Madame Sandra Ory, pour les mesures d'analyses thermiques, mais aussi pour tous nos fous-rires, sa bonne humeur (si si !) et nos discussions poussées sur le sport qui me manquent déjà,
- Monsieur Emmanuel Véron, pour m'avoir enseigné les rudiments pratiques de la diffraction des rayons X et des affinements,
- Monsieur Michael Pitcher, qui s'est beaucoup impliqué dans mon travail malgré son arrivée récente dans notre équipe,
- Madame Marina Licheron, pour ses nombreux conseils mais aussi pour m'avoir confié des heures de travaux pratiques à l'IUT de Chimie d'Orléans.

J'adresse des remerciements particuliers à Messieurs Bruno Viana et Victor Castaing, de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, pour nos échanges fructueux concernant la luminescence persistante.

Un énorme merci à Abel Danezan pour sa forte contribution expérimentale. Merci aussi à nos stagiaires, Cécile Dufour et Floriane Vayer, d'avoir mis la main à la pâte lorsque j'en ai eu besoin.

Je souhaite aussi remercier mes «camarades» doctorants et post-doctorants, notamment pour nos pause-café, sorties, repas et soirées. Merci aux anciens : Pierre-Alexandre, Kelly, Antoine, Alexey, Charles Emmanuel (et Marine !), Joris (et Morgane !), Marie, Martin, Assia, William, Babacar, Ghenima, Mouna et Jintai. Merci aussi à ceux qui sont encore là : Maria, Weiwei, Maxime, Laura... Mention spéciale à César pour ses (nombreux) conseils concernant la RMN... Merci aussi à Benjamin, ex-étudiant devenu grand !

Mes remerciements tous particuliers au groupe des filles, Vânia, Marianna, Ludivine et Marion. Merci pour tous vos encouragements, nos soirées « karaoké » arrosées de tequila (merci beaucoup Marianna pour cette découverte, ma vie ne sera plus jamais la même !), mais aussi cocktails variés (brillante idée d'avoir offert ce kit à Vânia !), gâteaux (Ludivine, je pense encore à tes muffins !) et soupes (bon, il faut bien se nourrir... Merci quand même

Marion !). Merci pour tous les trajets en voiture, les repas, voir même la vaisselle ! Vous avez été incroyables, merci d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

Merci enfin à mes parents pour leur soutien sans faille, quoi que je décide d'entreprendre et ce depuis des années. Vous m'avez laissée libre de choisir ma voie, sans jamais chercher à m'influencer. Vous avez aussi toujours été là pour m'aider à gérer tous ces déménagements de dernière minute, quelle que soit la destination. Merci pour votre confiance en moi, depuis le début de mes études, lorsque la mienne me faisait défaut. Merci à Louise qui, même sans en comprendre les tenants et aboutissants, a supporté mes choix.

*Nous étions quatre, et ne sommes plus que trois.
Mais qu'importe ; où que j'aille, il y aura toujours une part de toi en moi.*

Trois années de thèse, ce sont aussi trois années de vie. La mienne a été marquée par la perte de ma petite sœur, Louise, survenue au mois de février 2019. Je souhaite adresser ma plus sincère reconnaissance à toutes les personnes m'ayant soutenue avant et après son décès. L'aboutissement de ce travail a été une épreuve que je n'aurais pu franchir seule. Merci à vous.

Sommaire

Introduction.....	17
Références.....	21
Chapitre 1 : Contexte et objectifs.....	23
A. Verre et cristallisation	25
B. Transparence des céramiques d'oxydes	28
C. Céramiques polycristallines transparentes : enjeux	29
D. Céramiques polycristallines transparentes : synthèse par cristallisation complète du verre ..	31
1. Historique et principe.....	31
2. Premières céramiques transparentes à partir d'un verre massif : BaAl_4O_7	31
3. Maîtrise de la transparence des céramiques synthétisées	32
E. Photoluminescence et luminescence persistante.....	35
1. Rappels théoriques.....	35
2. Photoluminescence	36
3. Luminescence persistante : mécanisme possible	36
F. Enjeux et objectifs du travail de thèse	38
Références.....	39
Chapitre 2 : Outils d'élaboration et de caractérisation.....	43
A. Elaboration	45
1. En four de trempe ($T \leq 1750\text{ °C}$).....	45
2. Par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2	45
B. Etude de la cristallisation	47
1. Calorimétrie différentielle à balayage.....	47
2. Diffraction des rayons X sur poudre <i>in situ</i> en température.....	48
C. Traitements thermiques de cristallisation	48
D. Techniques de diffraction.....	49
1. Rayons X de laboratoire	49
2. Rayonnement synchrotron.....	49
3. Electrons.....	50
E. Détermination structurale.....	50
1. Méthode de Le Bail.....	51
2. Charge Flipping.....	51
3. Méthode de Rietveld	51
4. Facteurs de reliabilité	52

F. Analyses microstructurales	52
1. Microscopie électronique à balayage	52
2. Microscopie électronique en transmission	53
G. Caractérisations optiques.....	55
1. Transmittance.....	55
2. Photoluminescence	55
3. Luminescence persistante	56
Références.....	58
Chapitre 3 : Propriétés de luminescence persistante de la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$	59
A. Etude structurale de la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée.....	62
1. Limites d'élaboration.....	62
2. Cristallisation directe à partir du liquide fondu ($0 \leq x < 0,1$)	64
3. Cristallisation à partir du verre ($0,1 \leq x \leq 0,5$)	67
B. Synthèse de céramiques transparentes	69
C. Etude des propriétés de luminescence persistante	70
1. Variation de la couleur émise.....	70
2. Excitation par de la lumière visible.....	72
3. Amélioration du temps de rémanence	73
D. Conclusion	74
Références.....	75
Chapitre 4 : Structure et propriétés optiques de nouvelles céramiques transparentes dans le pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	77
A. Elaboration et domaines de cristallisation.....	80
B. Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$	83
1. Cristallisation et étude structurale de la composition $X = 1$ ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).....	83
2. Compositions dérivées de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $0,6 \leq X \leq 0,9$ ($\text{Ba}_{1,25}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8 - \text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$)	84
3. Evolution structurale	89
4. Observation de la structure à l'échelle atomique	91
C. Composition limite $X = 0,5$ ($\text{Ba}_{2/3}\text{Al}_{4/3}\text{Si}_{2/3}\text{O}_4$).....	93
D. Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$	94
1. Cristallisation du liquide : $0 < X \leq 0,2$ ($\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$)	94
2. Cristallisation du verre : $0,2 \leq X \leq 0,4$ ($\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4 - \text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$)	96
3. Evolution structurale et limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$	103
E. Evolution globale.....	107

F. Céramiques transparentes $X = 0,25$ et $X = 0,3$ ($Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$, $y = 0,4$ et $0,46$).....	108
G. Céramiques transparentes biphasiques $X = 0,35$ et $X = 0,4$ ($Ba_{0,75}Al_{1,5}Si_{0,5}O_4$ et $Ba_{0,7}Al_{1,4}Si_{0,6}O_4$) 111	
H. Propriétés de luminescence persistante de la solution-solide $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$	114
I. Vers de nouvelles céramiques transparentes de grande taille ?	117
J. Conclusion	118
Références.....	120
Chapitre 5 : Synthèse de vitrocéramiques transparentes de grande taille appartenant au pseudo-	
binaire $CaAl_2O_4$ - $CaAl_2Si_2O_8$	123
A. Etude générale du pseudo-binaire $CaAl_2O_4$ - $CaAl_2Si_2O_8$	128
1. Vitrification et cristallisation	128
2. Sélection de domaines d'intérêt	130
B. Etude de la composition $Ca_{1,1}Al_{2,2}Si_{1,8}O_8$ ($X = 0,8$)	134
1. Mécanisme de cristallisation	134
2. Cristallisation de verres massifs dopés.....	137
3. Observation de la microstructure d'une céramique dopée	142
4. Propriétés optiques	144
5. Etude de la phase pseudo-hexagonale.....	147
C. Conclusion	151
Références.....	152
Conclusion et perspectives.....	155

Introduction

Les matériaux possédant des propriétés de luminescence persistante peuvent être décrits comme étant des « batteries optiques », capables de se charger lorsqu'ils sont soumis à une source excitatrice et de se décharger en émettant un rayonnement lumineux. Les premiers écrits mentionnant la luminescence persistante datent du X^{ème} siècle, en Chine, où un tableau apparaissait différent selon qu'il était vu de jour ou de nuit grâce à une peinture constituée de poudre de coquillage et de roche volcanique. Il fallut ensuite attendre le début du XVII^{ème} siècle pour que les recherches sur la luminescence persistante débutent réellement. La légende raconte que V. Casciarolo, un alchimiste italien, trouva un jour une pierre qu'il chauffa dans le but de la transformer en or. A la place du matériau espéré, il obtint une pierre brillante d'un éclat rouge dans l'obscurité, appelée aujourd'hui « Pierre de Bologne » [1]. On sait aujourd'hui que la pierre initiale était composée de BaSO_4 , devenu BaS après chauffage. En 1995, la société japonaise Nemoto publia la découverte du composé monoclinique $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ qui est aujourd'hui encore considéré comme le matériau luminophore le plus performant [2], [3]. De nos jours, les domaines d'applications de ce matériau sont très variés. On peut citer ceux de la décoration, de la joaillerie, de la cosmétique, de la signalétique, ou bien encore celui de l'imagerie bio-médicale lorsqu'il est de taille nanométrique [4]–[6]. Un des enjeux majeurs pour le développement des matériaux à luminescence persistante consiste en l'obtention de matériaux entièrement cristallisés, homogènes et relativement transparents, ce qui permettrait une émission du volume et donc accentuée. Ce phénomène est appelé « volume effect » [7]. Actuellement, la synthèse de ces matériaux conduit généralement à l'obtention de poudres, pour lesquelles seule la surface est optiquement activée [8]. Si quelques matériaux transparents à luminescence persistante ont été reportés, ceux-ci sont principalement des poudres dispersées dans des matrices, organiques ou vitreuses [9], [10].

Un procédé innovant a récemment été développé au laboratoire CEMHTI d'Orléans, en vue d'obtenir des céramiques polycristallines et transparentes via une synthèse par cristallisation complète du verre massif [11]. Ce procédé est relativement aisé à mettre en œuvre, puisqu'il consiste à vitrifier une composition choisie, correspondant à une composition cristalline visée, puis à faire cristalliser entièrement le verre parent grâce à un unique traitement

thermique. Ce procédé a permis l'obtention de nouvelles phases cristallines, comme par exemple les différents polymorphes de la phase BaAl_4O_7 lors de la thèse de S. Alahraché en 2011 [12], [13], la solution-solide $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ au cours de la thèse de K. Al Saghir en 2013 [14], [15], la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ lors du post-doctorat d'A. Fernandez-Carrion en 2016 [16] ainsi que de nouvelles ménilites stœchiométriques, $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_7$, et non-stœchiométriques, $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_{1+x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, à base de terres rares dans le cadre de la thèse de M. Boyer en 2016 [17]–[19]. Ce procédé semble donc prometteur dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux transparents présentant de la luminescence persistante. Pour vitrifier ces différentes compositions, le CEMHTI dispose d'une méthode d'élaboration originale : la lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 . Ce procédé permet d'atteindre des températures avoisinant 3000 °C ainsi que des vitesses de refroidissement de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par seconde lors de la coupure du chauffage laser. L'inconvénient de cette technique, par rapport à une élaboration en four commercial, réside dans la taille et la forme des échantillons vitreux synthétisés, c'est-à-dire des billes dont le diamètre est limité à quelques millimètres.

Ce manuscrit comporte les résultats de trois années de travaux de thèse, qui s'est déroulée au laboratoire CEMHTI, au sein de l'équipe *(Vitro-)céramiques transparentes et structure*. Ce travail de thèse est divisé en cinq chapitres et propose de répondre aux problématiques suivantes :

- La synthèse de céramiques polycristallines transparentes, comportant de nouvelles phases cristallines et obtenue par cristallisation complète d'un verre parent, ainsi que la recherche, voire l'optimisation, des propriétés de luminescence persistante des nouvelles phases cristallines synthétisées.
- La caractérisation structurale et microstructurale de ces nouvelles céramiques dans le but de comprendre leurs propriétés optiques.
- La synthèse de céramiques polycristallines transparentes de grande taille par cristallisation du verre grâce à l'étude de nouvelles compositions, vitrifiables en four commercial pour lequel la température maximale est de 1750 °C.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte de ce travail. Après de brefs rappels concernant la structure des matériaux vitreux, les différents mécanismes de cristallisation du verre seront abordés. Les enjeux liés à la transparence des céramiques polycristallines seront présentés, ainsi que l'apport du procédé de cristallisation du verre à ceux-ci. Par la suite, la luminescence persistante et un de ses mécanismes possibles seront développés. Enfin, seront présentés plus en détail les différents objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit détaille les différents outils d'élaboration et de caractérisation employés au cours de ces trois années en vue d'obtenir de nouvelles céramiques polycristallines, transparentes et à propriétés optiques.

Le troisième chapitre concerne des compositions dopées appartenant au pseudo-binaire $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, et plus précisément à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, dont le modèle structural moyen avait été déterminé par A. Fernandez-Carrion. Plusieurs céramiques transparentes, dont une de grande taille, et présentant des propriétés de luminescence persistante innovantes ont été synthétisées. Ces résultats ont permis de renforcer les collaborations entre le CEMHTI, responsable de la synthèse de matériaux d'intérêt, et l'IRCP à Paris, chargé de la caractérisation de leurs propriétés de luminescence persistante, dans le cadre de l'ANR PERSIST (PRC, 2018-2021).

Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus lors de l'étude du pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, étudié dans le but de vitrifier les compositions à plus basse température que pour le pseudo-binaire $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Deux nouvelles solutions-solides, $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$, ont été étudiées et leur détermination structurale, réalisée en couplant plusieurs techniques de diffraction sur poudre, est détaillée dans ce chapitre. Des notions de désordre structural lié à ces deux solutions-solides y sont discutées, en particulier grâce à l'observation à l'échelle atomique de la structure de celles-ci. Plusieurs compositions de céramiques transparentes ont été synthétisées ; certaines appartiennent à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, tandis que d'autres sont biphasiques et présentent les deux solutions-solides citées précédemment. La transparence remarquable de ces céramiques, pourtant biphasiques, est expliquée grâce notamment aux notions de désordre lié aux solutions-solides. Les céramiques transparentes synthétisées présentent toutes des propriétés de luminescence persistante une fois dopées. Elles ont été comparées au

composé BaAl_2O_4 , servant de référence pour ces compositions. Ces résultats ont permis de conforter l'intérêt de solutions-solides pour l'obtention de propriétés de luminescence persistante intéressantes.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit présente une étude exploratoire du pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, étudié dans le but de synthétiser aisément des céramiques polycristallines transparentes de grande taille. Deux solutions-solides ont été déterminées, une appartenant au système hexagonal et une au système triclinique. Une composition particulière appartenant à la solution-solide triclinique a été étudiée en priorité en raison de ses propriétés optiques potentiellement intéressantes une fois dopée. Il a été constaté alors que le dopage de cette composition provoque un changement de mécanisme de cristallisation, qui intervient dans le volume de l'échantillon. Plusieurs larges vitrocéramiques transparentes et nanostructurées ont été synthétisées et leurs propriétés optiques seront expliquées en lien avec leur microstructure. Ce chapitre ouvre la voie vers de nouvelles compositions d'aluminosilicates de calcium pour lesquelles l'obtention de céramiques transparentes de grande taille semble être relativement plus accessible.

Références

- [1] J. Hölsä, "Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence," *The Electrochemical Society Interface*, p. 5, 2009.
- [2] T. Matsuzawa, "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 8, p. 2670, 1996.
- [3] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, and D. Poelman, "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2536–2566, Apr. 2010.
- [4] M. Saito, N. Adachi, and H. Kondo, "Full-color illumination that needs no electric power," *Optics Express*, vol. 15, no. 4, p. 1621, Feb. 2007.
- [5] D. Jaque, C. Richard, B. Viana, K. Soga, X. Liu, and J. García Solé, "Inorganic nanoparticles for optical bioimaging," *Adv. Opt. Photon.*, vol. 8, no. 1, p. 1, Mar. 2016.
- [6] P. F. Smet, D. Poelman, and M. P. Hehlen, "Focus issue introduction: persistent phosphors," *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 4, p. 452, Apr. 2012.
- [7] J. Xu, J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, "Fabrication of $\text{Ce}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence," *Scripta Materialia*, vol. 102, pp. 47–50, Jun. 2015.
- [8] Y. Li, M. Gecevicius, and J. Qiu, "Long persistent phosphors—from fundamentals to applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 8, pp. 2090–2136, 2016.
- [9] A. Kumar, G. Kedawat, P. Kumar, J. Dwivedi, and B. K. Gupta, "Sunlight-activated $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped SrAl_2O_4 water resistant phosphorescent layer for optical displays and defence applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 3380–3387, 2015.
- [10] M. Dubernet *et al.*, "Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 15, p. 151906, Oct. 2015.
- [11] Alahraché S., "Aluminate Transparent Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics." International Patent, WO2013079707, 2013.
- [12] M. Allix *et al.*, "Highly Transparent BaAl_4O_7 Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 41, pp. 5570–5575, Nov. 2012.
- [13] Alahraché, S., "Vitrocéramiques transparentes d'aluminates : mécanismes de cristallisation et étude structurale," Université d'Orléans, Orléans, France, 2011.
- [14] K. Al Saghir *et al.*, "Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, Jan. 2015.
- [15] Al Saghir, K., "Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium. Ph.D. Thesis," Université d'Orléans, Orléans, France, 2014.
- [16] A. J. Fernandez-Carrion *et al.*, "Local Disorder and Tunable Luminescence in $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) Transparent Ceramics," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 23, pp. 14446–14458, Dec. 2017.
- [17] M. Boyer *et al.*, "Transparent polycrystalline $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ melilite ceramics: potential phosphors for tuneable solid state lighting," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 15, pp. 3238–3247, 2016.
- [18] M. Boyer *et al.*, "First transparent oxide ion conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 13, pp. 5276–5289, 2018.
- [19] Boyer, M., "Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre," Université d'Orléans, Orléans, France, 2016.

Chapitre 1 : Contexte et objectifs

A. Verre et cristallisation	25
B. Transparence des céramiques d'oxydes	28
C. Céramiques polycristallines transparentes : enjeux	29
D. Céramiques polycristallines transparentes : synthèse par cristallisation complète du verre ..	31
1. Historique et principe.....	31
2. Premières céramiques transparentes à partir d'un verre massif : BaAl_4O_7	31
3. Maîtrise de la transparence des céramiques synthétisées	32
E. Photoluminescence et luminescence persistante.....	35
1. Rappels théoriques.....	35
2. Photoluminescence	36
3. Luminescence persistante : mécanisme possible	36
F. Enjeux et objectifs du travail de thèse	38
Références.....	39

Ce chapitre a pour but de restituer le contexte dans lequel a eu lieu ce travail de thèse, dont l'objectif principal est la synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes à propriétés optiques par cristallisation complète du verre. Tout d'abord, des éléments concernant la structure des verres et leur cristallisation seront rappelés. Ensuite seront présentées les conditions requises pour qu'un matériau soit transparent et plus particulièrement dans le cas de céramiques polycristallines. Par la suite, le procédé de synthèse de céramiques polycristallines transparentes développé par le laboratoire CEMHTI sera présenté ainsi que les innovations phares vis-à-vis de ce procédé. Enfin, les mécanismes de luminescence et de luminescence persistante seront présentés ainsi que les objectifs de ce travail en lien avec ces propriétés.

A. Verre et cristallisation

Traditionnellement, le verre est défini comme étant un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse [1], [2]. Par « non-cristallin », on entend que le verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'ordre à grande distance. Généralement, un verre est obtenu en refroidissant rapidement un liquide surfondu (trempe) afin d'éviter sa cristallisation [3]. Néanmoins, toute trempe d'un liquide surfondu ne conduit pas nécessairement à la formation d'un verre. Le verre étant un matériau métastable à température ambiante, de nombreuses études concernant la structure et la stabilité des verres ont été menées [4]–[8]. Aujourd'hui, la structure couramment définie pour un verre à base de silice est basée sur la présence d'unités tétraédriques formées par quatre atomes d'oxygène autour d'un atome de silicium. Ces unités sont liées entre elles en un réseau polymérisé, appelé réseau vitreux. Le silicium joue le rôle de « formateur de réseau ». D'autres éléments peuvent néanmoins s'insérer dans cette structure et casser les liaisons Si-O-Si (figure 1). Ces éléments, qui modifient le réseau vitreux, sont appelés « modificateurs de réseau ». Enfin, d'autres atomes ont un rôle mixte ; en fonction de leur concentration, ils vont soit jouer le rôle de formateur, soit celui de modificateur de réseau. Ces derniers sont appelés atomes « intermédiaires ».

Les constituants d'un verre d'oxydes peuvent donc être divisés en trois catégories :

- Les oxydes formateurs de réseau (ex : SiO_2),
- Les oxydes modificateurs de réseaux (ex : SrO , BaO , CaO),
- Les oxydes intermédiaires (ex : Al_2O_3).

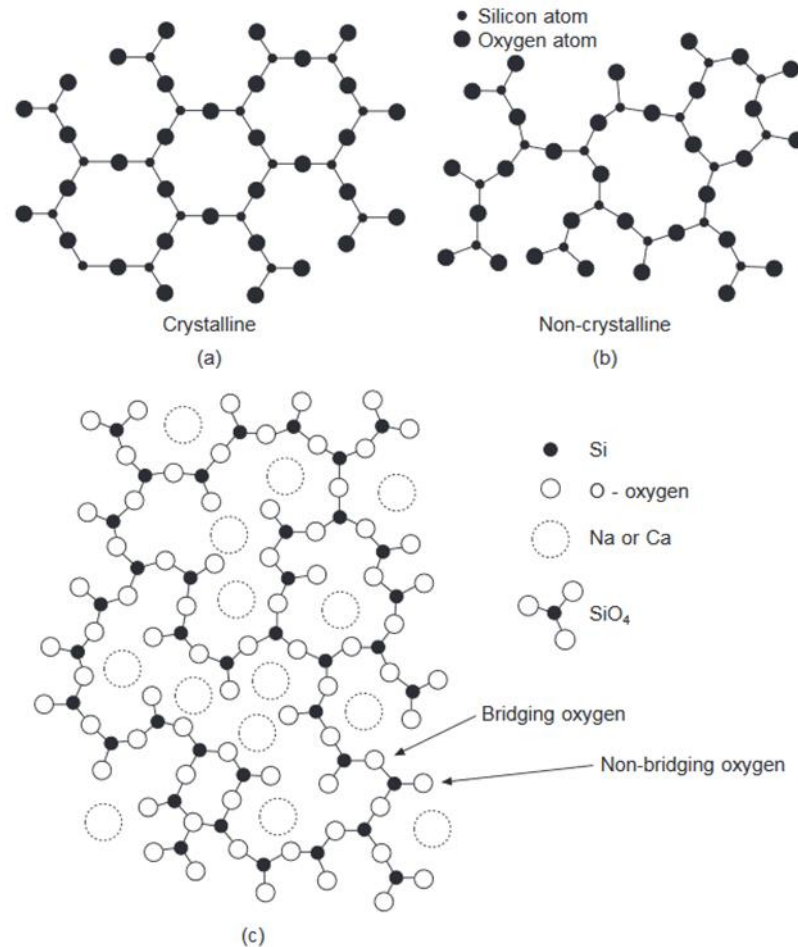


Figure 1 : Exemples schématiques de différentes structures : a) Quartz, b) Verre de silice, c) Verre de silice avec oxydes modificateurs [9].

Afin d'obtenir un verre en refroidissant un liquide surfondu, il est nécessaire que ce dernier contienne une part suffisante de cations formateurs de réseau vitreux. Les oxydes modificateurs de réseau vont, généralement, diminuer les températures nécessaires à atteindre pour former le verre de par leur action dépolymérisant du réseau vitreux. Enfin les oxydes intermédiaires peuvent jouer à la fois le rôle d'oxydes formateurs et modificateurs de réseau vitreux. Au cours de ce travail de thèse, trois systèmes ont été choisis en raison de leur vitrification potentielle : $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Pour les compositions étudiées, il est aujourd'hui admis que les cations Si^{4+} et Al^{3+} sont des formateurs de réseau et que les cations Sr^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+} vont quant à eux jouer le rôle de cations modificateurs du réseau vitreux [10]–[15].

Un verre peut être cristallisé lors d'un recuit dû à la cristallisation, dont la température est généralement au-dessus de celle de la transition vitreuse. Pour des verres à base de silice, la température d'un tel recuit s'effectue généralement entre 800 °C et 1100 °C. D'après la théorie classique de la nucléation [16]–[18], la cristallisation d'un verre s'effectue en deux étapes : la nucléation, correspondant à l'apparition de germes cristallisés, et la croissance, correspondant à la croissance des germes [19]–[21]. La phase de nucléation peut prendre

deux formes, qui sont la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène a lieu de la même façon dans tout le volume du verre, on parle alors de mécanisme de cristallisation volumique [22]. Lors d'une phase de nucléation hétérogène, celle-ci a lieu préférentiellement aux interfaces, en particulier à la surface du verre (dans le cas d'un verre de composition homogène, sans séparation de phase et sans défaut ni bulle). Dans ce cas, on parle alors de mécanisme de cristallisation surfacique [23]. L'ajout d'agents nucléants permet de générer de nouvelles interfaces dans le volume du verre. Ceci va alors provoquer, via le mécanisme de cristallisation hétérogène aux interfaces, la cristallisation en volume de l'échantillon [24]. La microstructure de l'échantillon sera alors fortement impactée par ce changement, comme illustré figure 2, ce qui aura des conséquences sur les propriétés finales du matériau, ce qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre.

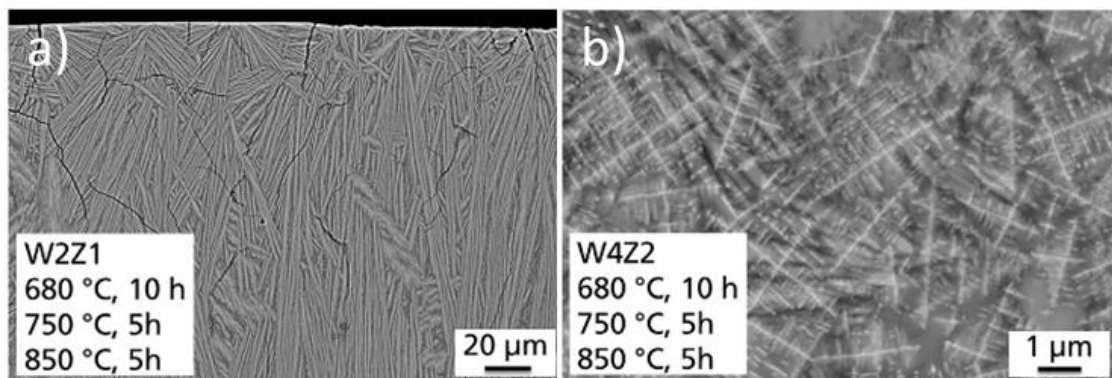


Figure 2 : Microstructures de verres appartenant au système BaO-SrO-ZnO-SiO₂ après les recuits de cristallisation indiqués. a) Sans agent nucléant, la cristallisation surfacique provoque une orientation préférentielle des grains, b) Avec ajout de WO₃ et ZrO₂ en tant qu'agents nucléants, la cristallisation volumique est caractérisée par une orientation aléatoire des grains [24].

La cristallisation partielle d'un verre au cours d'un recuit, dit de cristallisation, conduit à l'obtention de vitrocéramiques. Le matériau synthétisé est composé d'une matrice amorphe, dans laquelle des cristallites se sont formés. La transparence de ces matériaux est facilement contrôlable, car majoritairement régie par la taille des cristallites et/ou un accord entre les indices de réfraction de la phase vitreuse et de la phase cristalline [25]. Dans certains cas, comme par exemple la luminescence persistante, la présence des cristallites au sein du verre permet d'obtenir des propriétés optiques actives qu'il n'est pas possible d'obtenir avec une phase vitreuse seule [26]–[28]. Néanmoins, dans le but d'obtenir les meilleurs rendements, notamment de luminescence persistante, des matériaux entièrement cristallisés sont visés (voir partie F de ce chapitre). La cristallisation complète d'un échantillon vitreux conduit à l'obtention de céramiques polycristallines, qui seront abordées plus loin dans ce chapitre. Il est à noter que l'obtention de céramiques polycristallines à partir de la cristallisation complète d'un verre massif est un procédé développé au laboratoire CEMHTI [29], et que d'autres méthodes de synthèses, notamment de frittage de poudres, existent pour obtenir de tels matériaux. La transparence de ces derniers est néanmoins délicate, comme exposé dans la partie suivante.

B. Transparence des céramiques d'oxydes

La transparence d'un matériau est définie comme sa capacité à transmettre de la lumière dans le domaine visible. Cette fenêtre, dite « de transmission », est délimitée par deux bornes, une à faible longueur d'onde et une à plus haute longueur d'onde (figure 3). Celles-ci correspondent respectivement au bandgap et à l'absorption multi-phonons. On notera par ailleurs que la transmittance est limitée par une valeur maximale, appelée $T_{\max}$.

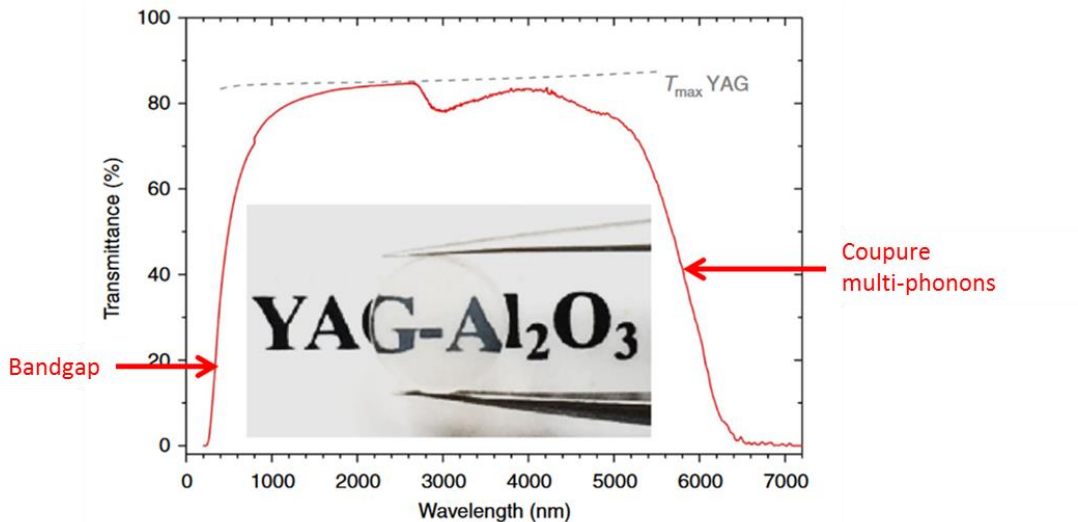


Figure 3 : Courbe de transmittance d'une céramique polycristalline transparente YAG- Al_2O_3 obtenue par cristallisation complète du verre [30].

A faible longueur d'onde, un photon ne peut traverser un matériau, sans être absorbé, que si son énergie est inférieure à celle nécessaire pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [31]. L'énergie d'un photon est définie par :

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \text{ où } h \text{ est la constante de Planck, } c \text{ la célérité de la lumière et } \lambda \text{ la longueur d'onde.}$$

Pour que le matériau soit transparent dans le domaine visible, la longueur d'onde doit être au moins supérieure à 400 nm. L'énergie correspondant à cette longueur d'onde est de 3,1 eV. Par conséquent, la différence énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction d'un matériau doit être d'au moins 3,1 eV.

A plus haute longueur d'onde, l'absorption multi-phonons correspond à l'absorption des photons par les liaisons chimiques du matériau [32]. La longueur d'onde d'absorption d'une liaison chimique est donnée par : $\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$, avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'}$ où μ est la masse réduite des deux atomes formant la liaison, k une constante liée à la force de la liaison et m et m' les masses des atomes impliqués dans la liaison. Par conséquent, en supposant une faible variation de la constante de liaison, plus les atomes impliqués dans la liaison seront lourds, plus la masse réduite de ceux-ci va être importante, et plus l'absorption multi-phonons sera décalée aux hautes longueurs d'onde.

Le dernier phénomène régissant la transparence d'un matériau est sa transmittance maximale. Celle-ci délimite la réflectivité du matériau, c'est-à-dire sa tendance à réfléchir la lumière au lieu de la laisser passer [33]. Réflectivité et transmittance maximale sont liées par l'indice de réfraction du matériau, n , par :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \text{ et } T_{max} = \frac{2n}{n^2+1}, [34], [35].$$

Par conséquent, la transmittance maximale sera plus élevée pour des matériaux ayant un indice de réfraction faible. Néanmoins, la réflectivité d'un matériau peut être modulée par un traitement de surface ou un dépôt d'une couche mince [36]–[38].

La transmittance réelle est liée à la transmittance maximale par : $T = T_{max} e^{-\beta t}$, où t est l'épaisseur de l'échantillon, et β un coefficient de perte [33]. Dans le cas de céramiques polycristallines, le coefficient de perte est majoritairement lié à des phénomènes de diffusion, qu'il convient alors de contrôler.

C. Céramiques polycristallines transparentes : enjeux

Dans ce travail de thèse, les matériaux étudiés pour leur transparence sont des céramiques polycristallines. De par leur composition, celles-ci possèdent un bandgap proche de l'UV, et une coupure multi-phonons dans l'IR moyen. A titre d'exemple, la spinelle $MgAl_2O_4$ est reportée comme ayant un bandgap à environ 4,13 eV (300 nm) et une coupure multiphonons aux alentours de 6000 nm [39]–[41]. Les matériaux céramiques sont donc en théorie des matériaux de choix dans le but d'obtenir des pièces transparentes dans le domaine visible [42]. Néanmoins, les céramiques polycristallines sont sujettes à de nombreux défauts, répertoriés figure 4, qui sont autant de sources de diffusion et qui vont de fait diminuer leur transparence [43]–[45].

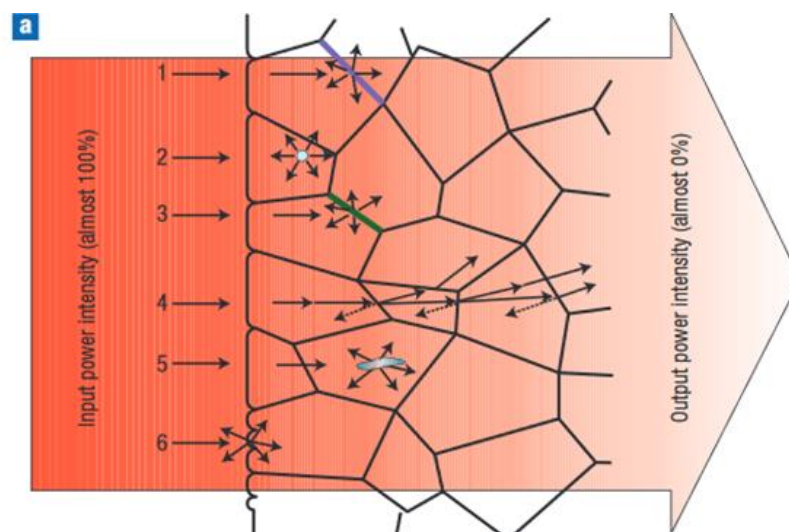


Figure 4 : Schéma des sources de diffusion courantes pour une céramique polycristalline, 1) Joints de grains, 2) Porosités, 3) Phases secondaires inter-granulaires, 4) Double réfraction, 5) Phases secondaires intra-granulaires, 6) Rugosités de surface [43].

La source de diffusion couramment rencontrée dans une céramique polycristalline est la porosité résiduelle [46]–[50]. Il est en effet considéré qu'une porosité de 0,1% peut rendre une céramique polycristalline opaque [51], [52]. Le rayon incident peut aussi être dévié aux joints de grains, qui doivent être les plus fins possible. De la même manière, les phases secondaires, qu'elles soient localisées aux joints de grains ou intragranulaires, sont généralement à proscrire [53]. La rugosité de surface est également à prendre en compte. Néanmoins, cette source de diffusion peut être réduite voir éliminée par une simple étape de polissage.

La dernière source de diffusion concerne le système cristallin et la taille des grains de la céramique polycristalline [54]. Dans le cas d'un système cristallin anisotrope, la biréfringence de la phase cristalline va alors avoir un effet conséquent sur la diffusion, en particulier dans le cas où les grains sont orientés de façon aléatoire [55]. Il devient alors nécessaire de contrôler l'orientation cristalline et/ou la taille des grains. En fonction de la taille des grains, la diffusion liée à celle-ci est régie par trois théories : celle de Rayleigh, celle de Mie et les lois de l'optique géométrique (figure 5).

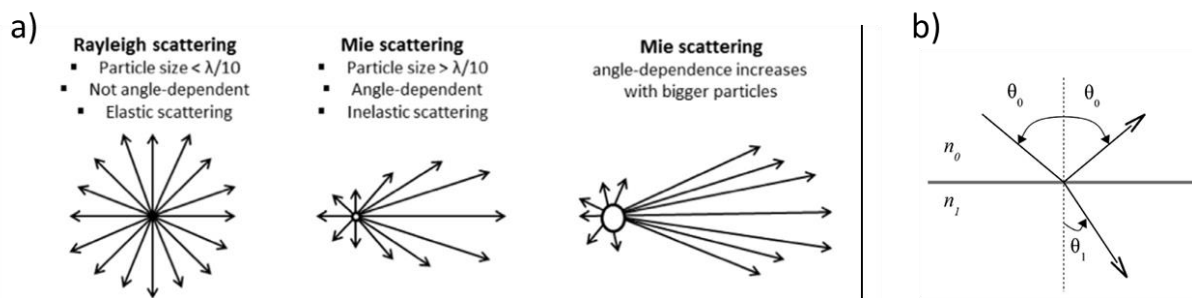


Figure 5 : Représentations schématiques a) des théories de Rayleigh et de Mie [56] b) des lois de Snell-Descartes [57].

La théorie de Rayleigh s'applique lorsque la taille des grains est très petite devant la longueur d'onde incidente [58] et stipule que plus la taille des grains est petite et moins la diffusion liée aux grains sera importante. La théorie de Mie s'applique lorsque la taille des grains est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente [59]. La théorie de Rayleigh n'est alors qu'un cas particulier de la théorie de Mie. Cette dernière ne concerne que les particules sphériques, ce qui n'est que très rarement le cas pour des céramiques polycristallines. Pour des tailles de grains supérieures à la longueur d'onde incidente, les lois de l'optique géométrique s'appliquent et en particulier celle de Snell-Descartes [60]. Ainsi, tout changement de milieu s'accompagne d'une déviation du rayon incident par changement d'indice de réfraction. On aura alors tendance à limiter le plus possible les interfaces aux joints de grains et de ce fait à chercher à obtenir des tailles de grains les plus importantes possibles.

Divers procédés existent aujourd'hui en vue d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes. Généralement, ces dernières sont obtenues par frittage de poudres à de hautes températures et de hautes pressions. On peut citer par exemple le frittage sous

pression à chaud (Hot Pressing) [61], le frittage sous pression isostatique à chaud (High Isostatic Pressing) [62], le frittage flash (ou Spark Plasma Sintering) [63] ou encore le frittage sous vide [64]. Néanmoins, chaque méthode possède ses propres limitations, comme par exemple la contamination de la matrice graphite employée au SPS [65], [66].

D. Céramiques polycristallines transparentes : synthèse par cristallisation complète du verre

1. Historique et principe

La synthèse de céramiques transparentes par cristallisation complète d'un verre a été répertoriée pour la première fois par Rosenflanz *et. al.* dans le cas d'aluminates de terres rares [67]. Ce procédé innovant est composé de seulement deux étapes : une première étape de vitrification et une seconde étape de cristallisation contrôlée du verre. Néanmoins, les verres parents furent ici obtenus par projection thermique, un procédé coûteux et permettant d'obtenir des microbilles. La transparence des matériaux synthétisés est principalement due à la taille nanométrique des grains. Par la suite, l'équipe (*Vitro*-)céramiques transparentes et structure du CEMHTI a développé ce procédé en l'appliquant à des verres massifs. Celui-ci a été employé pour diverses compositions en vue d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes et innovantes.

2. Premières céramiques transparentes à partir d'un verre massif : BaAl_4O_7

La composition BaAl_4O_7 constitue la première céramique polycristalline transparente obtenue par cristallisation complète du verre massif et a fait l'objet d'un brevet [29]. Ce matériau a été développé dans le cadre de la thèse de S. Alahraché soutenue en 2010.

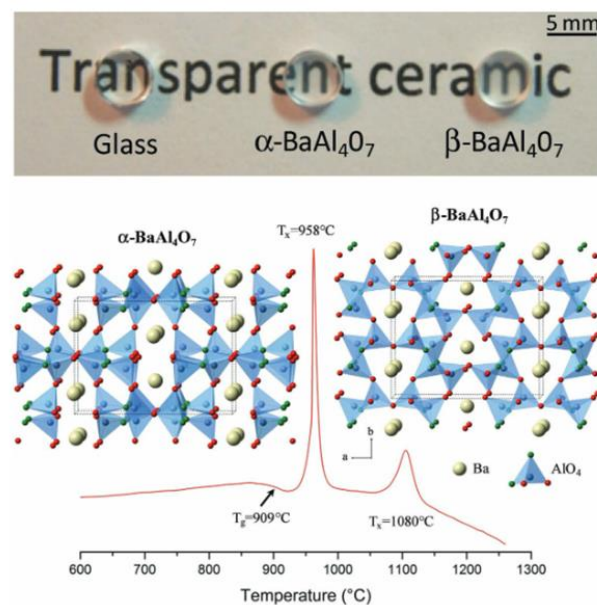


Figure 6 : Photographie du verre de composition BaAl_4O_7 et des deux céramiques transparentes obtenues. Analyse thermique du verre parent, représentation des structures des deux polymorphes orthorhombiques de BaAl_4O_7 [68].

Le verre de composition BaAl_4O_7 a été élaboré avec un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 , présenté dans le chapitre suivant. La phase cristalline BaAl_4O_7 , qui possède deux polymorphes α et β en fonction de la température, n'avait jamais été répertoriée auparavant (figure 6) [68]. En effet, celle-ci est métastable et se décompose à environ 1300°C , ce qui la rend difficilement synthétisable par d'autres méthodes de synthèse. L'obtention par cristallisation d'un échantillon vitreux, dont la température de cristallisation se situe à plus basse température que la température de décomposition de BaAl_4O_7 , permet alors de stabiliser cette phase. Il est même possible, en choisissant convenablement la température lors du recuit de cristallisation du verre, de synthétiser le polymorphe voulu. De manière remarquable, les deux polymorphes cristallins ont des densités très proches du verre parent, permettant la synthèse de matériaux denses.

Les céramiques polycristallines obtenues sont relativement transparentes dans le domaine visible. Une première explication à cette transparence est l'absence de porosité. Par ailleurs, les échantillons ne montrent pas de phase secondaire, c'est-à-dire que les cristaux formés ont la même composition que le verre parent. La cristallisation est alors dite congruente. De plus, les joints de grains étant très fins, ils ne génèrent pas de diffusion. Enfin, malgré le fait que les deux polymorphes appartiennent au système cristallin orthorhombique, la biréfringence de ces deux phases est faible, limitant donc l'effet associé. La phase BaAl_4O_7 a par la suite été étudiée pour ses propriétés de scintillation quand elle est dopée avec de l'euporium [69], [70]. Ces travaux ont montré que cette phase présentait un fort intérêt pour des applications optiques, puisqu'elle pouvait concurrencer des monocristaux de CsI:Tl , qui est l'un des meilleurs matériaux scintillateurs. En effet, bien que son rendement de scintillation soit légèrement inférieur, $\text{BaAl}_4\text{O}_7\text{:Eu}$ possède un temps de rémanence beaucoup plus court que CsI:Tl . La découverte de cette méthode de synthèse, consistant à cristalliser entièrement un verre parent massif, a constitué une innovation technologique. En effet, celle-ci conduit à l'obtention de matériaux entièrement cristallisés et transparents, malgré un système cristallin anisotrope et des tailles de grains micrométriques.

3. Maîtrise de la transparence des céramiques synthétisées

3.1. Suppression de la biréfringence

Les compositions $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ont pu être vitrifiées grâce au système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 . Les billes de verre ainsi obtenues ont par la suite été cristallisées par un unique recuit de cristallisation. Ces compositions ont été sélectionnées puisqu'elles cristallisent dans le système cubique, permettant en théorie d'obtenir un maximum de transparence en s'affranchissant de l'effet de biréfringence. Les résultats pour ces compositions sont comparables à ceux obtenus précédemment pour BaAl_4O_7 en termes de cristallisation et de microstructure [71]. Les céramiques polycristallines obtenues sont entièrement cristallisées, sans porosité, avec des joints de grains très fins et ne présentent pas de phase secondaire. Combiné à l'absence d'effet de biréfringence, la céramique polycristalline de composition $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ atteint le maximum de transmittance théorique.

3.2. Ajout d'une phase secondaire

La thèse de M. Boyer, soutenue en 2016, a porté entre autres sur l'amélioration de la céramique BaAl_4O_7 [72], [73]. Son étude concernait les compositions $x\text{BaO} + (100 - x)\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $x = 33,33, 34, 35, 36, 37, 38, 39$, dont les verres ont tous été élaborés par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 puis cristallisés entièrement sous forme de billes. Initialement, l'ajout de BaO devait mener à la diminution de la température nécessaire pour vitrifier les compositions étudiées, tout en conservant une seule et unique phase cristalline après cristallisation.

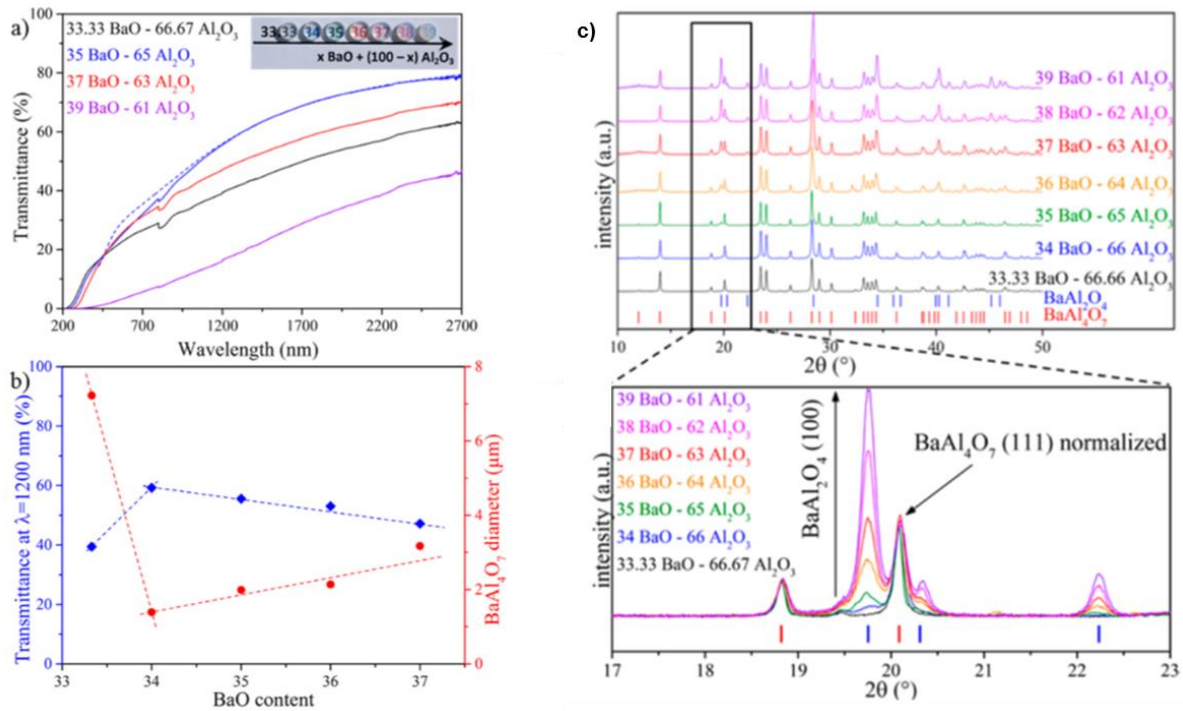


Figure 7 : Amélioration de la transparence de la céramique BaAl_4O_7 grâce à la cristallisation d'une phase secondaire, a) Transmittance et photographie des céramiques obtenues, b) La transmittance évolue de façon inversement proportionnelle à la taille des grains de BaAl_4O_7 en fonction du taux de BaO, c) Diffractogrammes des différentes céramiques : l'ajout de BaO cause l'apparition puis l'augmentation du taux de phase secondaire BaAl_2O_4 [72].

Pour $x = 33,33$, la seule phase cristalline formée est BaAl_4O_7 . L'ajout de BaO provoque la cristallisation d'une phase secondaire, BaAl_2O_4 , comme le montrent les diffractogrammes figure 7c). Pour autant, la transparence des échantillons était dans un premier temps améliorée. L'apparition de cette phase secondaire est en effet initialement responsable d'une forte diminution de la taille des grains de la phase BaAl_4O_7 , qui passe de 7,2 μm pour $x = 33,33$ à 1,4 μm pour $x = 34$, grâce au phénomène d'encrage Zener provoqué par la présence d'une faible fraction volumique de nanoparticules de phase secondaire BaAl_2O_4 [74]. La forte diminution de la taille des grains de la phase principale, combinée à une taille de grains nanométrique pour la phase secondaire et sa faible fraction volumique, a alors permis d'améliorer la transparence des échantillons. De plus, la cohérence entre les phases BaAl_2O_4 et BaAl_4O_7 a permis la conservation de la transparence des différents échantillons.

3.3. Contrôle du désordre structural

- $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$

Dans son travail de thèse soutenu en 2013, K. Al Saghir a étudié le pseudo-binaire SrAl_2O_4 - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [75]. Ses résultats servent de base à ceux de cette thèse et de nombreuses références y seront faites dans la suite de ce manuscrit. L'étude s'est portée majoritairement sur la partie du joint riche en silice, où elle a démontré l'existence d'une nouvelle solution-solide métastable et accessible par cristallisation du verre : $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_8$ [76]. Pour certaines compositions riches en silice, il a été possible d'élaborer le verre parent au four et des céramiques polycristallines transparentes de grande taille ont été obtenues dans le cadre de cette thèse. Par ailleurs, la composition $x = 0,2$ atteignait le maximum de transmittance théorique, alors qu'une étape de détermination structurale a montré que les cristaux appartenaient au système hexagonal et présentaient donc de la biréfringence (figure 8a).

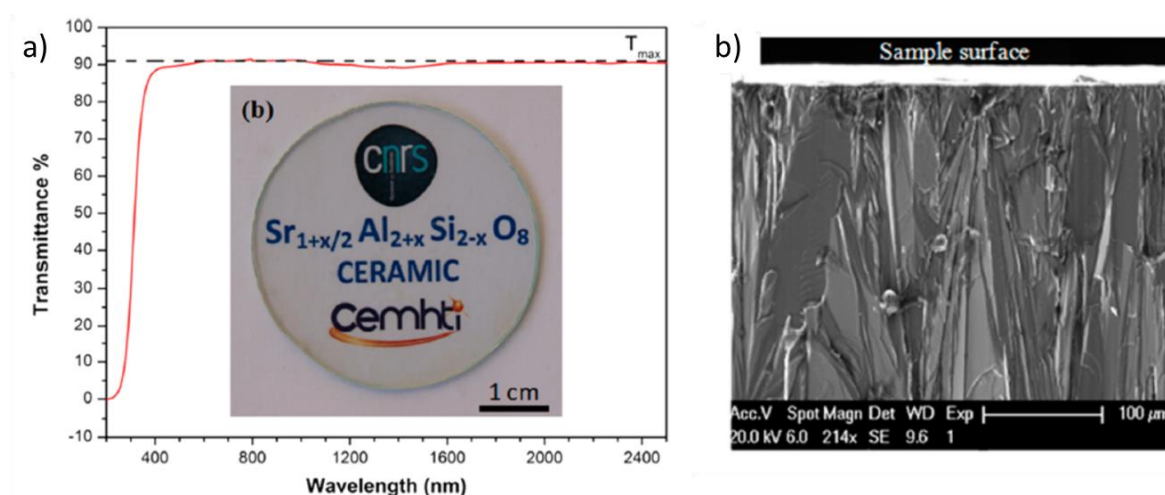


Figure 8 : a) Céramique transparente de grande taille appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$, b) Microstructure de la céramique montrant une orientation non-aléatoire des grains [76].

Une étude RMN a permis de mettre en évidence un certain désordre causé par une substitution $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ et un ajout de site supplémentaire pour les cations Sr^{2+} dans la structure déterminée. En combinant les résultats de différentes techniques de diffraction sur poudre et de Résonnance Magnétique Nucléaire il a été montré que ce désordre est lié à une diminution de la biréfringence. Par ailleurs, le mécanisme de cristallisation surfacique des verres étudiés est responsable d'une forte orientation des grains de la céramique (figure 8b) et d'une atténuation de l'effet de la biréfringence. Le désordre chimique ainsi que l'orientation de la croissance cristalline ont ainsi permis de diminuer l'effet de biréfringence global du matériau, dont la transparence atteint quasiment le maximum théorique.

- $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$

La phase cristalline SrAl_2O_4 , une fois dopée, présente des propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante vertes remarquables, dont le temps de rémanence peut atteindre jusqu'à plusieurs heures [77]-[80]. Le composé SrAl_2O_4 possède deux polymorphes cristallins, un appartenant au système hexagonal et un appartenant au système monoclinique, ce dernier étant stable à température ambiante. Par conséquent, le polymorphe monoclinique est le plus étudié, même si de meilleures propriétés de luminescence persistante ont été rapportées pour le polymorphe hexagonal [81].

La partie de la solution-solide $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ proche de la composition SrAl_2O_4 a été dopée pour en étudier les propriétés de luminescence dans le cadre du post-doctorat d'A. Fernandez-Carrion en 2017 [82]. Dans cette partie de la solution-solide, un désordre chimique a été mis en relief, tout comme une orientation des cristallites induisant une fois de plus la diminution de l'effet de biréfringence global du matériau [83]. Par ailleurs, il a été montré que la cristallisation du verre permettait la stabilisation d'une solution-solide hexagonale, $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, dont le modèle structural moyen dérive du polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 [75], [82].

E. Photoluminescence et luminescence persistante

Les céramiques d'aluminates et aluminosilicates sont nombreuses et largement étudiées pour leurs propriétés optiques. Certaines d'entre elles, lorsqu'elles sont dopées par des ions actifs comme des lanthanides ou des éléments de transition, présentent des propriétés optiques intéressantes, en particulier la photoluminescence et la luminescence persistante [84]–[87].

1. Rappels théoriques

Les matériaux luminescents sont des semi-conducteurs ou des isolants. La théorie des bandes pour ce type de matériaux définit la bande de conduction et la bande de valence, séparées par une bande interdite (ou band-gap), représentées figure 9. La structure peut toutefois comporter des défauts, comme la présence de dopants ou de lacunes, générant alors des niveaux discrets d'énergies permises dans la bande interdite.

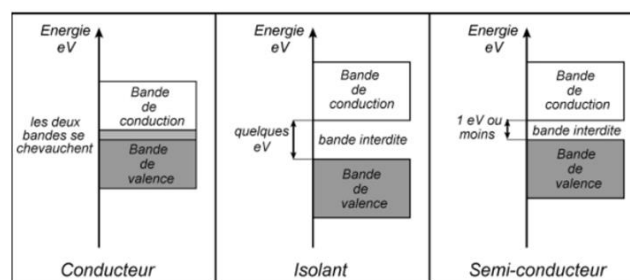


Figure 9 : Représentation schématique de la théorie des bandes pour un matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur [88].

Un électron peut passer d'un niveau énergétique à un autre grâce à une énergie excitatrice. Lors de l'excitation, l'électron passe alors d'un état dit fondamental à un état dit excité. L'énergie excitatrice doit être égale ou très légèrement supérieure à la différence entre les deux niveaux d'énergie de l'électron. Une fois excité, l'électron peut alors se désexciter en émettant une énergie émise qui peut être un rayonnement lumineux.

2. Photoluminescence

La luminescence est considérée comme la capacité d'un matériau à émettre un rayonnement lumineux, visible ou non, lorsqu'il est soumis à une excitation autre que de la chaleur. Dans le cas où l'énergie excitatrice est un rayonnement UV, ce qui a été le cas tout au long de cette thèse, on parle alors de photoluminescence.

Le phénomène de photoluminescence est causé par les transitions électroniques décrites précédemment. Celles-ci peuvent être de plusieurs types :

- intraconfigurationnelles : $d \rightarrow d$ (ex : Mn^{2+}) ou $4f \rightarrow 4f$ (ex : Tb^{3+}),
- interconfigurationnelles : $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ (ex : Eu^{2+}),
- dues à des transferts de charge entre ions présents dans la structure.

Il est à noter que les transitions intraconfigurationnelles sont de moindre intensité comparées aux interconfigurationnelles. Les ions sources des niveaux énergétiques responsables de la photoluminescence sont appelés centres luminescents ou centres émetteurs. Dans ces travaux, il n'a été étudié que le cas où le rayonnement émis appartenait au domaine visible.

Une fois la source excitatrice coupée, l'émission du matériau luminophore décroît avec le temps de façon plus ou moins rapide. Dans le cas où celle-ci est rapide, au moins 10^{-8} s, on parle de photoluminescence. Le mécanisme correspondant consiste alors simplement en l'excitation et la désexcitation d'électrons. Pour des temps de rémanence plus long, on parle de luminescence persistante, dont un mécanisme possible sera détaillé dans la partie suivante.

3. Luminescence persistante : mécanisme possible

La luminescence persistante est liée à un phénomène de piégeage des électrons excités lors de l'étape initiale d'excitation, le dépiégeage de ceux-ci étant assuré par la chaleur. Il est donc important d'avoir, à température ambiante, des pièges efficaces localisés dans la bande interdite si l'on souhaite obtenir des propriétés de luminescence persistante.

La profondeur des pièges est caractérisée par la différence des niveaux énergétiques de la bande de conduction et du piège en question, notée ΔE sur la figure 10. Si la profondeur des pièges est trop importante (supérieure à environ 1,5 - 2 eV), l'électron piégé ne pourra pas revenir à son état fondamental à température ambiante et sera « bloqué ». Si le piège n'est pas assez profond (inférieur à environ 0,2 - 0,3 eV), alors le retour à l'état fondamental se

fera à l'inverse trop rapidement. La profondeur d'un piège optimal à température ambiante est estimée à environ 0,7 - 0,8 eV [89]. La profondeur de piège du composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ est de 0,65 eV à température ambiante, ce qui explique en partie ses performances en termes de luminescence persistante [90]. Plusieurs modèles ont été proposés en vue d'expliquer, voire de prédire les propriétés de luminescence persistante d'un matériau [90]–[94]. Parmi eux, celui de Xu et Tanabe, schématisé figure 10, est le plus récent [95].

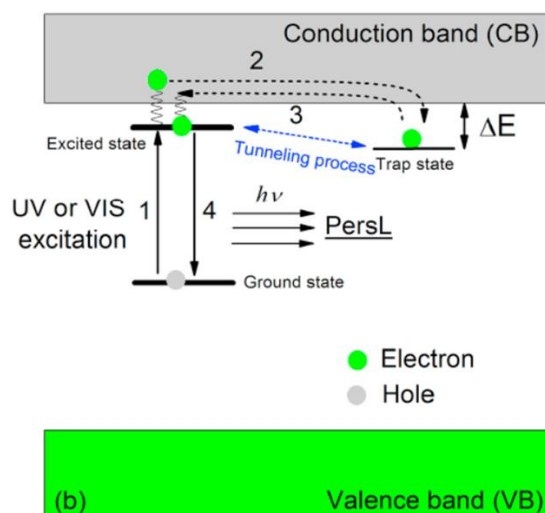


Figure 10 : Modèle de mécanisme de luminescence persistante dans le cas d'une excitation par de l'ultra-violet ou de la lumière visible [95].

Ce modèle est constitué de plusieurs étapes :

- 1) Le matériau est excité par un rayonnement visible ou UV et l'électron passe alors d'un état stable à un état excité, en laissant un trou.
- 2) L'électron peut migrer librement à travers la bande de conduction, puis arrive dans un piège caractérisé par une profondeur ΔE .
- 3) Une fois l'excitation coupée, l'énergie d'activation thermique vient libérer l'électron si celui-ci se trouve dans un piège de profondeur inférieure à 1,5 - 2 eV à température ambiante. L'électron passe alors du piège à son état excité en passant par la bande de conduction.
- 4) Le retour de l'électron de son état excité au trou « en attente » initial donne lieu au phénomène de luminescence persistante.

On notera cependant qu'à ce jour aucun mécanisme de luminescence persistante n'a été clairement prouvé et que le modèle précédent résulte d'un consensus. Ainsi, les essais réalisés en vue d'obtenir la meilleure luminescence persistante possible consistent en une approche essai-erreur, générant un travail conséquent de synthèse.

F. Enjeux et objectifs du travail de thèse

Plusieurs caractéristiques sont recherchées pour qu'un matériau soit considéré comme performant en termes de photoluminescence et de luminescence persistante. Il est en particulier souhaitable qu'il soit le plus transparent possible, de façon à exciter tout le volume de l'échantillon et à en capter l'émission la plus importante possible. Ce phénomène est appelé effet de volume [96]. Afin que l'intégralité du volume participe à la propriété optique active désirée, il est nécessaire que le matériau soit entièrement cristallisé. La famille des aluminates MAI_2O_4 où $M = Sr, Ba$ ou Ca est l'une des plus étudiée pour ses propriétés de luminescence persistante [80]. Pour autant, la synthèse de matériaux massifs de ces composés reste complexe. En effet, la synthèse de ces composés conduit souvent à des poudres [96]-[99], notamment à cause des transitions de phase en température de $SrAl_2O_4$ et $CaAl_2O_4$. Ainsi, pour obtenir des matériaux massifs et transparents, ces poudres sont ensuite incorporées dans des matrices, qui peuvent être organiques ou vitreuses [101], [102]. Néanmoins, le matériau obtenu n'est pas uniquement composé de la phase cristalline ayant les propriétés visées et le rendement en est amoindri. Il est aussi souhaitable pour ces matériaux d'avoir une composition homogène et d'éviter la ségrégation des dopants aux joints de grains [103].

Par ailleurs, différents leviers existent quant à la performance des matériaux pour la luminescence persistante. La profondeur des pièges doit en effet être optimale pour avoir un temps de rémanence le plus long possible. Il est aussi souhaitable que le matériau puisse être excité par un rayonnement visible plutôt qu'un rayonnement UV afin de pouvoir être utilisé en extérieur. Enfin, une variation de la couleur d'émission en luminescence persistante (verte pour $SrAl_2O_4$ et $BaAl_2O_4$, bleue pour $CaAl_2O_4$) serait appréciable pour de nouvelles applications. Dans le but d'obtenir de telles propriétés, la synthèse par cristallisation complète du verre est prometteuse. En effet, plusieurs céramiques, entièrement cristallisées et transparentes, avaient déjà été synthétisées avant le début de ce travail de thèse. Par ailleurs, l'existence d'une solution-solide, dont la structure cristalline dérive du polymorphe hexagonal $SrAl_2O_4$, avait été démontrée par A. Fernandez-Carrion [82]. L'étude de cette solution-solide pour l'obtention de luminescence persistante semblait donc prometteuse.

Les céramiques de grande taille obtenues dans le cadre de la thèse de K. Al Saghir demeurent difficiles à synthétiser, principalement à cause de la température nécessaire pour vitrifier la composition (1750 °C). En effet, l'emploi de telles températures pose un problème de diffusion du platine contenu dans le creuset utilisé [75]. Il semblait donc judicieux d'explorer d'autres systèmes, nécessitant des températures de vitrification plus basses, comme les systèmes $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ et $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. De par les propriétés de luminescence persistante reportées pour $BaAl_2O_4$ et $CaAl_2O_4$, ces systèmes semblaient favorables dans le but d'obtenir de nouvelles céramiques polycristallines transparentes à propriétés optiques par cristallisation complète et orientée du verre.

Références

- [1] J. Zarzycki, "Glass structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 52, no. 1–3, pp. 31–43, Dec. 1982.
- [2] W. Kauzmann, "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures," *Chemical Reviews*, vol. 43, no. 2, pp. 219–256, 1948.
- [3] Vogel W., *Structure and Cystallization of Glasses*, Leipzig. Pergamon Press, 1971.
- [4] W. H. Zachariasen, "THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, Oct. 1932.
- [5] J. Biscoe and B. E. Warren, "X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 21, no. 8, pp. 287–293, 1938.
- [6] K.-H. Sun, "FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 30, no. 9, pp. 277–281, Sep. 1947.
- [7] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. J. Gurman, "Local structure of silicate glasses," *Nature*, vol. 293, no. 5834, pp. 611–616, Oct. 1981.
- [8] Z.-H. Jiang and Q.-Y. Zhang, "The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach," *Progress in Materials Science*, vol. 61, pp. 144–215, Apr. 2014.
- [9] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, and M. M. Alonso, "Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: a case study," in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, pp. 75–109.
- [10] L. Cormier, G. Calas, S. Creux, P. H. Gaskell, B. Bouchet-Fabre, and A. C. Hannon, "Environment around strontium in silicate and aluminosilicate glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 21, pp. 13517–13520, Jun. 1999.
- [11] H. Schlenz *et al.*, "Structure analyses of Ba-silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 297, no. 1, pp. 37–54, Jan. 2002.
- [12] L. Cormier, P. H. Gaskell, and S. Creux, "Comparison of the low-Q features in diffraction data for silicate glasses and crystals containing Sr or Ba," p. 8, 1999.
- [13] S. Creux, B. Bouchet-Fabre, and P. H. Gaskell, "Anomalous wide angle X-ray scattering study of strontium silicate and aluminosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 192–193, pp. 360–363, Dec. 1995.
- [14] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, "Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass," *Nature*, vol. 350, no. 6320, pp. 675–677, Apr. 1991.
- [15] J. E. Shelby, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 3, pp. 155–158, 1985.
- [16] J. W. Gibbs, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances," p. 329.
- [17] D. W. Oxtoby, "Homogeneous nucleation: theory and experiment," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 4, no. 38, pp. 7627–7650, Sep. 1992.
- [18] K. F. Kelton, "Crystal Nucleation in Liquids and Glasses," in *Solid State Physics*, vol. 45, Elsevier, 1991, pp. 75–177.
- [19] E. D. Zanotto, "Crystallization of Liquids and Glasses," p. 8.
- [20] P. F. James, "Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 73, no. 1–3, pp. 517–540, Aug. 1985.
- [21] E. D. Zanotto and P. F. James, "Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 74, no. 2–3, pp. 373–394, Nov. 1985.
- [22] M. C. Weinberg, G. F. Neilson, and D. R. Uhlmann, "HOMOGENEOUS VERSUS HETEROGENEOUS CRYSTAL NUCLEATION IN $\text{Li}_{20}\text{-}2\text{SiO}_2$ GLASS," p. 8.
- [23] R. Müller, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin, "Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 274, no. 1–3, pp. 208–231, Sep. 2000.
- [24] C. Thieme *et al.*, " WO_3 as a nucleating agent for BaO/SrO/ZnO/SiO_2 glasses – experiments and simulations," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 32, pp. 4565–4574, 2018.
- [25] G. H. Beall and D. A. Duke, "Transparent glass-ceramics," *Journal of Materials Science*, vol. 4, no. 4, pp. 340–352, Apr. 1969.
- [26] M. Clara Gonçalves, L. F. Santos, and R. M. Almeida, "Rare-earth-doped transparent glass ceramics," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, no. 12, pp. 845–854, Dec. 2002.
- [27] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, and M. Allix, "Long-lasting luminescent $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ transparent glass-ceramics," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 46, pp. 10002–10010, 2014.
- [28] L. N. Truong *et al.*, "Second harmonic generation in germanotellurite bulk glass-ceramics," *J Am Ceram Soc*, vol. 100, no. 4, pp. 1412–1423, Apr. 2017.

- [29] Alahraché S., "Aluminate Transparent Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics." International Patent, WO2013079707, 2013.
- [30] X. Ma *et al.*, "Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018.
- [31] J. A. Duffy, "Ultraviolet transparency of glass: a chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity," vol. 42, no. 3, p. 7, 2001.
- [32] M. E. Thomas, R. I. Joseph, and W. J. Tropf, "Infrared transmission properties of sapphire, spinel, yttria, and ALON as a function of temperature and frequency," *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 2, p. 239, Jan. 1988.
- [33] R. Apetz and M. P. B. van Bruggen, "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [34] Siegel R., "Thermal radiation heat tranfert - Third Edition." Hemisphere Publication Corporation, 1992.
- [35] A. Krell, T. Hutzler, and J. Klimke, "Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 207–221, Jan. 2009.
- [36] Z. W. Han *et al.*, "Antireflective surface inspired from biology: A review," *Biosurface and Biotribology*, vol. 2, no. 4, pp. 137–150, Dec. 2016.
- [37] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, and L. C. Chen, "Anti-reflecting and photonic nanostructures," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 69, no. 1–3, pp. 1–35, Jun. 2010.
- [38] J. Y. Chen and K. W. Sun, "Nanostructured thin films for anti-reflection applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 5194–5198, May 2011.
- [39] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, and Y. Sakka, "Influence of pre- and post-annealing on discoloration of MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 12, pp. 2961–2968, Sep. 2016.
- [40] K. Tsukuma, "Transparent MgAl_2O_4 Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 114, no. 1334, pp. 802–806, 2006.
- [41] T. Benitez, S. Y. Gómez, A. P. N. de Oliveira, N. Travitzky, and D. Hotza, "Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications," *Ceramics International*, vol. 43, no. 16, pp. 13031–13046, Nov. 2017.
- [42] A. Goldstein and A. Krell, "Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 10, pp. 3173–3197, 2016.
- [43] A. Ikesue and Y. L. Aung, "Ceramic laser materials," *Nature Photonics*, vol. 2, no. 12, pp. 721–727, Dec. 2008.
- [44] A. Krell, J. Klimke, and T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: Inherent physical issues," *Optical Materials*, vol. 31, no. 8, pp. 1144–1150, Jun. 2009.
- [45] I.-W. Chen and X.-H. Wang, "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth," *Nature*, vol. 404, no. 6774, pp. 168–171, Mar. 2000.
- [46] L. Esposito, A. Piancastelli, A. L. Costa, M. Serantoni, G. Toci, and M. Vannini, "Experimental features affecting the transparency of YAG ceramics," *Optical Materials*, vol. 33, no. 5, pp. 713–721, Mar. 2011.
- [47] G. L. Messing and A. J. Stevenson, "MATERIALS SCIENCE: Toward Pore-Free Ceramics," *Science*, vol. 322, no. 5900, pp. 383–384, Oct. 2008.
- [48] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, and C. Sallé, "Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 6, pp. 1724–1731, 2013.
- [49] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, and Y. Rabinovitch, "Quantitative characterization of pores in transparent ceramics by coupling electron microscopy and confocal laser scanning microscopy," *Materials Letters*, vol. 64, no. 16, pp. 1854–1857, Aug. 2010.
- [50] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, and F. Reynaud, "Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties," *Optics Express*, vol. 18, no. 14, p. 14992, Jul. 2010.
- [51] A. Krell, K. Waetzig, and J. Klimke, "Effects and elimination of nanoporosity in transparent sintered spinel (MgAl_2O_4)," presented at the SPIE Defense, Security, and Sensing, Orlando, Florida, United States, 2011, p. 801602.
- [52] U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, and Z. A. Munir, "Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 16, pp. 3267–3273, 2007.
- [53] S. F. Wang *et al.*, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, no. 1–2, pp. 20–54, May 2013.

- [54] K. Hayashi, O. Kobayashi, S. Toyoda, and K. Morinaga, "Transmission Optical Properties of Polycrystalline Alumina with Submicron Grains," *Mater. Trans., JIM*, vol. 32, no. 11, pp. 1024–1029, 1991.
- [55] J. Klimke, M. Trunec, and A. Krell, "Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 6, pp. 1850–1858, 2011.
- [56] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential – What they are and what they are not?," *Journal of Controlled Release*, vol. 235, pp. 337–351, Aug. 2016.
- [57] L. G. Coppel, "Theory, Modeling, and Simulation of Printing," in *Printing on Polymers*, Elsevier, 2016, pp. 307–327.
- [58] Lord Rayleigh, "XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 47, no. 287, pp. 375–384, Apr. 1899.
- [59] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [60] M. Katz, *Introduction to Geometrical Optics*. World Scientific Publishing Company, 2002.
- [61] S. K. Dutta and G. E. Gazza, "Transparent Y_2O_3 by hot-pressing," *Materials Research Bulletin*, vol. 4, no. 11, pp. 791–796, Nov. 1969.
- [62] S.-H. Lee *et al.*, "Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 7, pp. 1456–1463, 2009.
- [63] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, and M. P. Dariel, "Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 16, pp. 3331–3337, Dec. 2010.
- [64] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, and Q. Lin, "Fabrication of Transparent Lanthanum-Doped Yttria Ceramics by Combination of Two-Step Sintering and Vacuum Sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2883–2887, 2009.
- [65] A. Bertrand *et al.*, "A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS)," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 1, pp. 163–172, Jan. 2014.
- [66] G. Bernardgranger, N. Benameur, C. Guizard, and M. Nygren, "Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering," *Scripta Materialia*, vol. 60, no. 3, pp. 164–167, Feb. 2009.
- [67] A. Rosenflanz, M. Frey, B. Endres, T. Anderson, E. Richards, and C. Schardt, "Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides," *Nature*, vol. 430, no. 7001, pp. 761–764, Aug. 2004.
- [68] M. Allix *et al.*, "Highly Transparent BaAl_4O_7 Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 41, pp. 5570–5575, Nov. 2012.
- [69] G. Patton *et al.*, "Light yield sensitization by X-ray irradiation of the $\text{BaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ceramic scintillator obtained by full crystallization of glass," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 45, pp. 24824–24829, 2014.
- [70] Patton G., "Etude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs," Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France, 2015.
- [71] S. Alahraché *et al.*, "Perfectly Transparent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 20, pp. 4017–4024, Oct. 2013.
- [72] M. Boyer *et al.*, "Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in BaAl_4O_7 Scintillating Ceramics," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, no. 1, pp. 386–395, Jan. 2016.
- [73] Boyer, M., "Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre," Université d'Orléans, Orléans, France, 2016.
- [74] P. A. Manohar, M. Ferry, and T. Chandra, "Five Decades of the Zener Equation.," *ISIJ International*, vol. 38, no. 9, pp. 913–924, 1998.
- [75] Al Saghir, K., "Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium. Ph.D. Thesis," Université d'Orléans, Orléans, France, 2014.
- [76] K. Al Saghir *et al.*, "Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, Jan. 2015.
- [77] B. C. Jamalaiah and M. Jayasimhadri, "Tunable luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for LED applications," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1178, pp. 394–400, Feb. 2019.
- [78] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, and C. Yan, "Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ phosphor nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 58, no. 3–4, pp. 352–356, Jan. 2004.

- [79] V. Singh *et al.*, "Green emission from a Eu^{2+} -activated SrAl_2O_4 phosphor: a photoluminescence and electron spin resonance study," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 29, no. 4, pp. 3006–3013, Feb. 2018.
- [80] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, and D. Poelman, "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2536–2566, Apr. 2010.
- [81] K. Shinozaki, T. Honma, M. Affatigato, and T. Komatsu, "Long afterglow in hexagonal $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ synthesized by crystallization of glass and solidification of supercooled melts," *Journal of Luminescence*, vol. 177, pp. 286–289, Sep. 2016.
- [82] A. J. Fernandez-Carrion *et al.*, "Local Disorder and Tunable Luminescence in $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) Transparent Ceramics," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 23, pp. 14446–14458, Dec. 2017.
- [83] W. Wisniewski, A. J. Fernández-Carrión, P. Schöppe, C. Rüsel, and M. Allix, "Oriented nucleation and crystal growth in $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ tectosilicate glasses," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 25, pp. 3455–3466, 2018.
- [84] Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, and C. Nan, "Influence of co-doping different rare earth ions on the luminescence of CaAl_2O_4 -based phosphors," *Journal of the European Ceramic Society*, p. 4, 2003.
- [85] J. Zhang, Z. Zhang, T. Wang, and W. Hao, "Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Nd}, \text{Eu}$," *Materials Letters*, vol. 57, no. 26–27, pp. 4315–4318, Sep. 2003.
- [86] T. Jüstel, H. Bechtel, W. Mayr, and D. U. Wiechert, "Blue emitting $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ with a blue body color," *Journal of Luminescence*, vol. 104, no. 1–2, pp. 137–143, Jun. 2003.
- [87] L. Jiang, C. Chang, and D. Mao, "Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} ," *Journal of Alloys and Compounds*, p. 5, 2003.
- [88] "Cours de Physique-chimie - Conducteurs, semi-conducteurs, supraconducteurs - Maxicours.com," *Maxicours*. Available: <http://www.maxicours.com/se/fiche/3/6/417936.html>.
- [89] Clabau, F., "Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux," Université de Nantes, Nantes, France, 2005.
- [90] F. Clabau *et al.*, "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} ," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 3904–3912, Jul. 2005.
- [91] T. Matsuzawa, "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 8, p. 2670, 1996.
- [92] P. Dorenbos, "Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 7, p. H107, 2005.
- [93] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 10, pp. 4589–4598, Mar. 2006.
- [94] S. K. Kandpal, B. Goundie, J. Wright, R. A. Pollock, M. D. Mason, and R. W. Meulenberg, "Investigation of the Emission Mechanism in Milled $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ Using Optical and Synchrotron X-ray Spectroscopy," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 9, pp. 3482–3486, Sep. 2011.
- [95] J. Xu and S. Tanabe, "Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective," *Journal of Luminescence*, vol. 205, pp. 581–620, Jan. 2019.
- [96] J. Xu, J. Ueda, K. Kuroishi, and S. Tanabe, "Fabrication of $\text{Ce}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence," *Scripta Materialia*, vol. 102, pp. 47–50, Jun. 2015.
- [97] T. Peng, L. Huajun, H. Yang, and C. Yan, "Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, pp. 68–72, May 2004.
- [98] Y. Lu, Y. Li, Y. Xiong, D. Wang, and Q. Yin, " $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors derived from a new sol-gel route," *Microelectronics Journal*, vol. 35, no. 4, pp. 379–382, Apr. 2004.
- [99] X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, and S.-P. Yang, "The influence of some processing conditions on luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanoparticles produced by combustion method," *Materials Letters*, vol. 58, no. 6, pp. 1087–1091, Feb. 2004.
- [100] T. Ishigaki *et al.*, "Microwave synthesis technique for long phosphorescence phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ using carbon reduction," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 173, no. 1–3, pp. 109–112, Oct. 2010.
- [101] A. Kumar, G. Kedawat, P. Kumar, J. Dwivedi, and B. K. Gupta, "Sunlight-activated $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped SrAl_2O_4 water resistant phosphorescent layer for optical displays and defence applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 3380–3387, 2015.
- [102] M. Dubernet *et al.*, "Evidence and modeling of mechanoluminescence in a transparent glass particulate composite," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 15, p. 151906, Oct. 2015.
- [103] D. V. Sampaio *et al.*, "Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ceramics," *Ceramics International*, vol. 42, no. 3, pp. 4306–4312, Feb. 2016.

Chapitre 2 : Outils d'élaboration et de caractérisation

A.	Elaboration	45
1.	En four de trempe ($T \leq 1750$ °C).....	45
2.	Par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO ₂	45
B.	Etude de la cristallisation	47
1.	Calorimétrie différentielle à balayage	47
2.	Diffraction des rayons X sur poudre <i>in situ</i> en température.....	48
C.	Traitements thermiques de cristallisation	48
D.	Techniques de diffraction.....	49
1.	Rayons X de laboratoire	49
2.	Rayonnement synchrotron.....	49
3.	Electrons.....	50
E.	Détermination structurale.....	50
1.	Méthode de Le Bail.....	51
2.	Charge Flipping	51
3.	Méthode de Rietveld	51
4.	Facteurs de fiabilité	52
F.	Analyses microstructurales	52
1.	Microscopie électronique à balayage	52
2.	Microscopie électronique en transmission	53
G.	Caractérisations optiques.....	55
1.	Transmittance.....	55
2.	Photoluminescence	55
3.	Luminescence persistante	56
	Références.....	58

Ce chapitre détaille les différents moyens expérimentaux employés au cours de ce travail dans le but d'obtenir de nouvelles céramiques transparentes à propriétés optiques et de caractériser leurs structures, microstructures et propriétés optiques. Dans un premier temps, la synthèse des différentes céramiques obtenues sera détaillée. Puis, les différentes techniques mises en œuvre pour leur caractérisation à plusieurs échelles seront présentées.

A. Elaboration

La première étape du procédé de synthèse de céramiques transparentes utilisé au cours de cette thèse consiste à vitrifier une composition choisie. Pour ce faire, le laboratoire CEMHTI dispose de deux méthodes d'élaboration.

1. En four de trempe ($T \leq 1750\text{ °C}$)

La méthode la plus classique pour obtenir un verre consiste à utiliser un four classique, ou four à moufles, permettant de fondre le mélange vitrifiable placé dans un creuset, puis à tremper ce mélange. Pour une élaboration en four, les différents précurseurs (oxydes et/ou carbonates) sont tout d'abord pesés, puis broyés dans un mortier en agate afin d'assurer l'homogénéité du mélange vitrifiable. Le mélange est ensuite placé dans un creuset en platine rhodié (5%), afin de limiter la diffusion du platine lors de l'utilisation à haute température ainsi que pour assurer la bonne tenue du creuset. Le creuset est placé dans un four chaud et est maintenu à la température désirée pendant un temps variable, souvent d'une heure pour trois grammes de mélange. Par la suite, le mélange est trempé à l'air ou à l'eau selon les besoins et la vitesse trempe désirée. Il est à noter ici qu'au cours de ce travail la trempe à l'eau a systématiquement causé des fissurations importantes des différents échantillons. Les fours utilisés permettent d'atteindre des températures maximums avoisinant 1750 °C . Pour des systèmes nécessitant de plus hautes températures, une autre technique originale d'élaboration a été employée.

2. Par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2

L'élaboration d'un verre dans un four classique n'est pas toujours possible compte tenu des températures supérieures à 1750 °C nécessaires pour vitrifier certaines compositions. Par conséquent, un système innovant et propre au laboratoire CEMHTI a été utilisé : la lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 (ou ADL, pour AeroDynamic Levitation). Un schéma de ce système est présenté figure 11.

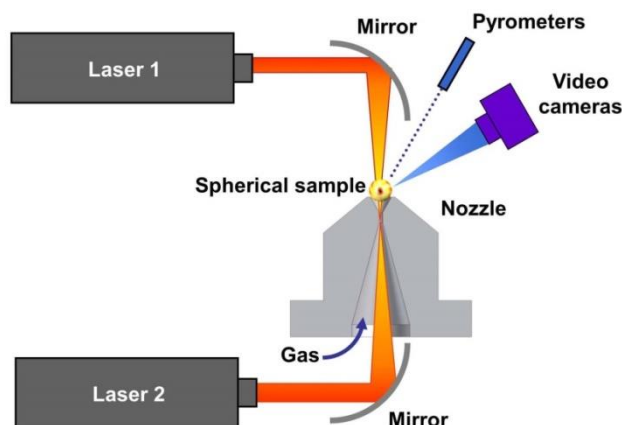


Figure 11 : Représentation schématique du système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO₂ employé au cours de cette thèse [1].

L'ADL est composé de deux lasers CO₂ et d'une buse métallique, dans laquelle est placé l'échantillon. L'échantillon, une fois fondu, est en lévitation grâce à un flux de gaz porteur. Le chauffage est assuré par deux lasers CO₂ (longueur d'onde 10,6 μm) permettant un chauffage homogène de l'échantillon jusqu'à environ 3000 °C. Outre l'accès à de très hautes températures, cette technique d'élaboration comporte également un certain nombre d'avantages par rapport à une élaboration classique en four. Elle permet en effet d'éviter tout contact entre l'échantillon et un creuset, éliminant ainsi toute source de pollution provenant de celui-ci, mais aussi d'éviter des points de nucléation (cristallisation hétérogène). De plus, cette technique permet d'atteindre des vitesses de trempe élevées, de plusieurs centaines de degrés par secondes, permettant d'assurer dans de nombreux cas la vitrification des échantillons. Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans la taille des échantillons ; en effet, il ne sera possible d'obtenir que des billes de verre ayant un diamètre maximal d'environ 2 à 3 mm.

Sur ce dispositif, les précurseurs (oxydes et/ou carbonates) sont tout d'abord pesés, puis broyés dans un mortier en agate avec de l'éthanol afin d'assurer une bonne homogénéité du mélange. Puis, le mélange est ensuite pressé afin d'obtenir des pastilles compactes de poudres d'environ 10 mm de diamètre. Cette pastille est ensuite cassée en plusieurs morceaux qui sont placés dans la buse traversée par un flux de gaz (habituellement l'argon) et chauffés par les deux lasers CO₂.

B. Etude de la cristallisation

Une fois le verre obtenu par l'une ou l'autre des deux méthodes citées précédemment, il est nécessaire d'en étudier le mécanisme de cristallisation afin d'appliquer à l'échantillon un traitement thermique adapté en vue d'obtenir une céramique.

1. Calorimétrie différentielle à balayage

Le but d'expériences par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC, pour Differential Scanning Calorimetry) sur un échantillon vitreux est de déterminer différentes températures-clés : la température de transition vitreuse, la température de cristallisation, éventuellement la température associée à un changement de phase et enfin la température de fusion.

Le principe de la DSC est de mesurer une différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Les deux creusets en platine rhodié, dont l'un contient l'échantillon et l'autre est vide, sont placés dans un capteur fluxmétrique en alumine. L'appareil utilisé au cours de cette thèse est un Setaram MULTI HC 1600, permettant d'atteindre 1600 °C. Les conditions expérimentales utilisées pour ce travail de thèse sont des rampes de chauffage et de refroidissement de 10 °C/min et sous atmosphère inerte (flux d'argon à 20 ml/min). Pour l'analyse, l'échantillon, pesant quelques centaines de milligrammes, peut être sous forme pulvérulente ou massive. Dans ce manuscrit, toutes les températures obtenues par DSC sont les températures dites « onset » (correspondant au début des pics observés).

En comparant les résultats pour une même composition de verre introduite soit sous forme de poudre soit sous forme de massif, il est alors possible de déterminer le mécanisme de cristallisation dudit verre. En effet, un mécanisme de cristallisation surfacique aura tendance à déplacer le pic de cristallisation vers des températures plus basses pour un échantillon pulvérulent, nécessitant alors moins d'énergie qu'un échantillon massif. Un mécanisme de cristallisation volumique sera caractérisé par des températures de cristallisation similaires, que l'échantillon soit sous forme pulvérulente ou massive [2]. Néanmoins, il n'est pas rare lors de ce type d'analyse que deux pics se recouvrent. De plus, bien qu'il soit possible de connaître le type de transformation ayant lieu dans l'échantillon (endothermique ou exothermique), il est bien souvent difficile d'en connaître la nature exacte ; par exemple, la cristallisation d'une phase et une transformation polymorphique causeront toutes deux des pics exothermiques.

La théorie classique de la nucléation (CNT), reposant sur des considérations thermodynamiques, permet de prévoir à travers des diagrammes température-temps-taux de transformation (TTT) le taux de cristallisation d'un verre à une température et un temps donnés. Si cette théorie rend possible la description simplifiée des phénomènes physiques à l'origine de la cristallisation des verres, il a été montré qu'elle ne permet pas toujours d'établir un modèle prédictif quantitatif. Par conséquent, de nouvelles théories émergent encore aujourd'hui afin de mieux prédire la cristallisation des verres [3]. La CNT n'a donc pas

été employée dans ce travail, et la cristallisation des verres présentés dans ce manuscrit en vue d'obtenir des céramiques transparentes a été étudiée par une approche essai-erreur.

Les études par DSC dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Sandra Ory.

2. Diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre *in situ* en température permet de connaître la nature des phases cristallines et les domaines de températures auxquelles elles sont stables d'un échantillon. Cette technique permet de différencier aisément la cristallisation d'une phase d'une transformation polymorphique par l'évolution des pics de diffraction observés. Néanmoins, le mécanisme de cristallisation du verre (surficiel ou volumique) ne pourra pas être déterminé par cette technique seule.

Au cours de ce travail, la DRX sur poudre *in situ* en température a été conduite sur un diffractomètre D8 Advance Série II équipé d'une anti-cathode en cuivre et fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano (mode θ - θ). Lors de la collection des diffractogrammes, le traitement thermique pouvant s'étendre de la température ambiante à 1200 °C a été assuré par des éléments résistifs en Kanthal® (four HTK 1200N - Anton Paar). Pour l'analyse, les échantillons sont au préalable broyés et placés dans une coupelle en alumine dont le fond était recouvert d'une feuille de platine rhodié afin d'éviter toute réaction entre la coupelle et l'échantillon au cours de l'analyse.

C. Traitements thermiques de cristallisation

A partir des mesures effectuées par DSC et/ou par DRX sur poudre *in situ* en température, il est possible de déterminer une gamme de température adéquate pour la cristallisation d'une phase cristalline choisie à partir du verre parent. Le recuit alors effectué est dit « de cristallisation ». Les recuits de cristallisation ont été réalisés dans un four tubulaire, permettant de travailler sous atmosphère réductrice (mélange azote-hydrogène) dans le cas d'échantillons dopés, en particulier pour favoriser la forme divalente de l'euprasiu.

Une étude réalisée dans le cadre de ce travail, non détaillée ici, a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de montée et de descente en température, ainsi que du support employé sur la transparence de céramiques obtenues par cristallisation du verre dans le cas d'un mécanisme de cristallisation surficiel. Par conséquent, les échantillons cristallisés sous forme massive dans le but de synthétiser des céramiques transparentes ont été placés dans une nacelle en alumine et les vitesses de montée et de descente en température fixées à 3 °C/min. Le plus souvent, une optimisation du couple température/temps par essai-erreur est nécessaire pour l'obtention de céramiques entièrement cristallisées et sans fissuration. Afin de réaliser des études de détermination structurale rapidement, certains verres ont été cristallisés sous forme de poudre lorsque ceux-ci montrent un mécanisme de cristallisation surficiel. La poudre du verre parent a

alors été placée sur un support en platine renforcé rhodium et les vitesses de montée et de descente en température étaient de 10 °C/min.

D. Techniques de diffraction

1. Rayons X de laboratoire

Au cours de ce travail portant sur l'étude de vitrocéramiques et céramiques, la diffraction des rayons X (DRX) constitue un outil de choix. Elle est notamment employée pour vérifier la nature des phases cristallines des échantillons, mais également dans certains cas pour réaliser les déterminations structurales de nouvelles phases cristallines. L'acquisition des diffractogrammes est effectuée sur un diffractomètre D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEye XE d'ouverture variable commercialisé par la société Bruker. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre et fonctionne en géométrie Bragg-Brentano (mode θ - θ). Le faisceau incident est composé des deux raies $K\alpha_1$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$) du cuivre et a pour longueur d'onde moyenne $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$. Pour les acquisitions de routine, aussi bien que pour les acquisitions destinées à la détermination de nouvelles structures cristallines, les paramètres d'acquisition sont optimisés en fonction du matériau analysé.

2. Rayonnement synchrotron

Dans certains cas, la diffraction des rayons X de laboratoire peut s'avérer insuffisante en termes de résolution de pics et de rapport signal sur bruit pour pouvoir déterminer correctement la structure d'une nouvelle phase cristalline synthétisée, en particulier dans le cas de pics de sur-structure de faible intensité. La diffraction par rayonnement synchrotron permet alors d'obtenir des résolutions fortement accrues ainsi qu'un meilleur rapport signal/bruit, comme montré figure 12.

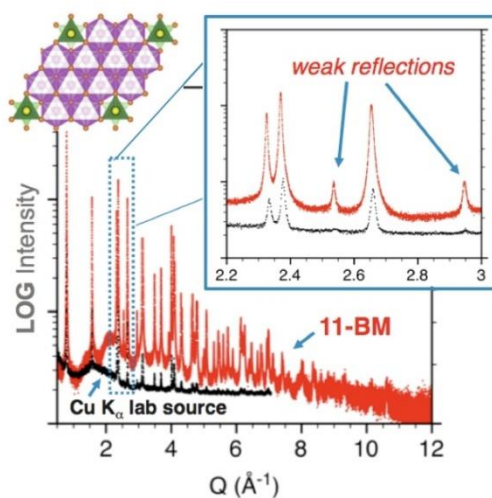


Figure 12 : Intérêt du rayonnement synchrotron pour la détermination structurale d'un composé en feuillets par rapport aux rayons X de laboratoire [4].

Certains échantillons dans le cadre de cette thèse ont été envoyés pour être analysés sur la ligne 11BM de l'Advanced Photon Source (APS) à Argonne, située aux Etats-Unis dans le cadre du mail-in service [5], [6]. Le rayonnement synchrotron ayant une plus courte longueur d'onde, calibrée à environ 0,413 Å, celui-ci permet de débiter l'analyse à $d = 0,49$. La courte longueur d'onde, et donc forte énergie (environ 3 keV) permet de minimiser les phénomènes d'absorption important pour les oxydes. Pour l'analyse, les échantillons sont placés dans des capillaires en kapton de 0,8 mm de diamètre sous forme pulvérulente. Les analyses sont réalisées sur une gamme angulaire de 1° à 60° avec un pas de $0,001^\circ$ pour un temps d'analyse d'environ une heure.

3. Electrons

Par rapport à la diffraction des rayons X sur poudre, la diffraction électronique permet une analyse à l'échelle nanométrique de la structure cristalline d'un échantillon. Une seule cristallite est étudiée lors de l'analyse, ce qui permet alors d'isoler une phase si l'échantillon est polyphasique. La diffraction électronique permet notamment de déterminer les paramètres de maille d'une phase cristalline ainsi que ses conditions d'extinction.

Les analyses sont réalisées grâce à un MET CM20 équipé d'un filament de LaB_6 et opérant à une tension d'accélération de 200 kV. Pour l'analyse, les échantillons sont le plus souvent placés sous forme de poudres mélangées à de l'éthanol sur des grilles en cuivre recouvertes par une membrane en carbone amorphe trouée. Les grilles sont ensuite placées sur un porte-échantillon à double tilt d'orientation. L'avantage d'un tel porte-échantillon est de pouvoir orienter convenablement la cristallite étudiée afin qu'elle soit dans un axe de zone préalablement choisi. Il est toutefois possible de réaliser des analyses par diffraction électronique sur des échantillons massifs. Le mode de préparation alors mis en œuvre est décrit plus loin dans la suite de ce chapitre.

Les études par diffraction électronique dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Mathieu Allix et Cécile Genevois.

E. Détermination structurale

Dans certains cas, la structure de la phase cristalline d'un échantillon est connue. Les différentes techniques de diffraction sur poudre présentées précédemment permettent alors de vérifier que la phase présumée est bien celle présente dans l'échantillon. En particulier, l'indexation des diffractogrammes acquis par diffraction des rayons X est réalisée par comparaison avec la base de données ICDD Pdf-4. Dans d'autres cas, la structure n'est pas répertoriée ; il est alors nécessaire de la déterminer.

Dans le cas d'une détermination structurale, la première étape consiste à établir une maille à partir du diffractogramme collecté. Deux logiciels d'autoindexation, Dicvol [7] et Treor [8], implémentés dans la suite FullProf [9] permettent de tester les différents systèmes cristallins

et de proposer une maille indexant les réflexions observées sur le diffractogramme. Les données acquises par diffraction électronique vont alors compléter ces résultats. Dans certains cas, il est possible d'identifier plus simplement une phase cristalline dont la structure est proche du composé inconnu. On parle alors de phase isostructurale. La structure accessible dans la base de données ICSD sert alors de base pour les différentes méthodes d'affinement présentée ci-après.

1. Méthode de Le Bail

L'affinement par la méthode dite « Le Bail » permet d'affiner les paramètres de maille de la nouvelle phase (position des pics de diffraction) et le profil des pics (intensité et largeur des pics de diffraction) [10]. Par ailleurs, il est aussi possible de vérifier lors d'un affinement par la méthode de Le Bail que les conditions d'extinction déterminées par diffraction électronique sont correctes. Cette méthode permet de plus de déterminer la taille de cristallites analysées. L'affinement est alors réalisé en mode «paramètres fondamentaux», c'est-à-dire que l'affinement est réalisé en prenant en compte la contribution instrumentale dans la largeur des pics de diffraction dont le profil est affiné, permettant de discriminer celle-ci de l'effet de taille et de contrainte. Dans ce travail, les affinements sont réalisés par l'intermédiaire du logiciel Jana2006 [11].

2. Charge Flipping

Après l'étape d'indexation il convient de déterminer le motif structural de la maille cristalline (nature des atomes, position et occupation). La méthode employée au cours de cette thèse a été celle du charge flipping [12], effectuée par l'intermédiaire du logiciel SUPERFLIP [13] implémenté dans Jana2006. Les différents atomes sont alors localisés en fonction des densités électroniques, ou densité de charge, visibles sur des cartes de Fourier. La méthode de charge-flipping est une méthode itérative qui repose sur des transformées de Fourier successives entre l'espace direct (densités électroniques) et l'espace réciproque (facteurs de structure). A chaque étape, la densité électronique présente des pics positifs et négatifs dus à une mauvaise assignation. Lorsqu'ils ne dépassent pas une certaine limite δ , le signe des pics négatifs devient alors positif (charge flipping) et une nouvelle fonction de densité électronique est établie. Généralement, après une étape de charge flipping, les atomes les plus lourds sont correctement situés dans la maille.

3. Méthode de Rietveld

Après l'étape de charge-flipping, il est possible d'effectuer un affinement structural par la méthode de Rietveld [14]. En plus des paramètres microstructuraux, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacements atomiques (agitations thermiques) peuvent alors être affinés pour chaque atome. Dans le cas d'un échantillon polyphasique, un affinement par la méthode de Rietveld permet de quantifier les proportions de chaque phase cristalline.

Dans le cas d'atomes dont la position est plus difficile à déterminer par la méthode de charge flipping en raison de leur faible densité électronique par rapport aux autres atomes présents dans la structure, des cartes de Fourier différence sont ensuite utilisées. Ces cartes sont utiles pour localiser des atomes présents dans des sites partiellement occupés ou bien des atomes légers comme par exemple l'oxygène. Le principe est alors d'assigner une certaine densité électronique, localisée dans la structure, à un atome. Cette assignation se fait grâce aux différentes longueurs de liaisons ainsi qu'aux polyèdres de coordination [15]. Par la suite, il est toujours nécessaire d'effectuer un affinement par la méthode de Rietveld afin de déterminer plus précisément la localisation de l'atome dans la maille.

4. Facteurs de reliabilité

Les facteurs de reliabilité permettent de caractériser l'accord entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme observé et d'en déduire la qualité de l'affinement réalisé. On distingue trois facteurs [16] :

- le résidu du profil : $Rp = \frac{\sum_i |I_{obs\ i} - I_{calc\ i}|}{\sum_i I_{obs\ i}} \times 100$
- le résidu pondéré du profil : $wRp = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (I_{obs\ i} - I_{calc\ i})^2}{\sum_i W_i I_{obs\ i}^2}} \times 100$
- le Goodness Of Fit (GOF) : $\chi^2 = \left(\frac{wRp}{R_{exp}}\right)^2$

où $I_{obs\ i}$ est l'intensité observée, $I_{calc\ i}$ l'intensité calculée, W_i le poids associé à l'intensité observée et R_{exp} le résidu attendu de l'expérience.

Bien que ces facteurs soient de bons indices quant à la réussite de la détermination structurale, une analyse méticuleuse de la structure n'en reste pas moins nécessaire, notamment à travers les différentes longueurs de liaisons, afin de s'assurer de la véracité du modèle.

F. Analyses microstructurales

Une fois la structure cristalline de la céramique déterminée, il est nécessaire d'en étudier la microstructure. En effet, celle-ci va avoir un fort impact sur la transparence finale de la céramique.

1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à analyser la surface d'un échantillon en balayant celle-ci avec un faisceau d'électrons. La plage d'observation d'un MEB varie de plusieurs microns à une dizaine de nanomètres. Les électrons du faisceau incident vont interagir de différentes façons avec l'échantillon. Les électrons incidents peuvent arracher des électrons peu liés aux atomes de surface ; ces électrons sont appelés électrons

secondaires. Le contraste alors obtenu est de topologie, caractérisant la morphologie de la surface de l'échantillon. Les électrons du faisceau incident peuvent également interagir avec les atomes situés plus profondément dans l'échantillon et conduire à l'émission d'électrons rétrodiffusés, dont le nombre va être dépendant du numéro atomique de l'atome. Ce phénomène conduit à l'observation d'un contraste chimique dit « de phase », où les zones les plus claires correspondront aux phases les plus lourdes de l'échantillon et inversement. Enfin, les électrons incidents peuvent aussi exciter les atomes présents dans l'échantillon. En se désexcitant, ceux-ci vont émettre un photon X caractéristique qu'il est alors possible de détecter afin de déterminer la composition de l'échantillon. Cette analyse élémentaire est appelée EDS, ou Energy Dispersive X-Rays Spectrometry. Le volume sondé lors d'une analyse EDS est de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}^3$.

Au cours de cette thèse, les observations MEB ont été réalisées avec un microscope FEG Merlin Compact ZEISS équipé d'une colonne GEMINI I. Afin de réaliser des études par MEB, les échantillons doivent préalablement être polis afin d'assurer la planéité de la surface observée ainsi que l'absence de rayure. Pour ce faire, des papiers de polissage recouverts de carbure de silicium sont utilisés, ainsi que des suspensions d'alumine dont la granulométrie la plus fine est de $1\text{ }\mu\text{m}$. Enfin, les échantillons sont métallisés avec du carbone afin d'éviter l'accumulation de charges à leur surface, les matériaux céramiques n'étant pas conducteurs.

Les observations MEB dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Emmanuel Veron.

2. Microscopie électronique en transmission

Le recours à un Microscope Electronique en Transmission (MET) est un outil de choix pour observer de façon plus fine la structure des céramiques synthétisées. Par ailleurs, les différentes techniques de diffraction sur poudre présentées précédemment ne permettent de déterminer qu'une structure moyenne de l'échantillon. Il peut être intéressant dans certains cas de vérifier à l'échelle nanométrique la variation de cette structure moyenne.

Le domaine de résolution d'un MET varie en effet du micron jusqu'à l'échelle atomique. Lors de l'analyse MET, un faisceau d'électron traverse l'échantillon qui doit être très fin (quelques dizaines de nanomètres). Pour ce faire, l'échantillon peut être soit pulvérulent soit massif. La préparation d'un échantillon pulvérulent est rapide car elle ne demande qu'une étape de broyage fin, mais il n'est pas toujours évident d'obtenir de larges zones fines et d'avoir une vision de l'organisation de la microstructure. Au contraire, la préparation d'un échantillon massif (lame mince) est beaucoup plus longue mais permet d'obtenir un échantillon plus homogène en épaisseur avec de larges zones minces.

Le mode de préparation des échantillons pulvérulents a été décrit précédemment dans ce chapitre. Dans le cas d'échantillons massifs, ceux-ci sont tout d'abord découpés de façon à ne faire qu'un millimètre d'épaisseur, puis ils sont progressivement amincis lors de polissages successifs sur des disques incrustés diamant jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ $50\text{ }\mu\text{m}$. Par la suite, les échantillons sont percés par bombardement d'ions argon

grâce à un PIPS (Gatan Precision Ion Polishing System). Ainsi, les bords du trou percé sont suffisamment minces pour effectuer les observations et analyses.

Au cours d'une analyse MET, deux modes d'imageries sont possibles : l'imagerie en champ clair et l'imagerie en champ sombre, schématisées figure 13. L'imagerie en champ clair est obtenue en sélectionnant, grâce à un diaphragme objectif, uniquement le faisceau transmis c'est-à-dire les électrons ayant traversé la matière sans subir d'interactions. Ce type d'imagerie permet de visualiser la microstructure d'un échantillon, avec un contraste de phases lié aux conditions de diffraction. En effet, un contraste sombre signera des zones en condition de Bragg alors qu'un contraste clair caractérisera des zones qui ne diffractent pas (amorphes ou hors conditions de Bragg).

L'imagerie en champ sombre, quant à elle, consiste à sélectionner un ou plusieurs faisceaux diffractés. Pour ce type d'imagerie, seules les parties de l'échantillon ayant été à l'origine du faisceau sélectionné apparaîtront claires. Ce type d'imagerie permet donc de focaliser l'analyse sur un seul type de phase. Au cours de ce travail de thèse, les études par microscopie électronique en transmission ont majoritairement été réalisées sur un MET Phillips CM20 LaB₆ fonctionnant à 200 kV.

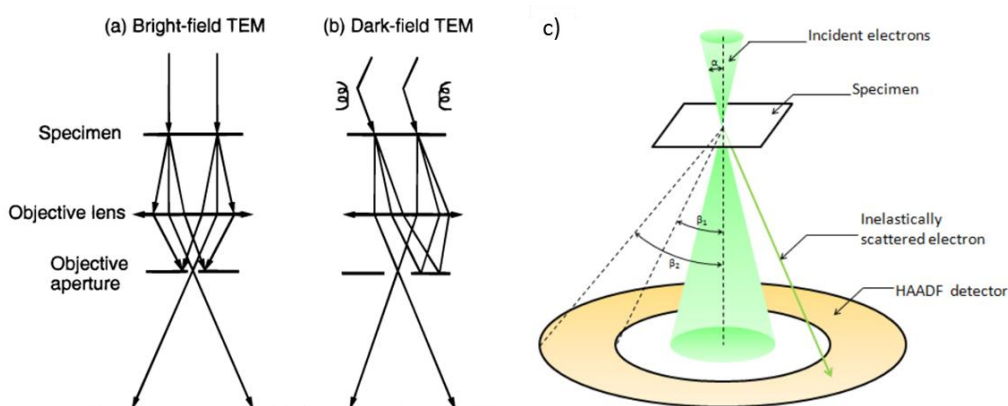


Figure 13 : Représentation schématique des modes d'imagerie MET. a) Champ clair, b) Champ sombre [17], c) STEM-HAADF [18].

Enfin, il est parfois nécessaire de contrôler à l'échelle atomique la structure cristalline déterminée au préalable par différentes techniques de diffraction sur poudres. Dans ce but, de l'imagerie en mode STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field) a été effectuée sur un MET ARM200 CF JEOL équipé d'un canon FEG et de deux correcteurs d'aberration de de sphéricité (image et sonde). Ce type d'imagerie consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une sonde électronique très fine (inférieure à 1 Å) et à ne collecter que les électrons ayant diffusé à un angle supérieur à 50 mrad sur un détecteur annulaire. Le contraste obtenu est alors lié aux numéros atomiques des atomes analysés à travers l'échantillon.

Les observations MET dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Cécile Genevois et Mathieu Allix.

G. Caractérisations optiques

Les analyses optiques constituent l'étape finale d'étude des nouvelles céramiques transparentes. En effet, une fois les caractérisations optiques réalisées, il va alors être possible de les relier à leur microstructure ainsi qu'à leur structure cristalline.

1. Transmittance

Les mesures de transmittance permettent de quantifier la transparence d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Elles sont effectuées grâce à un spectrophotomètre à double faisceau, permettant ainsi de calculer le rapport d'intensité perçue entre une référence (ici l'air ambiant) et l'échantillon. La formule de la transmittance est alors : $\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$, où I est l'intensité détectée à l'arrière de l'échantillon et I_0 celle détectée à l'arrière de la référence.

Au cours de cette thèse, les mesures de transmittance ont été effectuées grâce à un spectrophotomètre Cary 5000, pour des gammes de longueurs d'ondes allant de 200 nm à 3200 nm. Pour cette gamme, deux détecteurs différents sont nécessaires. Le changement de détecteur, fixé à 800 nm, induit un léger décrochage sur les courbes obtenues. Pour l'analyse, les échantillons sont polis de façon à obtenir deux surfaces planes et parallèles. Par ailleurs, pour des céramiques polycristallines, l'épaisseur des échantillons joue un rôle majeur dans les résultats obtenus en transmittance. Ainsi, l'épaisseur des échantillons est systématiquement corrigée à 1 mm, grâce à la formule proposée par Lallemant *et. al.* [19].

2. Photoluminescence

Les mesures de photoluminescence consistent à exciter le matériau à l'aide de photons optiques et à analyser sa réponse, sous forme de lumière visible. On distingue les mesures d'émission et d'excitation de photoluminescence. Lors d'une mesure d'émission la longueur d'onde de la source excitatrice est fixe et l'émission est mesurée sur une certaine gamme de longueur d'onde en fonction du détecteur et du monochromateur utilisés. Pendant une mesure d'excitation, la longueur d'onde excitatrice varie alors que la longueur d'onde détectée est fixe. Les spectres d'excitations donnent des informations sur les longueurs d'onde de la source à utiliser pour pouvoir exciter efficacement le matériau.

Un laser pulsé à oscillateur paramétrique optique est utilisé pour l'excitation des mesures d'émission et l'acquisition est effectuée par une caméra CCD (Princeton Instruments, PI-MAX 4) couplée à un monochromateur (Princeton Instruments, Acton SP 2300). Afin de s'affranchir d'un effet de quenching thermique (perte de luminescence due à l'émission de chaleur), certains spectres d'émission doivent être obtenus à 10 K à l'aide d'un cryostat. Pour les mesures en mode excitation, l'excitation est fournie par une lampe blanche (EQ-99X LDLS, ENERGETIQ) couplée à un monochromateur visible.

3. Luminescence persistante

On distingue trois expériences de luminescence persistante : l'émission de luminescence persistante, la mesure des déclin de luminescence persistante et l'excitation de luminescence persistante. La première est l'analogue de l'émission de photoluminescence mais après arrêt de l'excitation. Le spectre obtenu donne accès aux centres luminescents émettant en persistance et pourra être comparé au spectre d'émission classique afin de savoir si les mêmes centres émetteurs sont retrouvés. La mesure du déclin de luminescence persistante consiste à enregistrer l'intensité de luminescence en fonction du temps après arrêt de l'excitation. Cette mesure donne directement accès à la comparaison des performances des matériaux à luminescence persistante. Des mesures absolues, avec une intensité de luminescence persistante calibrée en radiance ont été effectuées. Enfin, l'excitation de luminescence persistante consiste à mesurer l'intensité de luminescence persistante à un temps donné après excitation à une longueur d'onde fixée. La longueur d'onde d'excitation est ensuite changée et l'expérience réitérée. Cette mesure d'excitation de luminescence persistante donne alors accès aux longueurs d'onde capables d'activer la luminescence persistante.

Dans le cas des mesures des spectres de luminescence persistante des LED (ThorLabs) sont utilisées pour exciter les matériaux. Une diode électroluminescente de téléphone portable (w-LED, 2740 Lux) a également été utilisée afin de démontrer la possible charge de luminescence persistante par des LED blanches de faible puissance. Les déclin de luminescence persistante calibrés en radiance sont obtenus en intégrant l'intensité d'émission persistante mesuré à l'aide d'un photo multiplicateur (R11041, Hamamatsu Photonics) couplé à un détecteur photodiode calibré en $\text{mW.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ (S-025-H, Electro-Optical System Inc.). La source d'excitation utilisée dans ce cas est une lampe Xe 300 W (module UV) pendant 5 minutes.

Les mesures de propriétés optiques actives dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par Victor Castaing (IRCP).

Remerciements

Je souhaite remercier ici les différents laboratoires et instituts de recherche ayant permis l'accès aux techniques non-disponibles au CEMHTI :

- L'utilisation de la Source Avancée de Photons du Laboratoire National d'Argonne a bénéficié du soutien du Département de l'Energie des Etats-Unis, Office des Sciences, Bureau des Sciences Fondamentales de l'Energie, dans le cadre du contrat n° DE-AC02-06CH11357,
- Je tiens à remercier l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO UMR 7327) pour l'accès au MEB, le laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN UMR 7374) à Orléans pour l'accès au CM20 MET ainsi que le Centre de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences et Techniques d'Orléans pour l'accès au PIPS.
- Le MET ARM200CF JEOL a été acquis dans le cadre d'un projet cofinancé par l'Union européenne, la Région Centre-Val de Loire et le ministère français de la recherche (MESRI-DRRT). L'Europe s'est engagée dans la région Centre-Val de Loire avec le Fonds européen de développement régional (FEDER).
- Les caractérisations des propriétés optiques actives (photoluminescence et luminescence persistante) ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (ICRP UMR 8247) par V. Castaing, encadré par B. Viana, dans le cadre de sa thèse.

Références

- [1] "Aerodynamic Levitation | CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France." [Online]. Available: <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/instruments/levitation.aspx>. [Accessed: 20-Jun-2019].
- [2] Al Saghir, K., "Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium. Ph.D. Thesis," Université d'Orléans, Orléans, France, 2014.
- [3] Daniel R. Neuville, Laurent Cormier, Daniel Caurant, "Chapitre 2 : Au-delà de la théorie classique de la nucléation," in *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences.
- [4] J. R. Neilson, B. Schwenzer, R. Seshadri, and D. E. Morse, "Kinetic Control of Intralayer Cobalt Coordination in Layered Hydroxides: $\text{Co}_{1-0.5x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{Cl})_x(\text{H}_2\text{O})_n$," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 23, pp. 11017–11023, Dec. 2009.
- [5] J. Wang *et al.*, "A dedicated powder diffraction beamline at the Advanced Photon Source: Commissioning and early operational results," *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 8, p. 085105, Aug. 2008.
- [6] B. H. Toby *et al.*, "Management of metadata and automation for mail-in measurements with the APS 11-BM high-throughput, high-resolution synchrotron powder diffractometer," *J Appl Crystallogr*, vol. 42, no. 6, pp. 990–993, Dec. 2009.
- [7] A. Boulton and D. Louër, "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method," *J Appl Crystallogr*, vol. 24, no. 6, pp. 987–993, Dec. 1991.
- [8] L. Eriksson and M. Westdahl, "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. By P.-E. WERNER," p. 4.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, Oct. 1993.
- [10] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, "Ab initio structure determination of LiSBWO_6 by X-ray powder diffraction," *Materials Research Bulletin*, vol. 23, no. 3, p. 6, 1988.
- [11] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, "Crystallographic Computing System JANA2006: General features," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, no. 5, Jan. 2014.
- [12] G. Oszlanyi and A. Suto, "Ab initio structure solution by charge flipping," *arXiv:cond-mat/0308129*, Aug. 2003.
- [13] L. Palatinus and G. Chapuis, "SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 4, pp. 786–790, Aug. 2007.
- [14] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.
- [15] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *1 Sept. 1976*, vol. A32, no. 5, pp. 751–67.
- [16] R. J. Hill and R. X. Fischer, "Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis," *J Appl Crystallogr*, vol. 23, no. 6, pp. 462–468, Dec. 1990.
- [17] Z. L. Wang, "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 6, pp. 1153–1175, Feb. 2000.
- [18] "Keywords 'HAADF-STEM' | Keywords | Glossary of TEM Terms | JEOL." [Online]. Available: https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=HAADF-STEM. [Accessed: 30-Jul-2019].
- [19] L. Lallemand, V. Garnier, G. Bonnefont, A. Marouani, G. Fantozzi, and N. Bouaouadja, "Effect of solid particle impact on light transmission of transparent ceramics: Role of the microstructure," *Optical Materials*, vol. 37, pp. 352–357, Nov. 2014.

Chapitre 3 : Propriétés de luminescence persistante de la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$

A. Etude structurale de la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée.....	62
1. Limites d'élaboration.....	62
2. Cristallisation directe à partir du liquide fondu ($0 \leq x < 0,1$).....	64
3. Cristallisation à partir du verre ($0,1 \leq x \leq 0,5$).....	67
B. Synthèse de céramiques transparentes.....	69
C. Etude des propriétés de luminescence persistante.....	70
1. Variation de la couleur émise.....	70
2. Excitation par de la lumière visible.....	72
3. Amélioration du temps de rémanence.....	73
D. Conclusion.....	74
Références.....	75
Chapitre 4 : Structure et propriétés optiques de nouvelles céramiques transparentes dans le pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
A. Elaboration et domaines de cristallisation.....	80
B. Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$	83

Le composé SrAl_2O_4 fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés de luminescence persistante verte, qui en font l'un des matériaux les plus efficaces lorsqu'il est dopé [1], [2]. Il possède trois polymorphes, un polymorphe monoclinique ($P2_1$, ICSD 160296, $a = 8,44 \text{ \AA}$, $b = 8,82 \text{ \AA}$, $c = 5,16 \text{ \AA}$, $\beta = 93,41^\circ$) et deux polymorphes hexagonaux ($P6_3$, ICSD 160299, $a = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 8,51 \text{ \AA}$ à 800°C ; $P6_322$, ICSD 160300, $a = 5,17 \text{ \AA}$, $c = 8,55 \text{ \AA}$ à 1000°C). D'après la littérature, la transition de phase $P2_1 \rightarrow P6_3$ se déroule à environ 650°C [3] et la transition $P6_3 \rightarrow P6_322$ à environ 860°C [4]. Toutes ces transitions sont réversibles. Les polymorphes $P2_1$ et $P6_322$ sont représentés figure 14 pour comparaison. Ces deux structures consistent en un réseau en trois dimensions d'unités tétraédriques AlO_4 reliées par les sommets, et formant des canaux selon l'axe c dans lesquels sont insérés les atomes de strontium. La principale différence entre ces deux structures réside dans l'arrangement selon c de ces unités, restructurant alors les canaux dans le plan ab .

Récemment, une étude menée par Shinozaki *et. al.* a mentionné la stabilisation du polymorphe hexagonal $P6_322$ seul à température ambiante par cristallisation du verre et a montré que ce polymorphe semblait présenter de meilleures propriétés de luminescence persistante que le polymorphe monoclinique [5]. Néanmoins, le polymorphe $P6_322$ étant difficilement stabilisé à température ambiante, le polymorphe monoclinique reste le plus étudié [6]-[10]. De nombreuses études portent sur l'optimisation de ses propriétés, en particulier grâce à un choix adéquat des dopants et de leurs proportions. Parmi ces résultats, la proportion $1\text{Eu}^{2+}/2\text{Dy}^{3+}$, c'est-à-dire 1 % molaire de Eu^{2+} et 2 % molaire de Dy^{3+} insérés en substitution de Sr^{2+} , semble être la plus efficace [11].

Récemment, l'existence d'une nouvelle solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, métastable et accessible via la cristallisation complète du verre a été démontrée dans notre laboratoire au cours du post-doctorat d'A. Fernandez-Carrion [12]. La structure moyenne de cette solution-solide a été déterminée par diffraction du rayonnement synchrotron sur poudre comme appartenant au système hexagonal, dans le groupe d'espace $P-62c$ (ICSD 259662, $a = 8,84 \text{ \AA}$, $c = 16,90 \text{ \AA}$ pour $x = 0,2$). Ces résultats ont permis de mettre en évidence de très fortes similitudes entre la structure moyenne de cette solution-solide et la structure du polymorphe hexagonal $P6_322$ de SrAl_2O_4 , comme montré figure 14. La substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, combinée à la création de lacunes de Sr^{2+} , induit un réarrangement des unités tétraédriques selon l'axe c . Cinq sites cristallographiques différents ont été identifiés pour le cation Sr^{2+} dans la représentation moyenne de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, alors que le polymorphe $P6_322$ de SrAl_2O_4 n'en comporte qu'un seul. Plusieurs céramiques transparentes appartenant à cette solution-solide ont pu être synthétisées. La transparence de ces céramiques a été attribuée en partie à une forte orientation de la croissance cristalline, venant diminuer l'effet de biréfringence du au système cristallin hexagonal [13]. Une fois dopées avec de l'euporium, celles-ci présentent des propriétés de luminescence, qu'il est possible de moduler en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

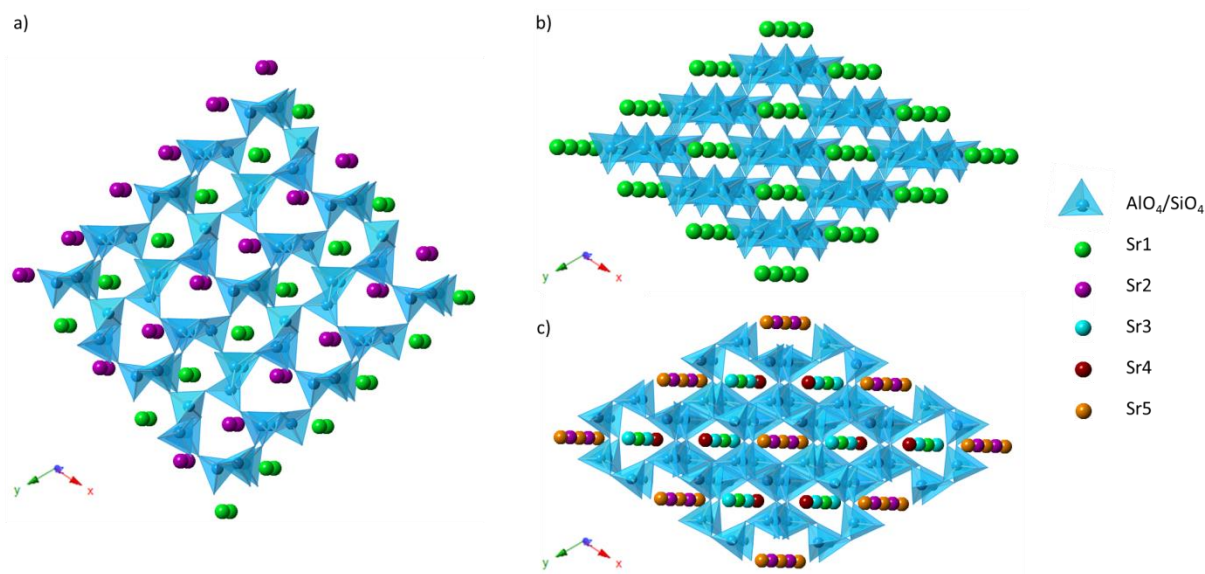


Figure 14 : Comparaison des structures cristallines abordées dans ce chapitre, a) SrAl_2O_4 , $P2_1$, ICSD 160299, b) SrAl_2O_4 , $P6_322$, ICSD 160300, c) $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, $x = 0,2$, $P-62c$, ICSD 259662.

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée Eu^{2+} et Dy^{3+} . La similitude entre la structure moyenne de cette solution-solide et celle du polymorphe hexagonal $P6_322$ de SrAl_2O_4 , ainsi que le co-dopage des échantillons avec de l'euporium et du dysprosium, devaient permettre la synthèse de céramiques transparentes possédant des propriétés de luminescence persistante. La synthèse des échantillons s'est déroulée dans notre laboratoire et l'analyse de leurs propriétés optiques a été réalisée à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) par V. Castaing dans le cadre de sa thèse.

A. Etude structurale de la solution solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée

1. Limites d'élaboration

La figure 2 ci-dessous reprend les différentes températures nécessaires à l'élaboration des compositions étudiées ($0 \leq x \leq 0,5$). Il n'a pas été possible de vitrifier la composition $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x = 0$), même en utilisant un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 (ADL), contrairement à Shinozaki *et al.* qui ont pourtant employé un système d'élaboration similaire [5]. Une vitesse de trempe moins importante pourrait expliquer cette différence. De la silice a donc été ajoutée progressivement aux compositions, en vue d'aider à la vitrification. Les compositions ont été calculées en respectant la formule $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, déterminée précédemment par A. Fernandez-Carrion.

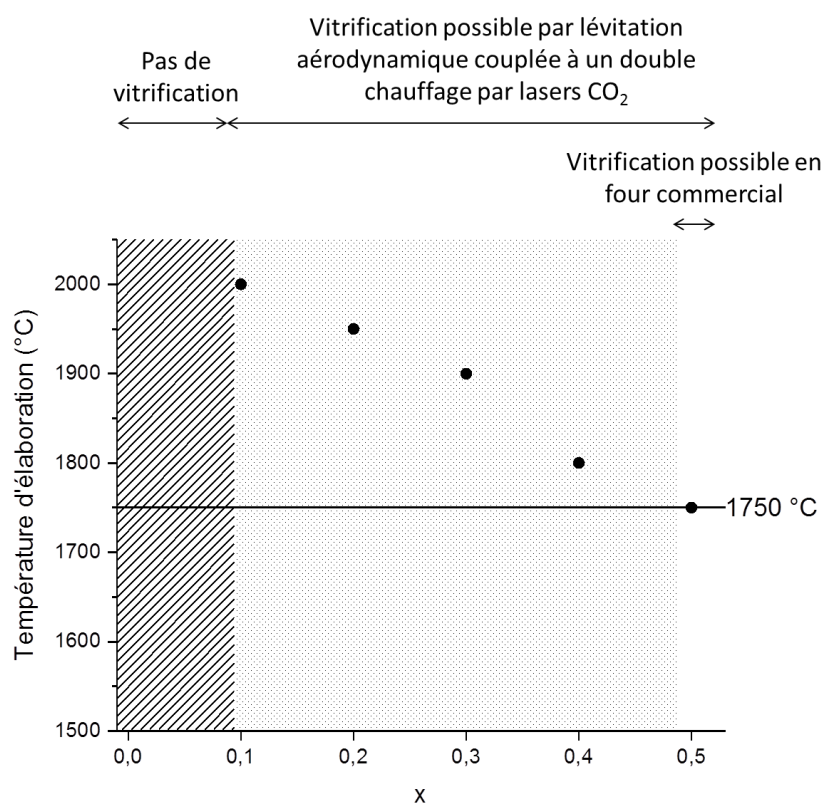


Figure 15 : Températures nécessaires à la vitrification des compositions appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée Eu^{2+} , Dy^{3+} .

Jusqu'à environ 18 % molaire de silice ($x = 0,1$), il n'a pas été possible de vitrifier les échantillons, même en appliquant une trempe telle que celle obtenue par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 . Cette gamme de composition apparaît hachurée sur la figure 15. Les phases cristallines ont donc été obtenues par cristallisation directe à partir du liquide. A partir de $x = 0,1$, les échantillons ont pu être vitrifiés par un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 (zone grisée de la figure 15). Les phases cristallines correspondantes ont été obtenues par cristallisation complète du verre. Pour la composition $x = 0,5$ en particulier, sa température de vitrification plus basse a permis l'élaboration du verre dans un four commercial, à 1750 °C. Une céramique de grande taille a été synthétisée pour cette composition (voir section B). Néanmoins, afin d'éviter toute contamination de la part du creuset en platine employé pour cette méthode d'élaboration, l'étude des phases cristallines obtenues par cristallisation de ce verre a été menée sur un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 .

2. Cristallisation directe à partir du liquide fondu ($0 \leq x < 0,1$)

Comme mentionné précédemment, pour les compositions $x < 0,1$, les phases cristallines ont été obtenues directement par cristallisation à partir du liquide. Les phases cristallines obtenues ont été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre. Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,05, la phase cristalline formée a été indexée par la maille du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 , comme montré figure 16a. Les compositions $x = 0,08$ et 0,09, sont biphasiques et la présence d'un des polymorphes hexagonaux a été constatée, en particulier à $2\theta = 29,2^\circ$ où le pic de diffraction est exacerbé par rapport au polymorphe monoclinique seul. De par leurs fortes similitudes en termes de position et de nombre de pics de diffraction, il n'a pas été possible de déterminer quel polymorphe hexagonal, $P6_3$ ou $P6_322$, avait été synthétisé. La maille du polymorphe $P6_3$ a été choisi en raison de son nombre de pics de diffraction supérieur à celle du polymorphe $P6_322$. Tous les pics de diffraction ont été indexés avec les deux polymorphes $P2_1$ et $P6_3$, et aucune phase secondaire n'a été constatée. Ainsi, il apparaît que les dopants ont été correctement intégrés aux différentes structures cristallines.

Dans le but d'étudier ces phases cristallines, les affinements des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur poudre ont été menés en deux temps. Dans un premier temps, des affinements par la méthode de Le Bail ont été réalisés en ne considérant que le polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 . Ces affinements ont permis de déterminer les paramètres de maille et donc les volumes de maille des différentes compositions (figure 16b). Dans un second temps, des affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés, en considérant les deux polymorphes monoclinique et hexagonal $P6_3$ de SrAl_2O_4 . Ces affinements ont permis de déterminer de façon approximative le pourcentage massique de chaque polymorphe. En effet, le recouvrement des pics de diffraction les plus intenses des deux polymorphes n'a pas permis d'affiner les proportions respectives des deux phases et les taux d'occupation des sites cristallographiques du strontium. Par conséquent, les proportions de chaque phase ont été déterminées en considérant les sites cristallographiques du strontium entièrement pleins. Les résultats de ces derniers affinements sont regroupés dans le tableau 1.

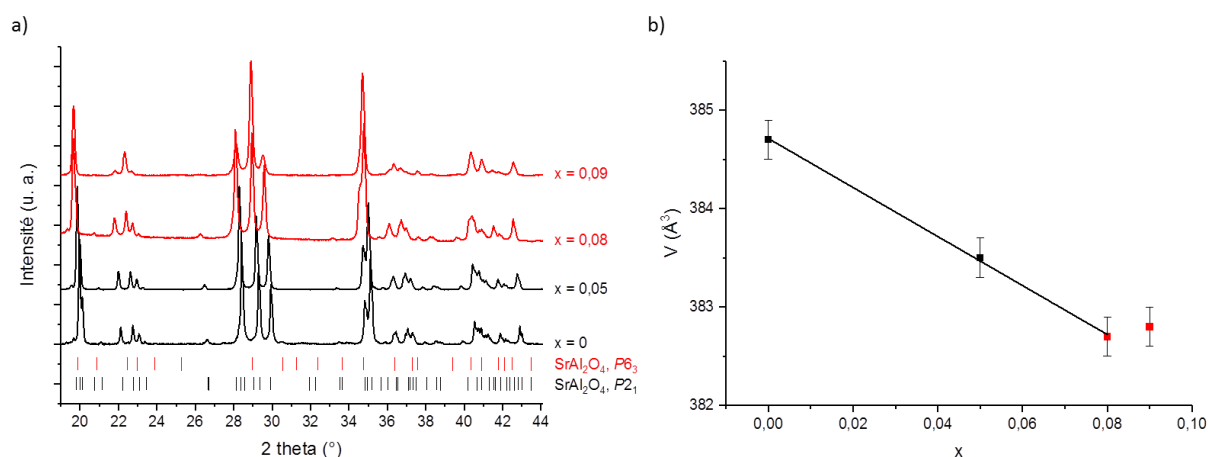


Figure 16 : a) Diffractogrammes des compositions $x = 0$ à $x = 0,09$, b) Suivi du volume de la maille monoclinique en fonction de x , déterminé par affinement par la méthode de Le Bail où la barre d'erreur représente l'incertitude de l'affinement ; les points indiqués en rouge correspondent aux compositions pour lesquelles la présence d'un polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 a été constatée, la droite noire représente la tendance linéaire des résultats jusqu'à $x = 0,8$ avec $R^2 = 0,98$.

Tableau 1 : Variation du pourcentage massique du polymorphe monoclinique en fonction de la composition déterminée par la méthode de Rietveld en considérant tous les sites strontium entièrement occupés.

Composition	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,08$	$x = 0,09$
Pourcentage massique de polymorphe monoclinique	100 %	100 %	93(4) %	9(4)%

L'étude du volume de la maille monoclinique en fonction de la composition permet de montrer que celui-ci diminue linéairement jusqu'à $x = 0,08$, où un palier semble être atteint. La diminution du volume de maille s'explique par la création de lacunes de Sr^{2+} , couplée à la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$. Cette évolution étant linéaire avec la composition, ceci démontre, d'après la loi de Végard, l'existence d'une petite solution solide, dérivée du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 et accessible par cristallisation directe du liquide. Concernant la composition $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (i. e. $x = 0$), le volume de maille est supérieur à celui reporté pour SrAl_2O_4 dans la littérature (ici $384,7(2) \text{ \AA}^3$ et reporté comme étant de $383,7 \text{ \AA}^3$ [4]). Il est considéré aujourd'hui que les dopants Eu^{2+} et Dy^{3+} vont venir en substitution des cations Sr^{2+} dans la structure cristalline [16], [17]. Cependant, la substitution des atomes de strontium par les atomes de dysprosium devrait induire la diminution du volume de la maille compte tenu de leurs rayons ioniques respectifs [16]. L'explication la plus probable est que le gonflement de la maille est dû à la méthode de synthèse, pouvant être assimilée à une trempe depuis la température de cristallisation.

Lorsque x est supérieur ou égal à $0,08$, la présence d'un polymorphe hexagonal est constatée comme le montrent les résultats du tableau 1. Les échantillons ayant tous été synthétisés dans les mêmes conditions, il est alors fort probable que la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, couplée aux lacunes de Sr^{2+} , vienne stabiliser la formation d'un polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 . La transition du polymorphe monoclinique vers un polymorphe hexagonal peut être vue comme un réarrangement des atomes dans la maille, caractérisé par une rotation des sites

tétraédriques selon l'axe c [4]. Or, il a été montré que la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ rendait les sites tétraédriques de la structure répertoriée non-équivalents entre eux, notamment par violation de la règle de Loewestein [12]. Par conséquent, la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ pourrait être responsable de la stabilisation d'un polymorphe hexagonal par rapport au polymorphe monoclinique. Ceci est de plus cohérent avec le palier observé lors de l'évolution du volume de maille en fonction de la composition reportée figure 3. Dans un premier temps, la structure cristalline monoclinique semble s'accommoder de la substitution par une simple variation des paramètres de maille. Lorsque le taux de substitution devient trop important, c'est-à-dire lorsque le volume de maille atteint ici environ $283 \text{ \AA}^3$, le polymorphe hexagonal est alors stabilisé au détriment du polymorphe monoclinique, comme le montrent les résultats du tableau 1. Par ailleurs, la synthèse a ici été réalisée sous flux d'argon, donc une atmosphère pauvre en oxygène, ce qui aurait tendance à stabiliser la formation d'un polymorphe hexagonal par un réarrangement des atomes d'oxygènes par rapport au polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 [17]–[19]. Les effets combinés de la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et de l'atmosphère de synthèse peuvent donc expliquer la stabilisation du polymorphe hexagonal au détriment du polymorphe monoclinique.

Néanmoins, la qualité des données de diffraction des rayons X de laboratoire sur poudre ne sont pas suffisantes pour permettre de détailler de façon plus précise le changement structural associé à la stabilisation du polymorphe hexagonal au cours de la substitution. Des expériences de diffraction du rayonnement synchrotron associées à des expériences de diffraction des neutrons devraient permettre de mieux appréhender ce changement. Dans le cadre de cette thèse, la nouvelle solution-solide monoclinique reportée précédemment n'a qu'un intérêt limité : les échantillons ayant cristallisés directement à partir du liquide sont tous fissurés, venant ainsi en limiter la transparence. De plus, le polymorphe hexagonal P6₃22 est reporté comme ayant de meilleures propriétés de luminescence persistante que le polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 . Pour autant, cette nouvelle solution-solide, accessible par cristallisation du liquide, pourrait permettre la synthèse rapide de grandes quantités de poudres possédant des propriétés optiques intéressantes.

3. Cristallisation à partir du verre ($0,1 \leq x \leq 0,5$)

3.1. Etude de la cristallisation des verres

Pour la gamme de composition $0,1 \leq x \leq 0,5$, il a été possible de vitrifier tous les échantillons. La cristallisation de ces verres a par la suite été étudiée par analyse thermique ainsi que par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température (voir figure 17). Trois pics exothermiques sont visibles sur l'analyse thermique figure 17a, ainsi qu'un pic endothermique attribué à la fusion de l'échantillon. A partir de ces données, la température de transition vitreuse réduite Tg_r a été calculée, en appliquant la formule $Tg_r = \frac{Tg}{Tf}$ où Tg est la température de transition vitreuse et Tf la température de fusion. La température de transition vitreuse réduite est ici de 0,66 et indique un mécanisme de cristallisation surfacique [20]. Ainsi, l'ajout de dysprosium en tant que dopant ne modifie pas le mécanisme de cristallisation par rapport aux échantillons dopés uniquement avec de l'euporium [12].

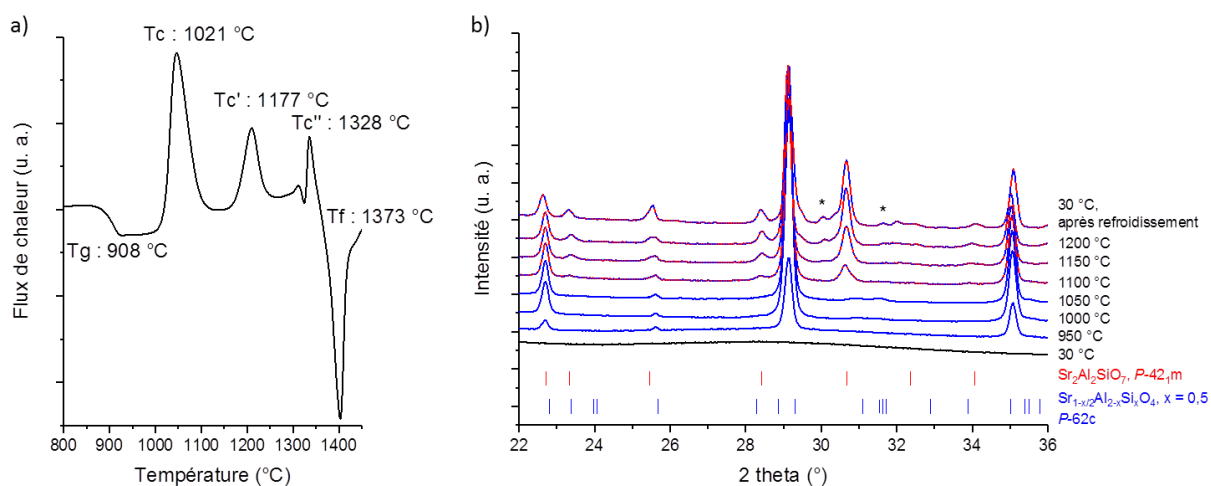


Figure 17 : a) Analyse thermique du verre de composition $x = 0,5$ dopé Eu^{2+} , Dy^{3+} , b) Suivi par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température de la cristallisation du verre de composition $x = 0,5$ dopé Eu^{2+} , Dy^{3+} , où les étoiles correspondent à une phase cristalline non-identifiée.

L'absence de pic de diffraction à température ambiante valide l'état amorphe des échantillons au début de l'analyse. Au cours du chauffage, l'échantillon commence à cristalliser vers 950 °C. Les températures de début de cristallisation pour chaque composition sont similaires, et ont tendance à légèrement augmenter lorsque x augmente. Ces températures concordent avec celles déterminées précédemment par DSC par A. Fernandez-Carrion pour les compositions dopées Eu^{2+} uniquement [12]. La phase formée initialement lors de la cristallisation peut être indexée par la structure moyenne de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$. A partir de 1100 °C, de nouveaux pics de diffraction apparaissent, correspondant à la décomposition en température de la phase cristalline initiale en une nouvelle phase, de formule $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, ainsi qu'au moins une autre phase qu'il n'a pas été possible de déterminer (étoiles de la figure 17b). Ces résultats concordent avec les trois pics exothermiques observés par analyse thermique. Les différences de

températures de début de cristallisation pour chaque phase entre l'analyse thermique et la diffraction des rayons X *in situ* en température peuvent s'expliquer par des vitesses de montée en température différentes, ainsi que par le fait que l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* en température s'effectue de façon isotherme contrairement à l'analyse thermique.

3.2. Structure

Les verres ont été par la suite entièrement cristallisés en vue d'étudier leurs phases cristallines. Pour ce faire, les différentes compositions ont dans un premier temps été vitrifiées par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 aux températures indiquées figure 15 pendant 30 secondes. Puis, les verres ont été broyés et placés dans une nacelle en platine avant d'être cristallisés à 975°C pendant des temps allant de sept à douze heures sous atmosphère réductrice (mélange azote-hydrogène) de façon à favoriser la forme divalente de l'euporium. Les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les phases cristallines obtenues ont alors été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre, et les diffractogrammes obtenus sont présentés figure 18a. Des affinements par la méthode de Le Bail ont ensuite été réalisés en vue d'étudier l'évolution du volume de maille en fonction du taux de substitution. Ces résultats sont présentés figure 18b.

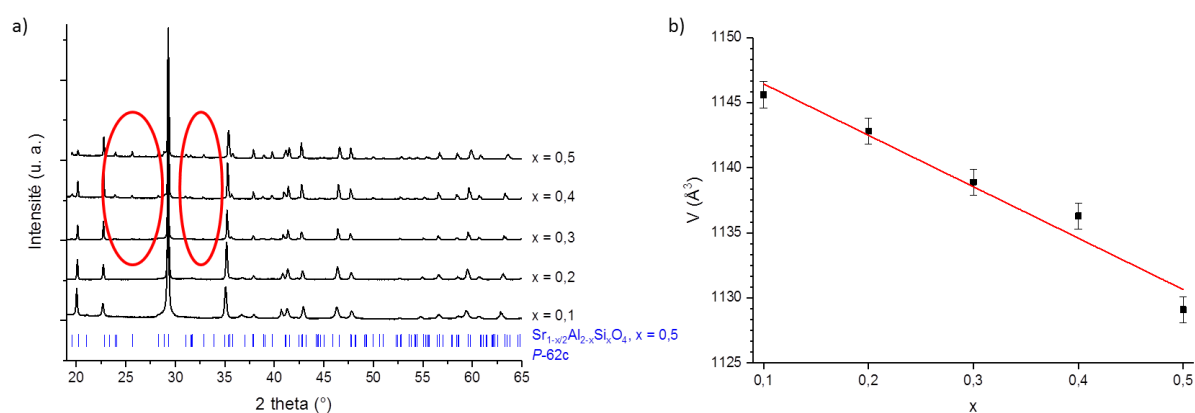


Figure 18 : Etude des phases cristallines obtenues par cristallisation du verre, a) Diffractogrammes de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, pour x allant de 0,1 à 0,5, où sont entourés en rouge les pics de surstructure par rapport à la maille hexagonale P6_322 de SrAl_2O_4 , b) Evolution du volume de la maille en fonction du taux de substitution, les barres d'erreur correspondant à l'incertitude liée à l'affinement réalisé, la droite rouge représentant la tendance linéaire des résultats avec $R^2 = 0,97$.

A partir de $x = 0,3$, bien que la grande majorité des pics de diffraction puisse être indexée par le polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 , de nouveaux pics de diffraction apparaissent (les plus visibles sont entourés en rouge sur la figure 18a). Déjà repérés par A. Fernandez-Carrion, ces pics correspondent à une surstructure $1 \times 1 \times 2$. De par les conditions d'extinction observées, le groupe d'espace de la solution solide avait été déterminé comme étant P-62c . Ici, dans le cas des mêmes compositions mais co-dopées, les diffractogrammes sont parfaitement indexés avec la maille proposée.

Le volume de maille diminue de façon linéaire avec la composition, tout comme dans le cas de la solution-solide dopée europium uniquement. Ceci peut s'expliquer par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et la création de lacunes de strontium, causant une diminution du volume de la maille cristalline. En termes de structure moyenne, les résultats sont donc comparables entre des échantillons dopés europium uniquement et co-dopés $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$.

B. Synthèse de céramiques transparentes

Il a été possible de synthétiser des céramiques transparentes pour les compositions allant de $x = 0,2$ jusqu'à $x = 0,5$. En effet, il s'est avéré très difficile d'élaborer le verre de composition $x = 0,1$. De façon à maximiser l'effet de la trempe, seules de très petites billes de verre de moins d'un millimètre de diamètre ont été synthétisées. Cette composition n'a donc ici qu'un intérêt limité à l'étude de l'évolution des propriétés optiques au cours de la substitution. A contrario, il a été possible d'élaborer le verre de composition $x = 0,5$ en four, menant alors à l'obtention d'une large céramique transparente, dont le diamètre est environ 1,5 cm. Ce verre a été élaboré en creuset platine renforcé avec différents paliers thermiques : un premier à 1700 °C pendant une heure et un deuxième à 1750 °C pendant quinze minutes. Le creuset contenant le verre en fusion a par la suite été trempé à l'air.

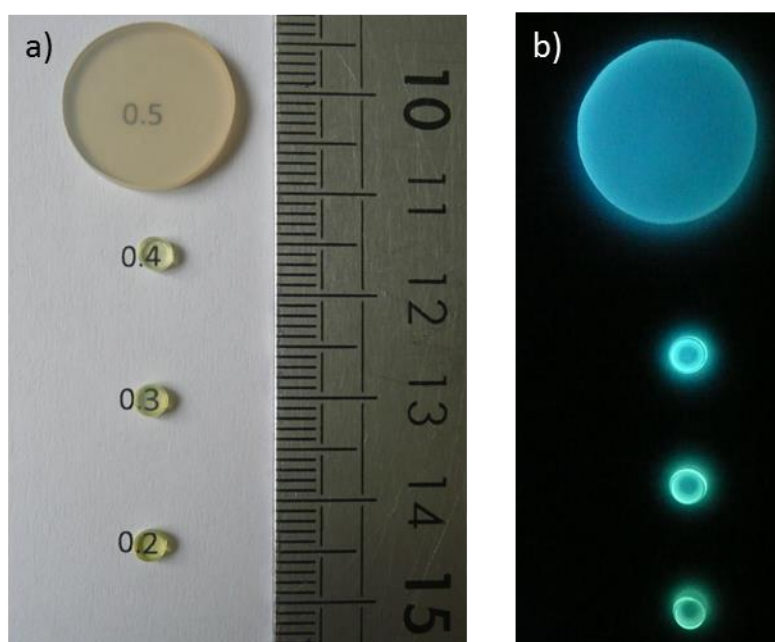


Figure 19 : Photographie des céramiques transparentes appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopées, a) À la lumière du jour, b) Après arrêt de la source excitatrice (365 nm pendant 5 min).

A. Fernandez-Carrion avait obtenu des céramiques transparentes pour des compositions similaires dopées europium seulement et avait déterminé que la transparence observée était liée à une forte orientation de la croissance cristalline de ses échantillons, allant de la surface vers le cœur, limitant ainsi l'effet de biréfringence de la phase cristalline [21]. De

plus, l'analyse thermique du verre de composition $x = 0,5$ dopé Eu^{2+} , Dy^{3+} a montré un mécanisme de cristallisation surfacique. Par conséquent, en vue d'obtenir des céramiques transparentes co-dopées, les pièces de verre ont été polies avant cristallisation afin d'obtenir des disques d'environ un millimètre d'épaisseur et de contrôler la croissance cristalline. Les températures et les temps de recuit ont été optimisés en vue d'obtenir des céramiques transparentes. Par ailleurs, les vitesses de montée et de descente en température ont été fixées à $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dans le but d'éviter au maximum les contraintes thermiques lors de la cristallisation. Les recuits de cristallisation ont été effectués sous atmosphère réductrice (mélange azote-hydrogène) en vue de favoriser la réduction de l'euporium contenu dans les échantillons. Toutes les céramiques obtenues sont transparentes dans la région du visible, ce qui est cohérent avec le mécanisme de cristallisation surfacique et par conséquent la limitation de l'effet de biréfringence reporté par A. Fernandez-Carrion [12].

C. Etude des propriétés de luminescence persistante

Dans un premier temps, les céramiques synthétisées ont été testées au CEMHTI : après avoir soumis les échantillons à un rayonnement UV, l'observation de ceux-ci à l'œil nu permet de voir que non-seulement les propriétés de luminescence persistante sont bien présentes, mais qu'en plus la couleur d'émission varie fortement en fonction du taux de substitution, comme le montre la photographie figure 19. Afin d'expliquer ce phénomène remarquable, dont aucune mention n'a été faite dans la littérature, des analyses d'émission et d'excitation en luminescence persistante, ainsi que des analyses de déclin, ont été menées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris en collaboration avec V. Castaing et B. Viana. Dans un but comparatif, un échantillon de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ obtenu à partir du liquide (polymorphe monoclinique) a aussi été étudié. Toutes les analyses ont été réalisées sur des céramiques broyées.

1. Variation de la couleur émise

Les spectres d'émission en luminescence persistante, présentés figure 20, ont été enregistrés 30 secondes après avoir soumis les échantillons à une longueur d'onde de 365 nm pendant 5 minutes. Le temps d'attente de 30 secondes a été choisi de façon à ce que les propriétés de luminescence persistante atteignent un régime stable. Le spectre enregistré pour le polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 est composé d'une large bande, localisée à environ 525 nm, similaire à celle reportée dans la littérature [8], [22], [23]. Pour les spectres des échantillons appartenant à la solution solide hexagonale $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, la même bande large est présente et peut être attribuée à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ du cation Eu^{2+} , très sensible aux variations du champ cristallin.

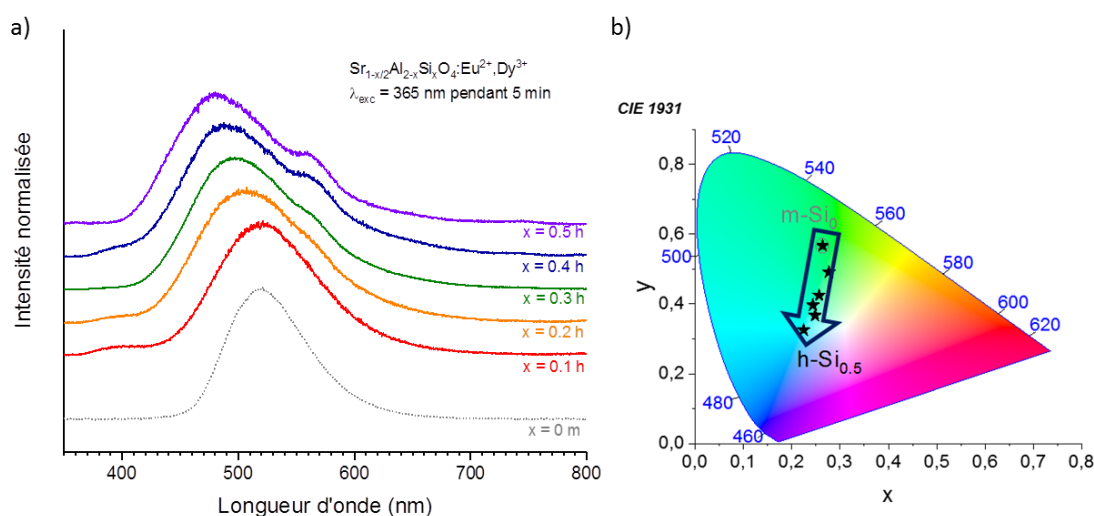


Figure 20 : a) Spectres d'émission en luminescence persistante du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 et des échantillons appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, co-dopés $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, b) Evolution de la couleur émise par les échantillons, qui tend vers le blanc au fur et mesure de la substitution.

Cette bande principale étant plus large pour les échantillons appartenant à la solution-solide que pour le polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 , la couleur émise par les échantillons tend donc vers le blanc. Elle est de plus déviée vers les longueurs d'ondes plus faibles, même pour un faible taux de substitution, faisant ainsi varier la couleur d'émission vers le bleu tout au long de la substitution. Ce résultat est en accord avec les précédents travaux d'A. Fernandez-Carrion, qui avait noté cet effet de variation du champ cristallin sur la couleur émise par les échantillons dopés Eu^{2+} .

De plus, pour les échantillons appartenant à la solution-solide, l'émission du dysprosium est visible, caractérisée par une bande à 573 nm dont l'intensité augmente au fur et à mesure de la substitution. Cette bande a été attribuée à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ du dysprosium [24]. Ce résultat est très surprenant dans la mesure où aucune étude n'a rapporté jusqu'ici une quelconque émission en luminescence persistante due au dysprosium dans le polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 , où le seul rôle joué par le dysprosium est l'amélioration des propriétés de luminescence persistante [7], [25], [26]. De façon intéressante, la présence de ces bandes d'émission a tendance à provoquer un changement de la couleur émise par les échantillons, qui devient alors de plus en plus blanche.

Trois effets entrent en jeu pour définir la couleur émise par les échantillons en luminescence persistante en fonction du taux de substitution. Le premier est l'élargissement de la bande principale, responsable d'une émission plus blanche. Le deuxième est le décalage de la bande principale vers des couleurs bleues, similaire aux compositions mono-dopées. Ces deux premiers effets peuvent être expliqués par une variation du champ cristallin, causée par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, pour laquelle Eu^{2+} est très sensible. Enfin, le dernier effet est l'émission du dysprosium, causant une couleur jaune. Par conséquent, la combinaison de ces trois effets conduit à une émission de plus en plus blanche lors de

l'augmentation du taux de substitution. Cette propriété est particulièrement visible lorsque la couleur d'émission est reportée sur un diagramme CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) comme sur la figure 20. Cette propriété est remarquable et singulière. Combinée à la transparence des matériaux synthésés, elle pourrait mener à des applications innovantes, notamment pour l'éclairage.

2. Excitation par de la lumière visible

Pour obtenir de bonnes propriétés de luminescence persistante, il est nécessaire d'exciter de façon optimale le matériau. En effet, celui-ci va se charger plus ou moins efficacement en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Une étude des échantillons appartenant à la solution-solide a donc été menée en faisant varier la longueur d'onde excitatrice et en enregistrant leur réponse 30 secondes après extinction de la source excitatrice pour chaque longueur d'onde testée, comme présenté figure 21a, afin de déterminer la longueur d'onde optimale de chargement pour ces matériaux.

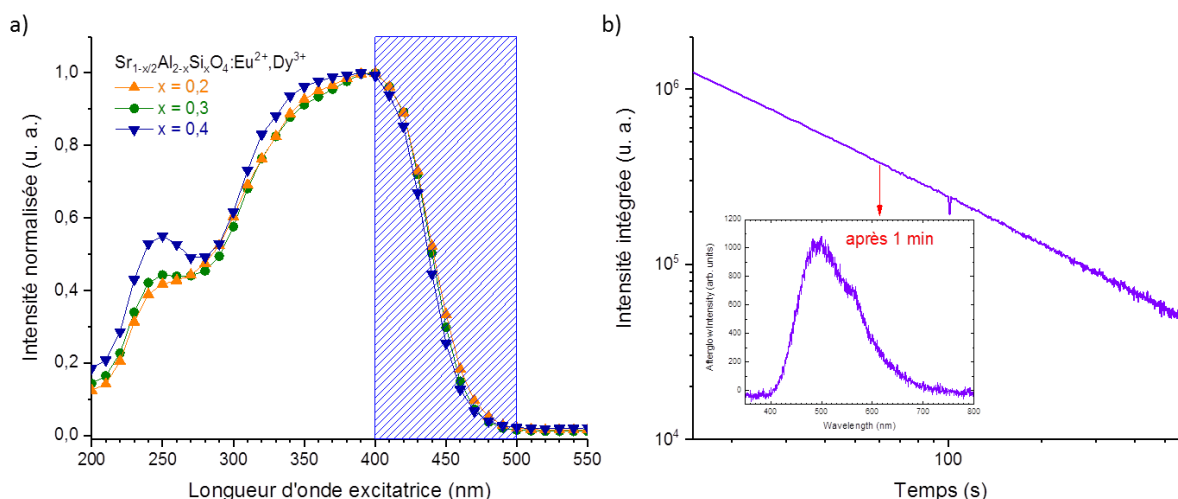


Figure 21 : a) Spectres d'excitation en luminescence persistante des compositions appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, la zone hachurée correspond à une gamme de longueurs d'ondes du domaine visible pouvant permettre l'excitation du matériau, b) Mesure de déclin de l'échantillon $x = 0,5$ co-dopé $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ après avoir été excité par une LED blanche.

Les spectres d'excitation en luminescence persistante montrent une large bande jusqu'à environ 500 nm, avec un maximum à environ 400 nm et un épaulement à environ 250 nm. L'épaulement, dont l'intensité croît avec le taux de substitution, peut être attribué à une insertion sélective du cation Eu^{2+} dans l'un des cinq sites du strontium de la structure cristalline en fonction du taux de substitution.

La présence d'un maximum à 400 nm permet potentiellement de charger les matériaux avec de la lumière visible. Un essai a été effectué, pour lequel le composé de composition $x = 0,5$ a été soumis au rayonnement d'une LED blanche pendant une minute puis la courbe de déclin mesurée une minute après arrêt de la LED. La courbe de déclin de la figure 21b montre alors qu'il est en effet possible de charger cet échantillon, puisqu'une certaine intensité lumineuse

continue d'être émise même plusieurs minutes après l'arrêt de la LED. Une nouvelle fois, ce comportement remarquable des échantillons appartenant à la solution-solide pourrait permettre leur application dans des conditions quotidiennes, à l'intérieur comme à l'extérieur.

3. Amélioration du temps de rémanence

Le temps de rémanence est un point clé dans l'étude des propriétés de luminescence persistante. Le déclin des échantillons substitués et du polymorphe monoclinique a été étudié et les résultats sont présentés figure 22a. Les courbes de déclin figure 22b ont été obtenues à partir de l'échantillon $x = 0,5$ dopé avec 1 % d'euporium et 5 % de dysprosium (au lieu de 2 %) de façon à intensifier l'émission de ce dernier, en plaçant un monochromateur de façon à étudier sélectivement le déclin de l'euporium et du dysprosium.

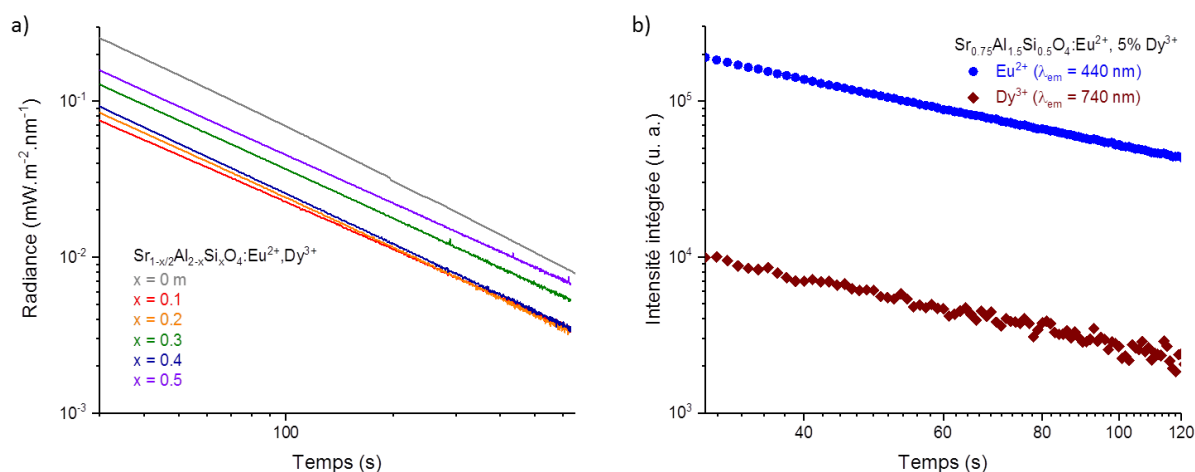


Figure 22 : Mesures de déclin, a) Compositions appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ co-dopée $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, b) Composition $x = 0,5$ co-dopée $1\text{Eu}^{2+}/5\text{Dy}^{3+}$, en plaçant un monochromateur de façon à capter de façon sélective l'émission de Eu^{2+} ou de Dy^{3+} .

Les déclin des échantillons substitués sont inférieurs à celui de SrAl_2O_4 monoclinique cristallisé directement à partir du liquide fondu, mais ils sont tout de même dans la même gamme de valeurs. Par ailleurs, le déclin augmente lorsque le taux de substitution augmente ; ainsi, la substitution tend à stabiliser des pièges optimaux pour la luminescence persistante. Le déclin du dysprosium, étudié figure 9b, suit une pente parallèle à celle de l'euporium, signifiant ainsi un même mécanisme de luminescence persistante pour les deux cations et donc potentiellement des transferts de charges de l'un à l'autre. Ce dernier résultat conduit de fait à de nouvelles interrogations quant au rôle exact joué par le cation Dy^{3+} pour la luminescence persistante de ces matériaux, qui ne semble pas limité à un simple rôle d'amélioration des temps de rémanence comme le suggèrent les résultats de la littérature.

D. Conclusion

Des céramiques transparentes, appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ et co-dopées $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, dont la structure moyenne est proche de celle reportée pour le polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 , ont été obtenues par cristallisation complète du verre. En particulier, une large céramique transparente a pu être synthétisée pour la composition $x = 0,5$. Ces matériaux possèdent des propriétés luminescence persistante intéressantes, qui évoluent avec le taux de substitution.

En effet, les couleurs d'émission en luminescence persistante évoluent vers le blanc lorsque le taux de substitution augmente. Cette variation est attribuée à plusieurs effets : un déplacement de la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} ainsi que l'émission du cation Dy^{3+} . Par ailleurs, les temps de déclins sont améliorés avec la substitution, et tous les matériaux synthétisés peuvent être chargés par de la lumière visible. Toutes ces propriétés en font donc des matériaux très prometteurs pour des applications optiques innovantes, en intérieur comme en extérieur.

Des incertitudes résident encore quant à l'évolution du mécanisme de luminescence persistante en fonction du taux de substitution. En particulier, le nombre exact et la nature des pièges n'ont pas pu être déterminés. Par ailleurs, les déclins sont inférieurs à celui du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 .

Pour autant, ces premiers résultats ont en partie permis l'obtention du financement de l'ANR PERSIST, démarrée au 1^{er} janvier 2019 et portée par B. Viana de l'IRCP. Afin d'aller plus loin dans l'étude du mécanisme de luminescence persistante de ces compositions, l'étude des mêmes échantillons dopés Dy^{3+} uniquement est en cours. De plus, des pistes prometteuses pour l'amélioration des temps de rémanence sont actuellement développées. En effet, le ratio de dopants $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ a été déterminé à partir de l'étude du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 , et rien n'indique que le ratio optimal pour les matériaux appartenant à la solution-solide soit le même, ni la nature même des dopants.

Références

- [1] T. Matsuzawa, "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 8, p. 2670, 1996.
- [2] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, and D. Poelman, "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2536–2566, Apr. 2010.
- [3] S. Ito, S. Banno, K. Suzuki, and M. Inagaki, "Phase Transition in SrAl_2O_4 ," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 105, no. 3_4, pp. 173–178, Jul. 1977.
- [4] M. Avdeev, S. Yakovlev, A. A. Yaremchenko, and V. V. Kharton, "Transitions between P_{21} and $\text{P}_{63/22}$ modifications of SrAl_2O_4 by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 12, pp. 3535–3544, Dec. 2007.
- [5] K. Shinozaki, T. Honma, M. Affatigato, and T. Komatsu, "Long afterglow in hexagonal $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ synthesized by crystallization of glass and solidification of supercooled melts," *Journal of Luminescence*, vol. 177, pp. 286–289, Sep. 2016.
- [6] R. Aroz, V. Lennikov, R. Cases, M. L. Sanjuán, G. F. de la Fuente, and E. Muñoz, "Laser synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 16, pp. 4363–4369, Dec. 2012.
- [7] W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu, and W. M. Yen, "Phosphorescent dynamics in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers," *Journal of Luminescence*, vol. 76, pp. 424–428, 1998.
- [8] Roh, Y., Song, Y., Masaki, T., and Yoon, D., "Synthesis of Eu, Dy co-doped SrAl_2O_4 phosphors by using liquid phase precursor process," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 17, no. 4, pp. 300–303, 2016.
- [9] T. Ishigaki et al., "Microwave synthesis technique for long phosphorescence phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ using carbon reduction," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 173, no. 1–3, pp. 109–112, Oct. 2010.
- [10] H. Shin, S. Ullah, and K. Chung, "Effect of nominal substitution of Dy^{3+} for host cations in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor on phase evolution and long afterglow luminescence," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 544, pp. 181–187, Dec. 2012.
- [11] X. Lü, W. Shu, Q. Fang, Q. Yu, and X. Xiong, "Roles of doping ions in persistent luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ phosphors," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 15, pp. 6240–6245, Jun. 2007.
- [12] A. J. Fernandez-Carrion et al., "Local Disorder and Tunable Luminescence in $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) Transparent Ceramics," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 23, pp. 14446–14458, Dec. 2017.
- [13] W. Wisniewski, A. J. Fernández-Carrión, P. Schöppe, C. Rüsel, and M. Allix, "Oriented nucleation and crystal growth in $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ tectosilicate glasses," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 25, pp. 3455–3466, 2018.
- [14] J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, and P. Novák, "Structure Optimization and Electronic Structure of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Persistent Luminescence Material by DFT Calculations," p. 6, 2010.
- [15] A. Nag and T. R. N. Kutty, "Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$," *Journal of Alloys and Compounds*, p. 11, 2003.
- [16] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *1 Sept. 1976*, vol. A32, no. 5, pp. 751–67.
- [17] Y.-L. Chang, H.-I. Hsiang, M.-T. Liang, and F.-S. Yen, "Phase evolution and thermal behaviors of the solid-state reaction between SrCO_3 and Al_2O_3 to form SrAl_2O_4 under air and CO_2 -air atmospheres," *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2269–2276, Apr. 2012.
- [18] H. Yamada, W. S. Shi, K. Nishikubo, and C. N. Xu, "Determination of the Crystal Structure of Spherical Particles of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ Prepared by the Spray Method," *ChemInform*, vol. 34, no. 28, Jul. 2003.
- [19] W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, and C. N. Xu, "Novel Structural Behavior of Strontium Aluminate Doped with Europium," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 5, p. H97, 2004.
- [20] E. D. Zanotto, "Isothermal and adiabatic nucleation in glass," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 89, no. 3, pp. 361–370, 1987.
- [21] W. Wisniewski, A. J. Fernández-Carrión, P. Schöppe, C. Rüsel, and M. Allix, "Oriented nucleation and crystal growth in $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ tectosilicate glasses," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 25, pp. 3455–3466, 2018.
- [22] Y.-F. Xu, D.-K. Ma, M.-L. Guan, X.-A. Chen, Q.-Q. Pan, and S.-M. Huang, "Controlled synthesis of single-crystal $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanosheets with long-lasting phosphorescence," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 502, no. 1, pp. 38–42, Jul. 2010.
- [23] H. Liu, B. Feng, L. Luo, C. Han, and P. A. Tanner, "Near infrared photostimulated persistent luminescence and information storage of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor," *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 11, p. 3375, Nov. 2016.

- [24] B. C. Jamalaiah and Y. Ramesh Babu, "Near UV excited $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for white LED applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 211, pp. 181–191, Jun. 2018.
- [25] T. Zhang and Q. Su, "Rare-earth materials for use in the dark," *Journal of the Society for Information Display*, 01-Mar-2000. [Online]. Available: <http://onlinelibrary-wiley-com/doi/abs/10.1889/1.1828695>. [Accessed: 27-Jun-2019].
- [26] F. Clabau *et al.*, "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} - Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} ," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 3904–3912, Jul. 2005.

Chapitre 4 : Structure et propriétés optiques de nouvelles céramiques transparentes dans le pseudo-binaire BaAl_2O_4 - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

A.	Elaboration et domaines de cristallisation.....	80
B.	Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$	83
1.	Cristallisation et étude structurale de la composition $X = 1$ ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	83
2.	Compositions dérivées de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $0,6 \leq X \leq 0,9$ ($\text{Ba}_{1,25}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8$ - $\text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$)	84
3.	Evolution structurale	89
4.	Observation de la structure à l'échelle atomique.....	91
C.	Composition limite $X = 0,5$ ($\text{Ba}_{2/3}\text{Al}_{4/3}\text{Si}_{2/3}\text{O}_4$)	93
D.	Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$	94
1.	Cristallisation du liquide : $0 < X \leq 0,2$ (BaAl_2O_4 - $\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$)	94
2.	Cristallisation du verre : $0,2 \leq X \leq 0,4$ ($\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ - $\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$)	96
3.	Evolution structurale et limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$	103
E.	Evolution globale	107
F.	Céramiques transparentes $X = 0,25$ et $X = 0,3$ ($\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, $y = 0,4$ et $0,46$).....	108
G.	Céramiques transparentes biphasiques $X = 0,35$ et $X = 0,4$	111
H.	Propriétés de luminescence persistante de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$	114
I.	Vers de nouvelles céramiques transparentes de grande taille ?	117
J.	Conclusion	118
	Références.....	120

Pendant son travail de thèse, K. Al Saghir a montré l'existence d'une nouvelle solution solide métastable, $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$, dont la structure moyenne est très proche de celle du polymorphe hexagonal de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [1]. En particulier, ces résultats avaient permis de synthétiser une céramique transparente de plusieurs centimètres de diamètre par cristallisation complète du verre, dont la transmittance atteignait le maximum de transmittance théorique [2]. Par la suite, les résultats du post-doctorat de A. Fernandez-Carrion ont montré l'existence d'une autre solution-solide, de formule $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ avec une structure liée au polymorphe hexagonal de SrAl_2O_4 et présentant des propriétés de luminescence une fois dopée [3]. Néanmoins, ces céramiques du pseudo-binaire $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sont difficiles à synthétiser en raison de leurs températures d'élaboration élevées, nécessitant soit d'avoir recours à un système de lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 , soit d'employer un four classique à sa température maximale de 1750 °C (composition $x = 0,5$ de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, voir chapitre 3). Dans le but d'obtenir plus facilement des céramiques transparentes par cristallisation du verre, notamment en diminuant les températures nécessaires à l'élaboration des verres parents, le pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été envisagé.

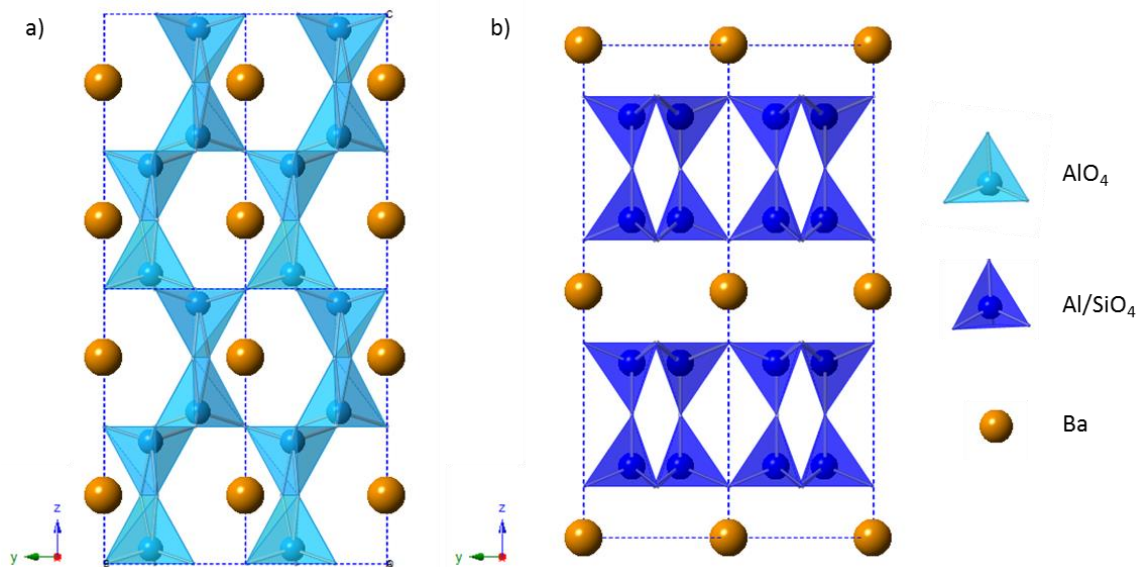


Figure 23 : a) Structure du polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 (ICSD 15728), b) Structure du polymorphe $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD 97411).

Le composé BaAl_2O_4 possède deux polymorphes hexagonaux, avec une transition de phase située à environ 150 °C [4], [5]. Le polymorphe stable à température ambiante appartient au groupe d'espace $P6_3$, ICSD 291356 ($a = 10,449 \text{ \AA}$ et $c = 8,793 \text{ \AA}$), et le deuxième polymorphe au groupe d'espace $P6_322$, ICSD 15728 ($a = 5,218 \text{ \AA}$ et $c = 8,781 \text{ \AA}$) [6]–[8]. La structure de ce dernier est présentée figure 23. Pour les deux polymorphes, la structure est composée d'atomes d'aluminium situés en sites tétraédriques et reliés par les sommets. L'ensemble forme un réseau en trois dimensions dans lequel sont insérés des atomes de baryum. La

transition de phase en température provoque une rotation de 30° des sites tétraédriques par rapport à l'axe c . De fait, les structures des polymorphes de BaAl_2O_4 sont extrêmement proches de celles des polymorphes hexagonaux de SrAl_2O_4 ($P6_3$, $a = 8,926 \text{ \AA}$ et $c = 8,499 \text{ \AA}$ et $P6_322$, $a = 5,167 \text{ \AA}$ et $c = 8,549 \text{ \AA}$, voir chapitre 3). Le composé BaAl_2O_4 présente des propriétés de luminescence persistante verte intéressantes [9]-[14]. En effet, bien qu'ils ne soient pas aussi remarquables que pour SrAl_2O_4 , des temps de rémanence de plusieurs heures ont été rapportés.

Le composé $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ présente quant à lui trois polymorphes : un polymorphe monoclinique, appelé celsian, et deux polymorphes hexagonaux, α - et β -hexacelsian [15], [16]. A température ambiante, le polymorphe stable est le polymorphe monoclinique, dont le groupe d'espace est $I2/c$, ICSD 246028 ($a = 8,625 \text{ \AA}$, $b = 13,031 \text{ \AA}$, $c = 14,377 \text{ \AA}$ et $\beta = 115,13^\circ$) [17]. Vers 1500°C a lieu une transition de phase vers le polymorphe β , de groupe d'espace $P6_3/mcm$, ICSD 97411 ($a = 5,292 \text{ \AA}$ et $c = 15,557 \text{ \AA}$) [18]. Celui-ci est représenté figure 23. Au refroidissement, la forme β transite vers la forme α vers 300°C , de groupe d'espace $P6/mmm$, ICSD 38215 ($a = 5,293 \text{ \AA}$ et $c = 7,790 \text{ \AA}$) [19]–[21]. En particulier, la structure du polymorphe β -hexacelsian est très proche de celle du polymorphe hexagonal de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($P6_3/mcm$, $a = 5,198 \text{ \AA}$ et $c = 15,199 \text{ \AA}$) [22]. Ainsi, les très fortes similitudes entre les composés SrAl_2O_4 et BaAl_2O_4 , ainsi que pour les composés $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, laissent envisager des résultats prometteurs quant à l'étude de compositions appartenant au pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

A. Elaboration et domaines de cristallisation

Les compositions étudiées dans ce chapitre appartiennent au pseudo-binaire $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec X allant de 0 (BaAl_2O_4) à 1 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). La figure 24 reprend les températures nécessaires à l'élaboration des verres des compositions étudiées, déterminées au cours de ce travail de thèse. La droite horizontale indique la température maximale atteinte par les fours commerciaux disponibles dans notre laboratoire (1750°C). Tout comme pour SrAl_2O_4 , il n'a pas été possible de vitrifier BaAl_2O_4 , probablement à cause d'une vitesse de trempe insuffisante. Les phases cristallines des compositions $X = 0$ et $X = 1$ ont été obtenues par cristallisation directe depuis le liquide. L'ajout de silice a permis dans un premier temps de vitrifier les compositions à partir de $X = 0,2$ et d'abaisser la température nécessaire à l'élaboration jusqu'à la composition $X = 0,5$. A partir de $X = 0,5$ jusqu'à $X = 1$ (i. e. $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), cette température augmente de nouveau. Ces températures sont en accord avec les résultats de Novikov *et al.* portant sur l'évolution de la température de transition vitreuse de verres de compositions similaires [23], [24]. En effet, celle-ci montre la même tendance que pour les températures reportées ici, traduisant la plus ou moins grande facilité à vitrifier ces compositions en fonction du pourcentage de silice.

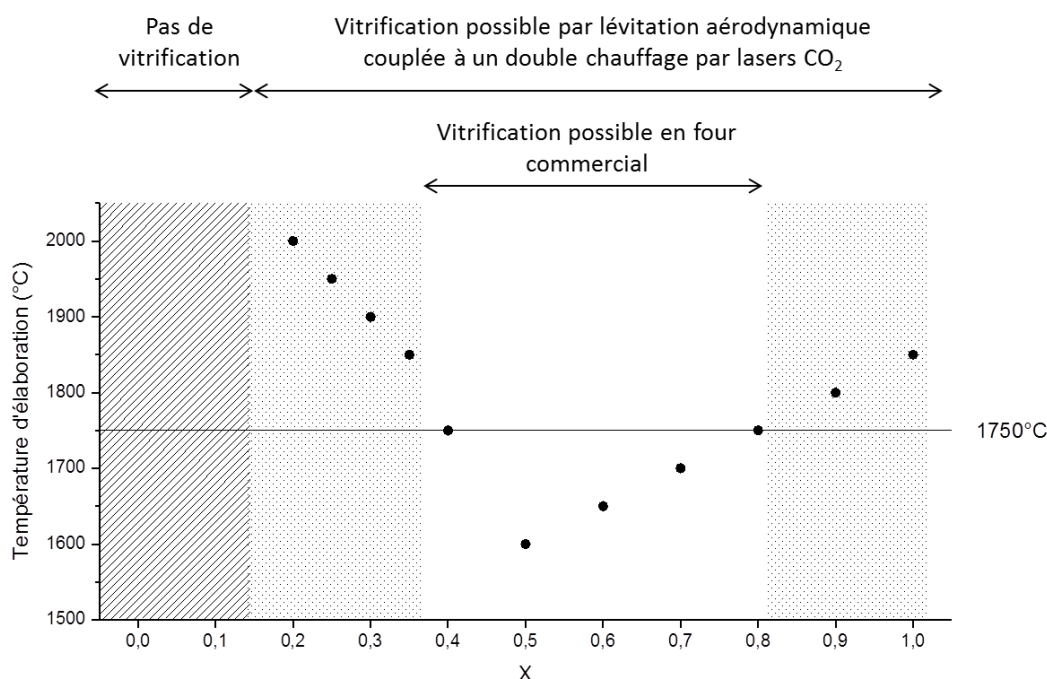


Figure 24 : Températures d'élaboration des compositions étudiées au cours de l'étude du pseudo-binaire $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ pour des valeurs de X allant de 0 (BaAl_2O_4) à 1 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Par rapport aux compositions appartenant à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$), présentées dans le chapitre 3, les températures nécessaires à l'élaboration des verres analogues au baryum sont ici plus élevées [3]. Néanmoins, le domaine d'élaboration en four des compositions du pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est plus étendu que pour les compositions appartenant au pseudo-binaire $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [25].

Une fois les différents verres élaborés, tous ont été cristallisés à une température de 1050°C pendant des temps variables, allant de 8 heures à 19 heures, de façon à assurer leur complète cristallisation. La figure 25 reprend les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X ou du rayonnement synchrotron sur poudre pour chaque composition cristallisée, ainsi que ceux des compositions $X = 0$ et $X = 0,1$ ayant cristallisé à partir du liquide. Deux domaines de compositions se distinguent. Le premier domaine concerne les valeurs

$0 \leq X \leq 0,4$ pour lesquelles la phase cristalline principale synthétisée peut être indexée par la maille cristalline du polymorphe hexagonal $P6_322$ de BaAl_2O_4 , avec un très léger décalage des pics de diffraction correspondant à une diminution des paramètres de maille et potentiellement à l'existence d'une solution-solide de formule $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$. Le deuxième domaine regroupe les compositions allant de $X = 0,6$ à $X = 1$, dont la phase cristalline principale peut être indexée par les mailles de deux polymorphes hexagonaux $P6/\text{mmm}$ et $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, moyennant un léger décalage des pics pouvant correspondre à une diminution des paramètres de maille et donc à l'existence d'une solution-solide de formule $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. En revanche, le diffractogramme de la composition $X = 0,5$ peut être

indexé avec deux phases cristallines distinctes, sans décalage des pics de diffraction : le polymorphe hexagonal $P6_322$ de BaAl_2O_4 et un des deux polymorphes hexagonaux de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

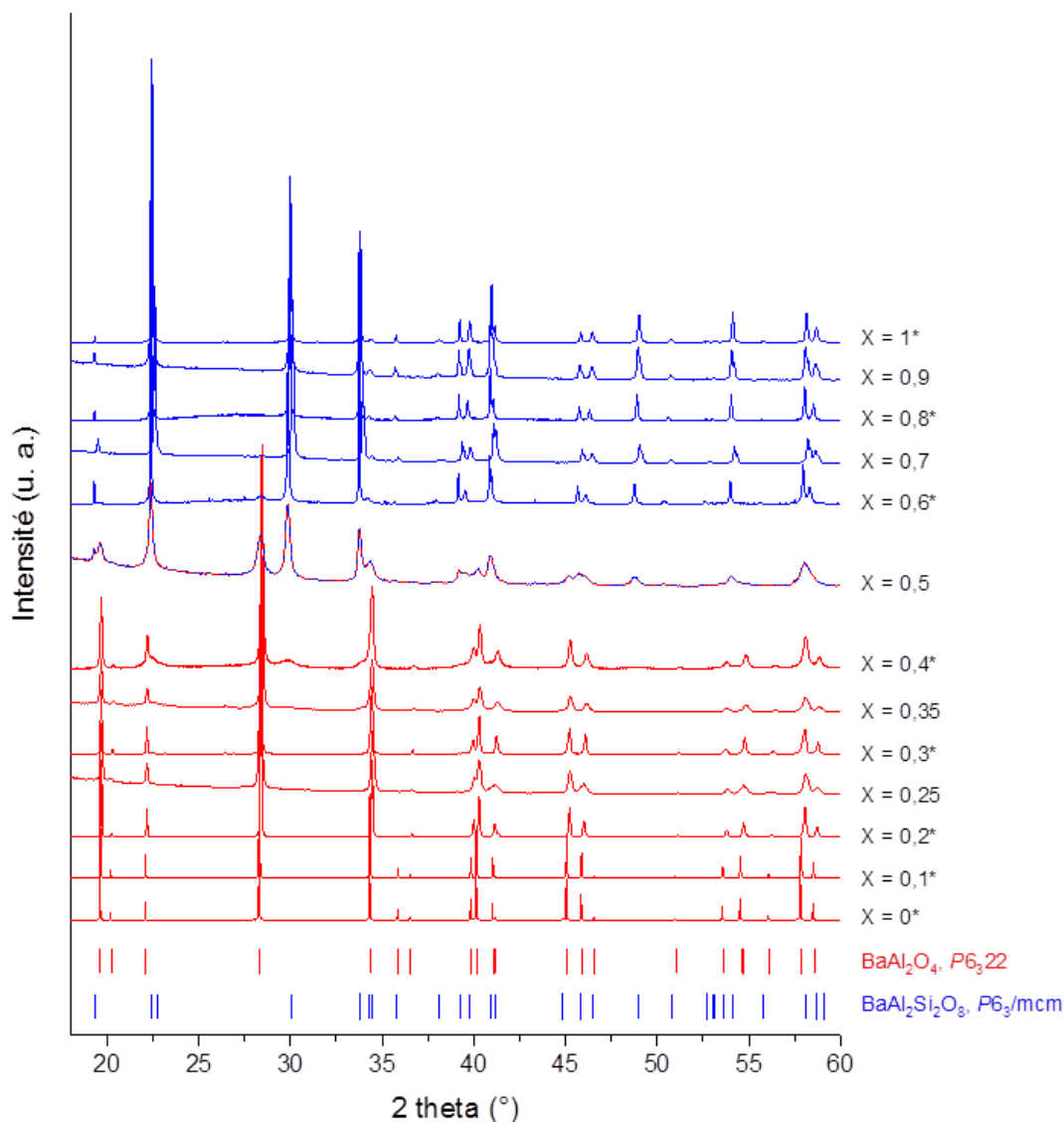


Figure 25 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X de laboratoire ou du rayonnement synchrotron convertis à $\lambda = 1,5406$ (Å) de toutes les compositions appartenant au pseudo-binaire $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, pour X allant de 0 (BaAl_2O_4) à 1 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) étudiées dans ce chapitre. Le polymorphe $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été choisi pour l'indexation au détriment du polymorphe $P6_3/mmm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en raison de son nombre de pics de diffraction plus important.

La suite de ce chapitre détaille tout d'abord les compositions proches de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($1 \geq X > 0,5$). La cristallisation du verre de composition $X = 0,5$ sera ensuite développée. Puis, les résultats obtenus pour les compositions liées à BaAl_2O_4 ($0 \leq X < 0,5$) seront abordés. Au sein de ce dernier domaine, plusieurs céramiques transparentes présentant des propriétés de luminescence persistante ont été synthétisées.

B. Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$

1. Cristallisation et étude structurale de la composition X = 1 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)

Le verre de composition $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été préparé par lévitation aérodynamique. La cristallisation de ce verre a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température et les résultats obtenus lors de cette analyse sont présentés figure 26. L'absence de pic de diffraction montre que l'échantillon est bien amorphe au début de l'analyse et cristallise vers 1000 °C. La phase cristalline alors formée reste stable jusqu'à 1200 °C et après refroidissement jusqu'à température ambiante. Cette phase peut être indexée par l'un ou l'autre des polymorphes hexagonaux de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, dont les pics de diffraction sont très proches. D'après la littérature, le polymorphe de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ stable en dessous de 1500 °C est le polymorphe monoclinique *I2/c* [26]. Il est intéressant de remarquer ici que c'est un des polymorphes hexagonaux qui est synthétisé par cristallisation du verre, à une température inférieure à 1500 °C.

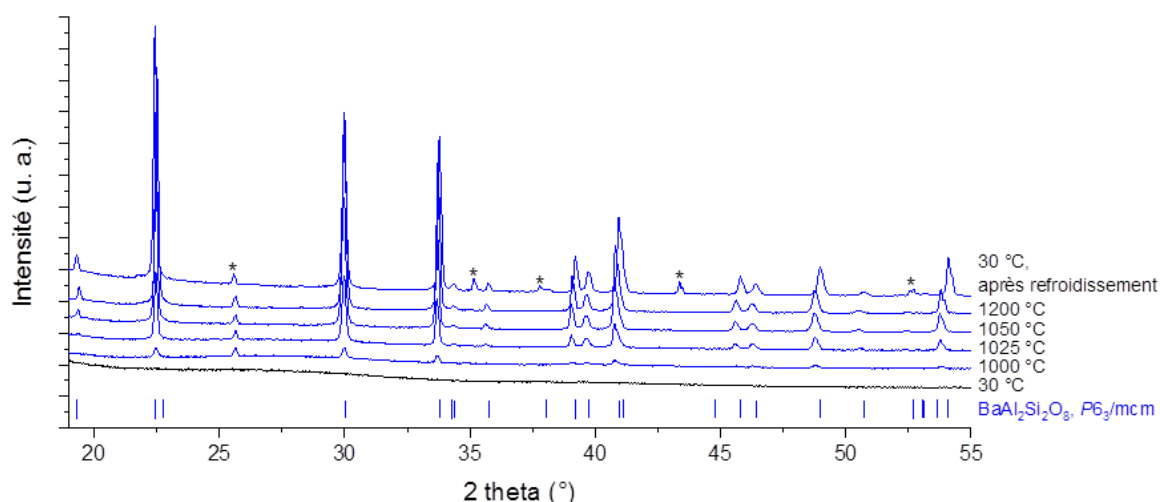


Figure 26 : Etude par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température de la cristallisation du verre de composition X = 1. Les pics de diffraction supplémentaires (*) correspondent au corindon (Al_2O_3) composant le porte-échantillon. Le polymorphe $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été choisi pour l'indexation au détriment du polymorphe $P6/mmm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en raison de sa maille présentant un nombre de pics de diffraction plus important.

Afin de s'assurer de la nature du polymorphe obtenu, le verre de composition X = 1 a été cristallisé sous forme pulvérulente à 1050 °C pendant 19 heures, avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min. La phase cristalline a été étudiée par diffraction du rayonnement synchrotron sur la ligne 11BM située à Argonne, aux États-Unis, afin d'améliorer le rapport signal/bruit et de s'assurer de la présence ou non de pics permettant de choisir entre les deux polymorphes de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Deux affinements par la méthode de Rietveld ont été menés, un avec le modèle structural du polymorphe hexagonal $P6/mmm$ ($a = 5,29 \text{ \AA}$ et $c = 7,79 \text{ \AA}$) et un autre avec le modèle structural du polymorphe dont le groupe d'espace est $P6_3/mcm$ ($a = 5,29 \text{ \AA}$ et $c = 15,56 \text{ \AA}$). Les résultats de ces deux affinements sont comparés figure 27.

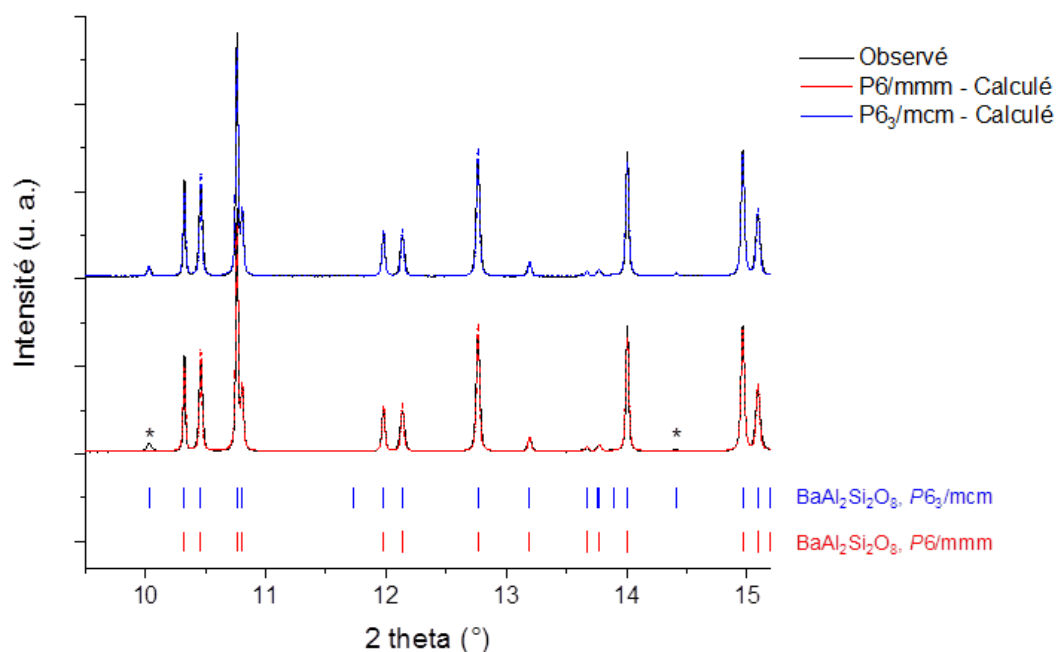


Figure 27 : Résultats des affinements par la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu par diffraction du rayonnement synchrotron pour la composition $X = 1$ cristallisée à 1050 °C pendant 19 heures. En rouge, avec le modèle structural $P6/mmm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, présentant des pics de diffraction non-indexés (*). En bleu, avec le modèle structural $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ qui indexe bien tous les pics de diffraction observés.

La diffraction par rayonnement synchrotron permet de discriminer les deux groupes d'espace puisque plusieurs pics de diffraction de faible intensité ne sont pas indexés lors de l'affinement avec le groupe d'espace $P6/mmm$, par contre ils le sont lors de l'affinement avec le groupe d'espace $P6_3/mcm$. Généralement, la synthèse du composé $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ par voie solide-solide conduit à l'obtention du polymorphe monoclinique $I2/c$ [27], [28]. Par conséquent, la cristallisation du verre à 1050 °C permet de stabiliser la formation du polymorphe hexagonal $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ à température ambiante. Il n'a néanmoins pas été possible de synthétiser de céramique transparente pour cette composition. En effet, bien qu'une analyse de ce polymorphe par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température ait montré par la suite que celui-ci restait stable jusqu'à une température atteignant 1200 °C, le chauffage prolongé de celui-ci cause une transition de phase vers le polymorphe monoclinique, comme reporté dans la littérature [29]. Cette transformation est alors responsable de la fissuration des échantillons.

2. Compositions dérivées de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $0,6 \leq X \leq 0,9$

($\text{Ba}_{1,25}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8$ - $\text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$)

2.1. Cristallisation et stabilité en température

La cristallisation des verres appartenant au pseudo-binaire $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ de compositions comprises entre $X = 0,9$ ($\text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$) et $X = 0,6$ ($\text{Ba}_{1,25}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8$), proches de la composition $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, a été étudiée, tout d'abord par analyse thermique puis par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température. Les résultats obtenus pour la composition $X = 0,8$ ($\text{Ba}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$) sont présentés figure 28. Des résultats similaires ont

été obtenus pour les autres compositions. L'analyse thermique du verre de composition $X = 0,8$ montre une température de transition vitreuse vers $924 \pm 2^\circ\text{C}$ ainsi qu'un pic exothermique vers $1076 \pm 2^\circ\text{C}$, pouvant correspondre à une cristallisation de l'échantillon. Néanmoins ce pic de cristallisation est très large puisqu'il s'étend sur une gamme de température d'environ 125°C . L'étude par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température de ce verre montre que l'échantillon est bien amorphe en début d'analyse (absence de pic de diffraction). L'échantillon commence à cristalliser à environ 1025°C et la phase cristalline formée est liée à l'un des polymorphes hexagonaux de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La structure de cette phase sera étudiée en détail dans la suite de ce chapitre. Une seconde phase cristalline apparaît vers 1100°C . Cette phase a pu être indexée avec le modèle du polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 . L'apparition de cette phase avec la température a été attribuée à la décomposition partielle de la phase cristalline initiale, peu stable en température, observable par un décalage des pics de diffraction. Cette décomposition vient alors causer l'élargissement du pic exothermique observé en DSC, qui est en réalité composé de la superposition de deux pics exothermiques : la cristallisation de la phase initiale, suivie de sa décomposition partielle en la phase BaAl_2O_4 .

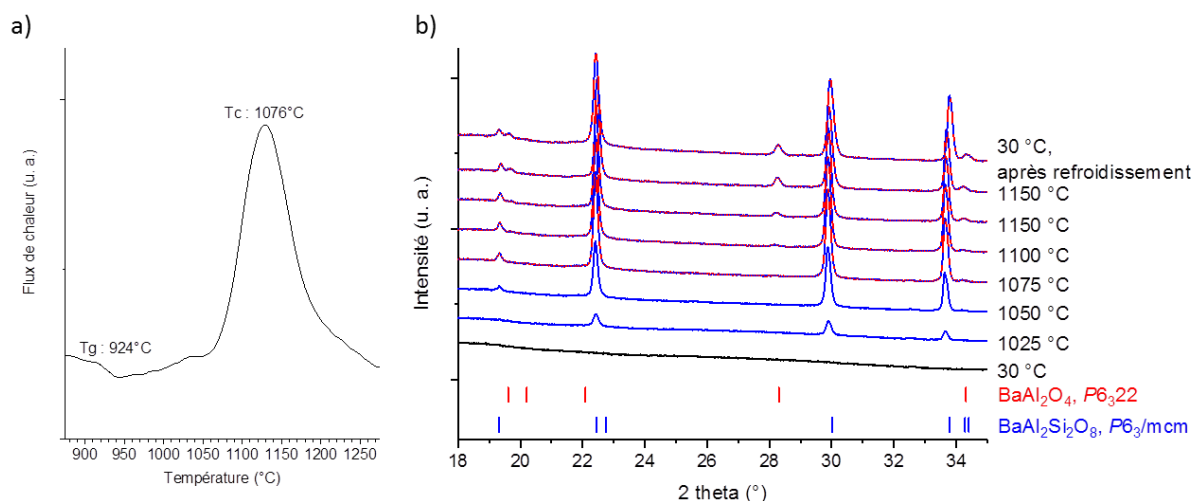


Figure 28 : Etude de la cristallisation du verre de composition $X = 0,8$ a) Analyse thermique montrant un pic de cristallisation large, b) Diffraction des rayons X *in situ* en température montrant la cristallisation d'une phase liée à un des polymorphes hexagonaux de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ suivie de sa décomposition en température.

La décomposition rapide en température de la phase cristalline initiale a eu plusieurs inconvénients au cours de ce travail de thèse. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir des céramiques transparentes entièrement cristallisées, la décomposition de la phase cristalline initiale causant des contraintes internes et une fissuration des échantillons, même en effectuant le recuit de cristallisation à basse température. Par ailleurs, il n'a pas été possible, même en travaillant sur de la poudre de verre, de n'obtenir que la phase cristalline initiale car soit une phase vitreuse persistait, soit la phase secondaire BaAl_2O_4 était présente. Néanmoins, un modèle structural a pu être établi pour la nouvelle phase cristalline, proche du polymorphe hexagonal $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

2.2. Etude structurale (X = 0,8)

L'échantillon de composition $X = 0,8$ a été cristallisé à 1050 °C pendant 13 heures sous forme de poudre, de façon à maximiser la formation de la phase cristalline souhaitée. La phase cristalline formée a été étudiée par diffraction du rayonnement synchrotron ($\lambda = 0,413 \text{ nm}$). Le bruit de fond, visible figure 32, est caractéristique d'un résidu vitreux dans l'échantillon. Un premier affinement par la méthode de Le Bail a été réalisé. Les paramètres affinés sont : le bruit de fond, la hauteur de l'échantillon, le profil des pics ainsi que les paramètres de maille. L'affinement a convergé avec les facteurs de reliabilité suivants : GOF = 1,01 %, $R_p = 3,71 \%$ et $wR_p = 4,45 \%$. Les pics de diffraction s'indexent parfaitement avec le polymorphe hexagonal de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $P6_3/mcm$, avec néanmoins une variation des paramètres de maille qui évoluent de $a = 5,298 \text{ \AA}$ et $c = 15,621 \text{ \AA}$ pour $X = 1$ ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [18], à $a = 5,30(3) \text{ \AA}$ et $c = 15,6(6) \text{ \AA}$ pour $X = 0,8$. Cette augmentation des paramètres de maille est cohérente avec l'existence d'une solution-solide de formule $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ et la création d'un nouveau site cristallographique du baryum dans la maille cristalline, puisque le seul site cristallographique Ba1 est entièrement plein, ainsi qu'une substitution partielle des atomes de silicium par des atomes d'aluminium. Le même phénomène avait de plus été constaté lors de l'étude de la solution-solide $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ [2].

Les paramètres de maille ainsi que les conditions de diffraction ont été vérifiés par diffraction électronique en aire sélectionnée, comme le montre la figure 29, où le même échantillon ($X = 0,8$ cristallisé à 1050 °C pendant 13 heures) a été étudié. Les clichés de diffraction électronique sont en accord avec les conditions d'existence du groupe d'espace $P6_3/mcm$, à savoir : $0kl : l = 2n$, $h0l : l = 2n$ et $00l : l = 2n$. Par ailleurs, les paramètres de maille mesurés, $a = 5,4 \text{ \AA}$ et $c = 15,3 \text{ \AA}$, concordent avec le précédent affinement. Aucune traînée diffuse n'a été constatée le long de l'axe c , signifiant l'absence de désordre d'empilement.

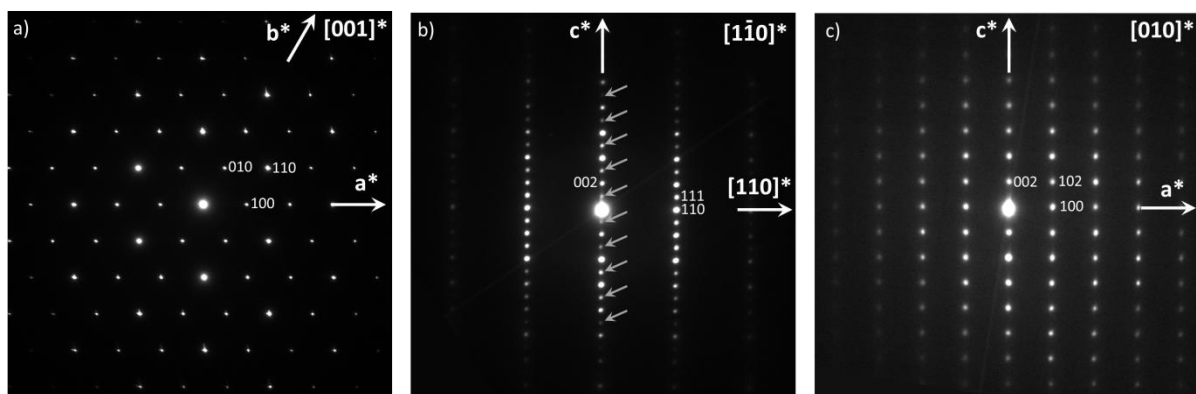


Figure 29 : Diffraction électronique en aire sélectionnée de la composition $X = 0,8$ a) Selon la direction $[001]^*$, b) Selon la direction $[1-10]^*$, où les flèches grisées indiquent des réflexions interdites mais allumées par double-diffraction, c) Selon la direction $[010]^*$.

Pour la suite de l'étude structurale de cette nouvelle phase, le site de l'aluminium a été considéré comme un site mixte, occupé de façon statistique par les atomes d'aluminium et de silicium. La position dans la maille du nouveau site cristallographique du baryum restait à déterminer. Un affinement par la méthode de Rietveld a alors été réalisé, pendant lequel le facteur d'échelle ainsi que les positions du site de l'aluminium et du silicium ont été affinés. L'affinement a convergé avec les facteurs de reliabilité suivants : GOF = 1,53 %, Rp = 5,37 % et wRp = 6,71 %. Des différences d'intensités entre les pics de diffraction observés et calculés ont été constatées, en particulier pour les pics associés aux familles de plans (010), (110), (114) et (024). Ainsi, le site cristallographique supplémentaire du baryum appartient à ces familles de plans. Une analyse d'une carte de Fourier différence, présentée figure 30, a de plus mis en exergue une densité électronique non attribuée par le précédent modèle structural de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, en particulier à $z = 0,25$ et $0,75$ dans le plan (100).

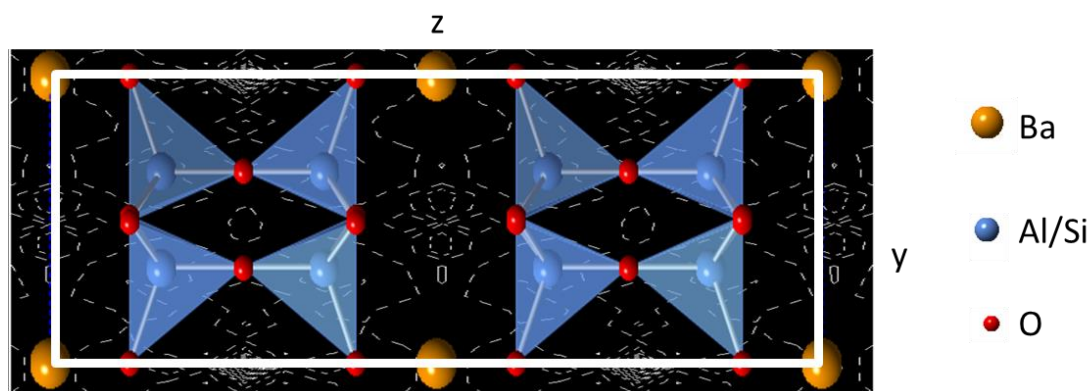


Figure 30 : Carte de Fourier différence dans le plan (100), sommée sur $0,1 \text{ \AA}$ montrant une densité électronique non-attribuée à $z = 0,25$ et $z = 0,75$ au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu pour la composition $X = 0,8$ cristallisée à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 13 heures avec le modèle structural $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Cette densité a été attribuée à l'atome de baryum supplémentaire, appelé Ba2, dans la structure initiale de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Après ajout dans la structure d'un nouveau site cristallographique pour les atomes de baryum supplémentaires, un affinement par la méthode de Rietveld a été mené de façon à déterminer le taux d'occupation du site supplémentaire du baryum. L'affinement converge avec les facteurs de reliabilité suivants : GOF = 1,02 %, Rp = 3,81 % et wRp = 4,47 %, attestant de la bonne simulation des pics de diffraction. Les principaux résultats de cet affinement sont présentés dans les tableaux 2 et 3, et la nouvelle maille cristalline figure 31. Le taux d'occupation du nouveau site cristallographique du baryum est alors évalué à 10,00(5) %. Ce taux d'occupation coïncide avec le taux d'occupation théorique, la composition du verre parent étant $\text{Ba}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$. Ainsi, la cristallisation de ce verre est bien congruente et la présence d'un résidu vitreux ne gêne en rien la détermination structurale de cette nouvelle structure.

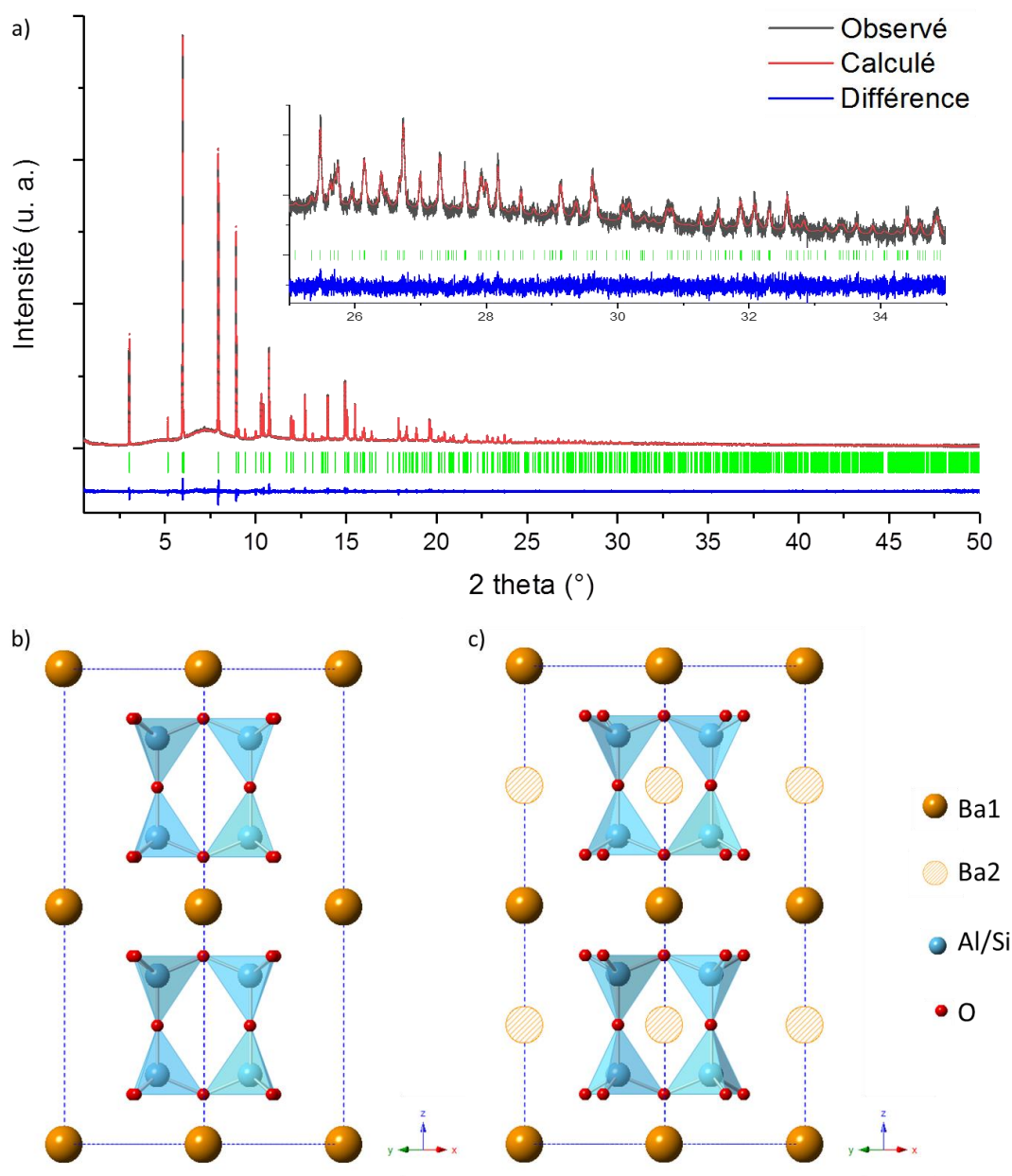


Figure 31 : a) Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme obtenu par diffraction du rayonnement synchrotron de la composition $X = 0,8$ cristallisée, après introduction du site Ba2 (GOF = 1,02 %, $R_p = 3,81$ %, $wR_p = 4,47$ %), b) Modèle structural du polymorphe $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, c) Modèle structural établi pour la composition $X = 0,8$.

Tableau 2 : Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation déterminés par affinement Rietveld pour la composition $X = 0,8$ à partir de données obtenues par diffraction du rayonnement synchrotron (GOF = 1,02 %, $R_p = 3,81$ %, $wR_p = 4,47$ %).

Atome	Site	x	y	z	Uiso	Taux d'occupation
Ba ₁	2b	0	0	0	0,0213(8)	1
Ba ₂	2b	0	0	1/4	0,015(8)	0,1000(5)
Al/Si	4d	2/3	1/3	0,1447(4)	0,008(2)	1
O ₁	4c	2/3	1/3	1/4	0,017(4)	1
O ₂	2b	0,437(3)	0	0,1045(7)	0,020(4)	1

Tableau 3 : Principales distances déterminées au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld de la composition $X = 0,8$ ($P6_3/mcm$, $a = 5,30(3)$ Å, $c = 15,6(6)$ Å).

$\text{Ba}_1\text{-O}_2$ (x6)	$\text{Ba}_2\text{-O}_1$ (x6)	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$ (x6)	Al/Si-O_1	Al/Si-O_2 (x3)
2,841(1) Å	3,063(1) Å	3,253(1) Å	1,649(1) Å	1,689(1) Å

3. Evolution structurale

Ce modèle structural a été appliqué aux compositions $X = 0,6, 0,7$ et $0,9$, toutes cristallisées sous forme de poudre à 1050°C pendant des temps allant de 16 heures pour $X = 0,6$ à 8 heures pour $X = 0,9$. Les diffractogrammes obtenus pour chaque composition sont présentés figure 32. La variation du taux d'occupation du site Ba2, déterminée par affinement par la méthode de Rietveld pour chaque composition, est reportée figure 33 et les facteurs de reliabilité correspondant dans le tableau 4. Excepté pour les compositions $X = 0,6$ et $0,7$, les taux d'occupation du site Ba2 correspondent, aux taux d'occupation théoriques attendus. Ce dernier résultat permet d'affirmer que la cristallisation des verres des compositions $X = 1, 0,9$ et $0,8$ est congruente. Par ailleurs, le taux d'occupation du nouveau site cristallographique du baryum évolue de façon linéaire avec le taux de substitution, ce qui est en accord avec la présence d'une nouvelle solution-solide, allant de $X = 1$ ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) à $X = 0,8$ ($\text{Ba}_{1,11}\text{Al}_{2,22}\text{Si}_{1,78}\text{O}_8$), de formule $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ avec $0 \leq y \leq 0,2$.

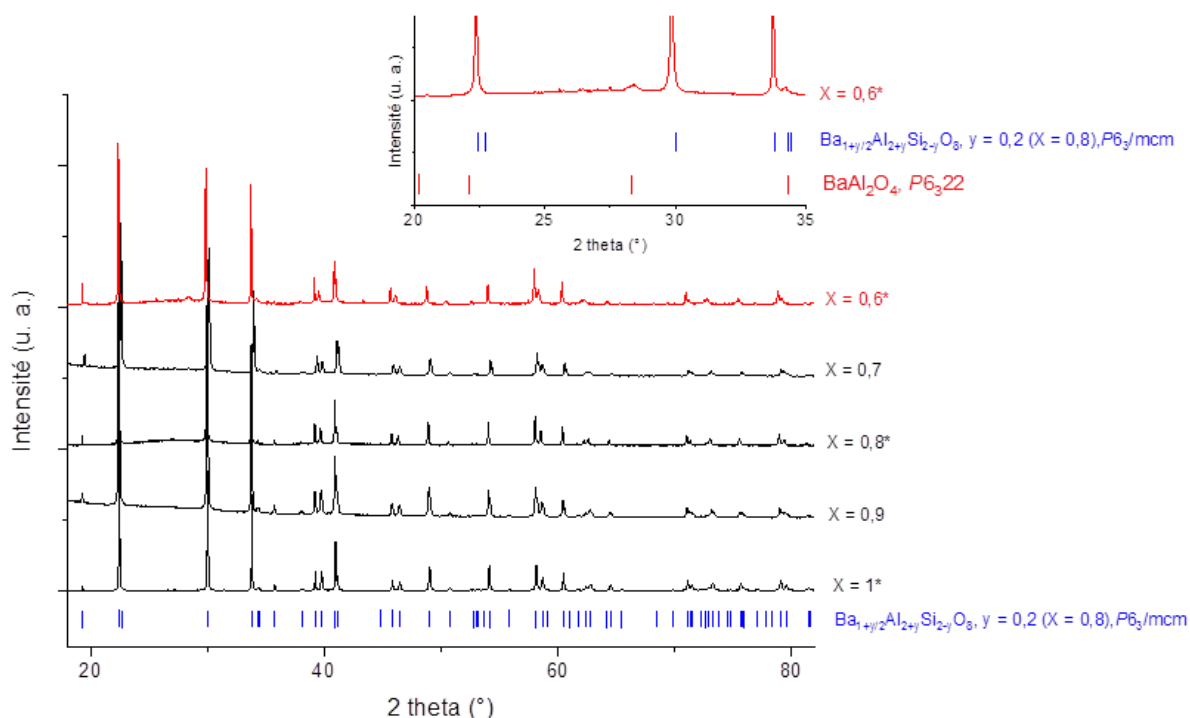


Figure 32 : Diffractogrammes obtenus par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire ou du rayonnement synchrotron (*) pour des valeurs de X allant de 1 à 0,6.

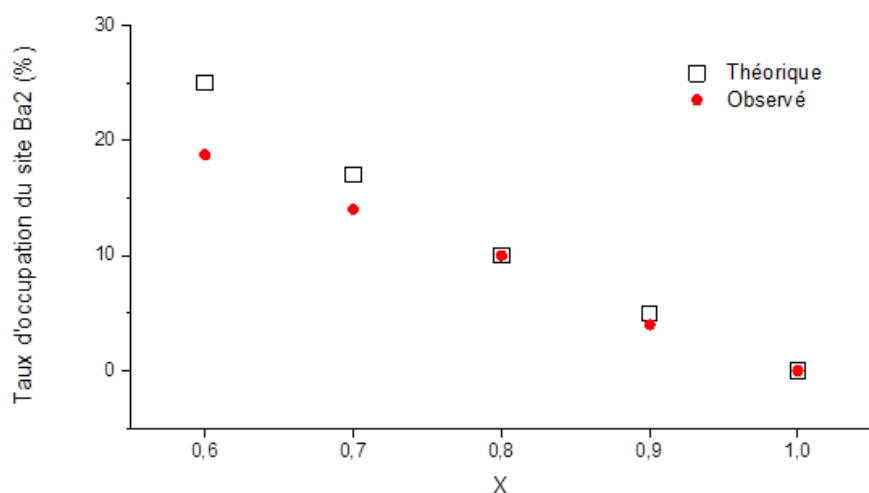


Figure 33 : Variation du taux d'occupation du site Ba2 pour la gamme de composition étudiée ($0,6 \leq X \leq 1$). Les valeurs observées ont été déterminées par affinement par la méthode de Rietveld et les barres d'erreur correspondantes sont comprises dans les symboles.

Tableau 4 : Facteurs de fiabilité obtenus pour chaque affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes acquis par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire ou du rayonnement synchrotron (*) pour la gamme de composition allant de $X = 0,6$ à $X = 1$.

Valeur de X	GOF (%)	Rp (%)	wRp (%)
0,6*	2,23	5,26	6,63
0,7	2,14	4,79	6,04
0,8*	1,02	3,81	4,47
0,9	2,16	4,10	5,22
1*	2,18	7,47	9,00

La différence entre le taux d'occupation théorique et observé pour la composition $X = 0,6$ peut s'expliquer par la présence d'une phase secondaire, indexée par le polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 , comme montré figure 32. Ce résultat témoigne de la métastabilité plus importante de cet échantillon par rapport aux autres compositions étudiées. En effet, au cours de la décomposition de la phase substituée, des atomes de baryum et d'aluminium vont migrer de la phase cristalline initiale pour former le polymorphe hexagonal $P6_322$ de BaAl_2O_4 , induisant alors une diminution du taux d'occupation du site supplémentaire Ba2 du baryum. Pour autant, ce site n'est pas complètement vide, malgré la présence de la phase secondaire, montrant ainsi que c'est bien un phénomène de décomposition qui entre en jeu pour cette composition. L'écart avec le taux d'occupation théorique de la composition $X = 0,7$ a été attribué au même phénomène. Bien qu'aucune phase secondaire ne soit visible sur le diffractogramme de cette composition, celle-ci peut être présente sous forme nanométrique, voir à l'état de défaut et ainsi ne pas apparaître clairement sur le diffractogramme. Ce phénomène sera développé plus en détail dans la section D.2.

4. Observation de la structure à l'échelle atomique

Dans le but de confirmer le modèle structural établi plus tôt à l'échelle atomique (figure 31) et de vérifier localement l'homogénéité du taux d'occupation du site Ba2, l'échantillon $X = 0,8$ ($\text{Ba}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$) a été observé par HRSTEM-HAADF selon la direction $[110]^*$. Cette orientation est une direction qui permet en effet d'aligner des sites identiques (Ba1, Ba2, Al/Si) à travers l'épaisseur de l'échantillon. En imagerie STEM-HAADF, le contraste est proportionnel au numéro atomique moyen du site cristallographique considéré ($I \propto Z^{1,7-2}$) ainsi qu'à la densité atomique, et donc pour cette structure au taux d'occupation ($\bar{Z}_{\text{Ba1}} = 1 \cdot Z_{\text{Ba}}$, $\bar{Z}_{\text{Ba2}} = 0,1 \cdot Z_{\text{Ba}}$). Les colonnes atomiques les plus denses et constituées des atomes les plus lourds apparaîtront les plus claires. Les observations ont été réalisées sur un échantillon pulvérulent, cristallisé à 1050 °C pendant 13 heures.

Le modèle structural moyen déterminé précédemment grâce aux différentes techniques de diffraction sur poudre a été superposé à la micrographie HRSTEM-HAADF de la figure 34a. Ces observations corroborent, le modèle structural moyen, à savoir des sites Ba1 pleins très brillants et les sites supplémentaires Ba2 partiellement occupés moins intenses. Afin d'étudier la distribution locale du taux d'occupation du site Ba2 des profils d'intensité ont été tracés. Il apparaît clairement sur la micrographie que certains sites Ba2 apparaissent plus intenses que d'autres. Il a été estimé que l'épaisseur de l'échantillon était de 15 à 20 mailles (14 à 18 nm) et que cette épaisseur était constante sur toute la zone étudiée.

Le profil 1, figure 34b, ne concerne que des sites Ba1 et montre une intensité ponctuelle, ordonnée et reproductible. A partir de ce profil, l'intensité moyenne a été déterminée. Cette intensité a été calculée en soustrayant à chaque intensité maximale la valeur d'un bruit de fond moyen, mesuré directement sur le profil ($I_{\text{Ba1}} = I_{\text{max}} - I_{\text{bruit de fond}}$). Le profil 2, figure 34c, montre l'alternance de sites Ba1 (flèches oranges) et Ba2 (flèches rouges). Pour remonter au taux d'occupation de chacun des sites Ba2, il a été considéré que tous les sites Ba1 étaient pleins et que $I_{\text{Ba}} \propto \bar{Z}_{\text{Ba}}^{1,7}$. Pour déterminer le taux d'occupation de chaque site Ba2, le site Ba1 voisin a été pris en compte ainsi qu'un bruit de fond local.

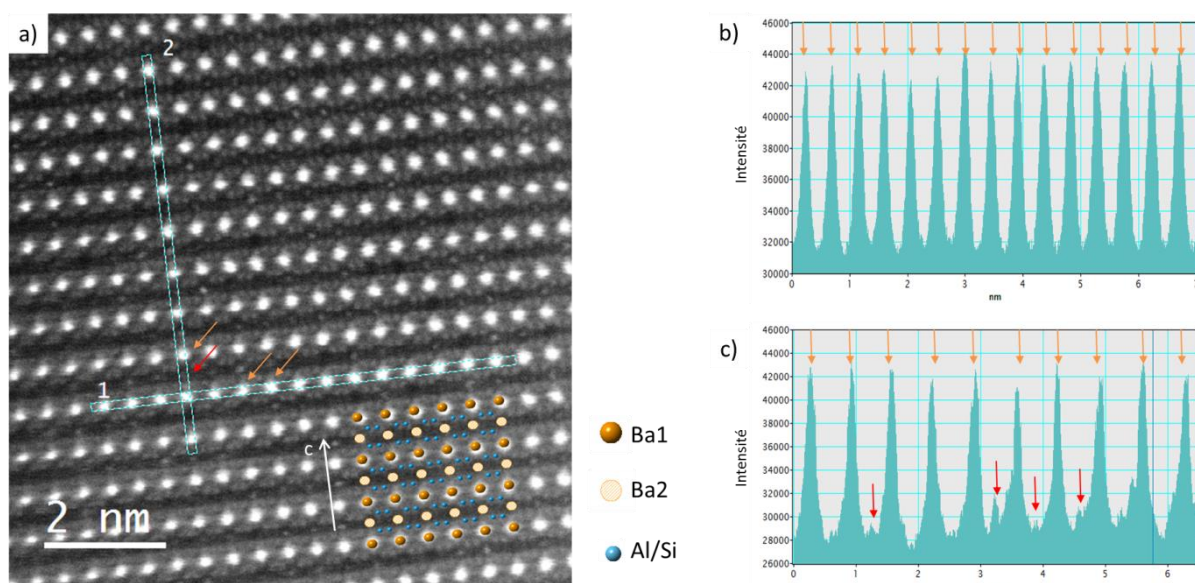


Figure 34 : a) Observation de la structure cristalline de l'échantillon $X = 0,8$ par HRSTEM-HAADF selon la direction $[110]^*$, avec ajout de la structure moyenne déterminée précédemment par diffraction du rayonnement synchrotron. b) Profil 1, correspondant uniquement au site Ba1. c) Profil 2, montrant les sites Ba1, pleins, et Ba2, partiellement occupés, mis en relief par des flèches rouges.

Sur le graphique figure 35, on peut voir la dispersion du taux d'occupation calculé du site Ba2. La majorité des sites étudiés sont alors remplis entre 5 % et 15 %. Pour autant, quelques sites présentent un taux d'occupation faible, moins de 5 %, ou plus important, supérieur à 20 %. La valeur moyenne calculée du taux d'occupation du site Ba2 est de $10,5 \pm 2,5$ %, valeur très proche de la valeur théorique de 10 % déterminée par affinement Rietveld à partir des expériences de diffraction du rayonnement synchrotron.

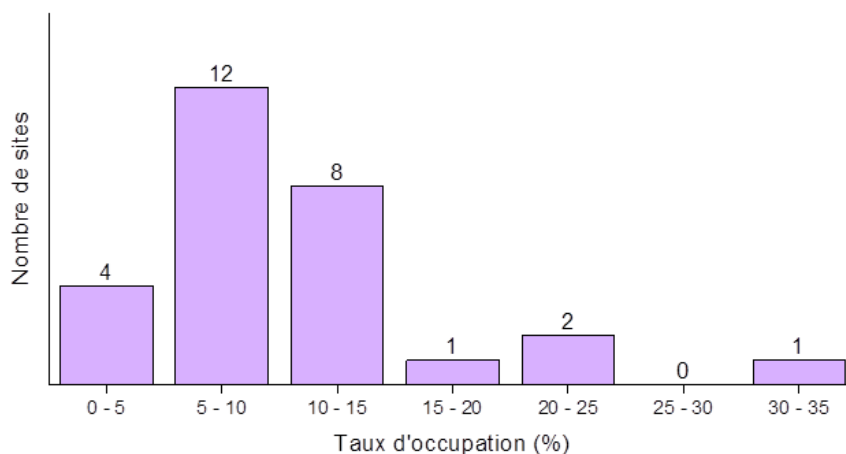


Figure 35 : Etude de la dispersion du taux d'occupation du site partiellement occupé Ba2.

Ainsi, les observations par HRSTEM-HAADF ont permis la validation, à l'échelle atomique du modèle structural moyen établi en amont par les différentes techniques de diffraction sur poudre. Ces observations ont aussi permis de mettre en relief un certain désordre dans la structure, à l'échelle nanométrique, relatif au taux d'occupation du site Ba2 dans la solution-

solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. Dans cette solution-solide, le baryum est responsable d'une compensation de charge suite à la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, il est donc fort probable que cette dernière n'ait pas lieu de façon totalement aléatoire. Des mesures par Résonance Magnétique Nucléaire sont en cours afin d'estimer ce phénomène de désordre lié à la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ pour les atomes d'aluminium et de silicium.

C. Composition limite $X = 0,5$ ($\text{Ba}_{2/3}\text{Al}_{4/3}\text{Si}_{2/3}\text{O}_4$)

Parmi toutes les compositions étudiées, la composition $X = 0,5$ présente la particularité de comporter deux phases cristallines distinctes : le polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 et un des polymorphes hexagonaux de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La cristallisation du verre de cette composition a été étudiée par diffraction des rayons X *in situ* en température, comme présenté sur la figure 3, afin de déterminer les températures de cristallisation de chacune des phases. Au début de l'analyse, l'échantillon est bien amorphe comme le montre l'absence de pic de diffraction. Par la suite, l'échantillon cristallise vers 1025 °C. Les deux phases BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ cristallisent alors conjointement. Lors de la poursuite de l'expérience en température, ces deux phases sont toujours présentes. Ces deux mêmes phases cristallines sont obtenues après refroidissement de l'échantillon. Les deux phases ne présentent pas de décalage de pics et les diffractogrammes sont parfaitement indexés avec les structures référencées.

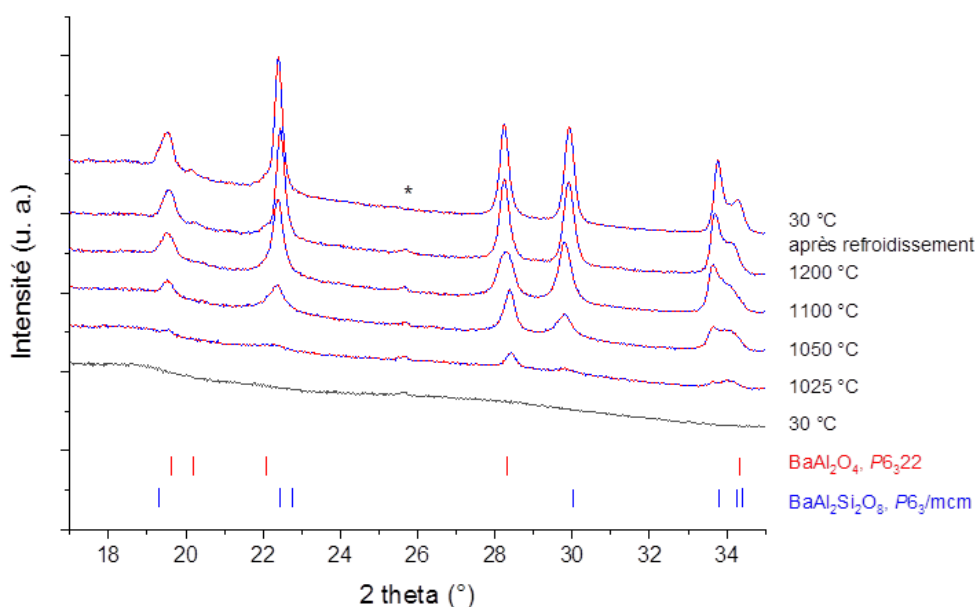


Figure 36 : Etude par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température de la cristallisation du verre de composition $X = 0,5$. Le pic de diffraction supplémentaire observé à $2\theta = 25,6^\circ$ correspond au corindon composant le porte-échantillon. Le polymorphe $P6_3/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été choisi pour l'indexation au détriment du polymorphe $P6_3mmm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en raison de sa maille présentant un nombre de pics de diffraction plus important.

Ainsi, la cristallisation du verre de composition $X = 0,5$ n'est pas congruente, puisque deux phases cristallines de compositions distinctes, BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sont obtenues. Cette composition marque ainsi une rupture dans le processus de cristallisation des différents verres étudiés dans ce chapitre.

D. Nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$

Cette partie concerne le domaine de compositions proches du composé BaAl_2O_4 , s'étendant de $X = 0$ (i.e. BaAl_2O_4) à $X = 0,4$ ($\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$) pour la formule $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Dans ce domaine de compositions, plusieurs céramiques transparentes ont été synthétisées et certaines présentent des propriétés de luminescence persistante.

1. Cristallisation du liquide : $0 < X \leq 0,2$ ($\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$)

Même en utilisant un système tel que la lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 , la composition BaAl_2O_4 n'a pas pu être vitrifiée (vitesse de trempe insuffisante). La phase cristalline formée a été obtenue directement par cristallisation du liquide. L'ajout progressif de silice a permis de vitrifier les échantillons à partir de $X = 0,2$ ($\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$, voir figure 24). La composition $X = 0,1$ ($\text{Ba}_{0,9}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4$), comme la composition $X = 0$ (BaAl_2O_4), cristallise directement depuis le liquide.

La composition $X = 0,2$ peut être vitrifiée si la trempe est assez rapide, donc si les échantillons préparés ont une taille restreinte (bille ayant au maximum un millimètre de diamètre). Ainsi, pour cette composition, les phases cristallines ont pu être formées aussi bien par cristallisation depuis le liquide que par cristallisation du verre parent. Dans cette partie, on ne s'intéressera qu'au cas de la phase cristalline obtenue par cristallisation à partir du liquide, afin de comparer les phases cristallines obtenues par la même méthode de synthèse pour chaque composition. Pour la composition $X = 0,2$, la phase cristalline a alors été obtenue en contrôlant le refroidissement à partir du liquide estimé alors à $-20^\circ\text{C}/\text{sec}$ (au lieu de plusieurs centaines de degrés par secondes en coupant les deux lasers CO_2 et en laissant refroidir librement le liquide) de façon à assurer la cristallisation de tout l'échantillon.

Les phases cristallines ont alors été étudiées par diffraction sur poudre par rayonnement synchrotron. Les diffractogrammes, figure 37, des compositions $X = 0$ et $X = 0,1$ s'indexent parfaitement avec la maille du modèle structural du polymorphe hexagonal $P6_322$ ($a = 5,167 \text{ \AA}$ et $c = 8,549 \text{ \AA}$) haute température de BaAl_2O_4 reporté dans la littérature, le modèle $P6_3$ ($a = 8,926 \text{ \AA}$ et $c = 8,499 \text{ \AA}$) générant plusieurs pics de diffraction non-nécessaires. On notera cependant un léger décalage des pics de diffraction vers les hauts angles, correspondant à une diminution des paramètres de maille, lorsque X augmente. Des affinements par la méthode de Rietveld ont alors été menés, et les principaux résultats sont présentés dans le tableau 5. La diminution des paramètres de maille est, à ce stade,

cohérente avec l'existence d'une solution-solide de formule $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, tout comme la diminution du taux d'occupation de l'unique site cristallographique du baryum dans cette structure.

Tableau 5 : Résultats principaux des affinements par la méthode de Rietveld des compositions $X = 0$ (BaAl_2O_4) et $X = 0,1$ ($\text{Ba}_{0,9}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4$) cristallisées directement depuis le liquide.

Composition	V ($\text{\AA}^3$)	Taux d'occupation du baryum (%)	GOF (%)	Rp (%)	wRp (%)
$X = 0$	207,876(4)	100	4,65	8,91	12,91
$X = 0,1$	207,543(9)	94,10(4)	3,34	6,54	9,39

Néanmoins, l'application de ce même modèle au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld à la phase cristalline de composition $X = 0,2$ obtenue par cristallisation du liquide montre un certain nombre de pics de diffraction, reliés aux familles de plans (hhl) où $l = 2n+1$, qui ne sont pas nécessaires, signe d'un changement structural par rapport aux compositions $X = 0$ et $X = 0,1$ (voir figure 37). La détermination structurale de cette nouvelle structure sera développée dans la suite de ce manuscrit.

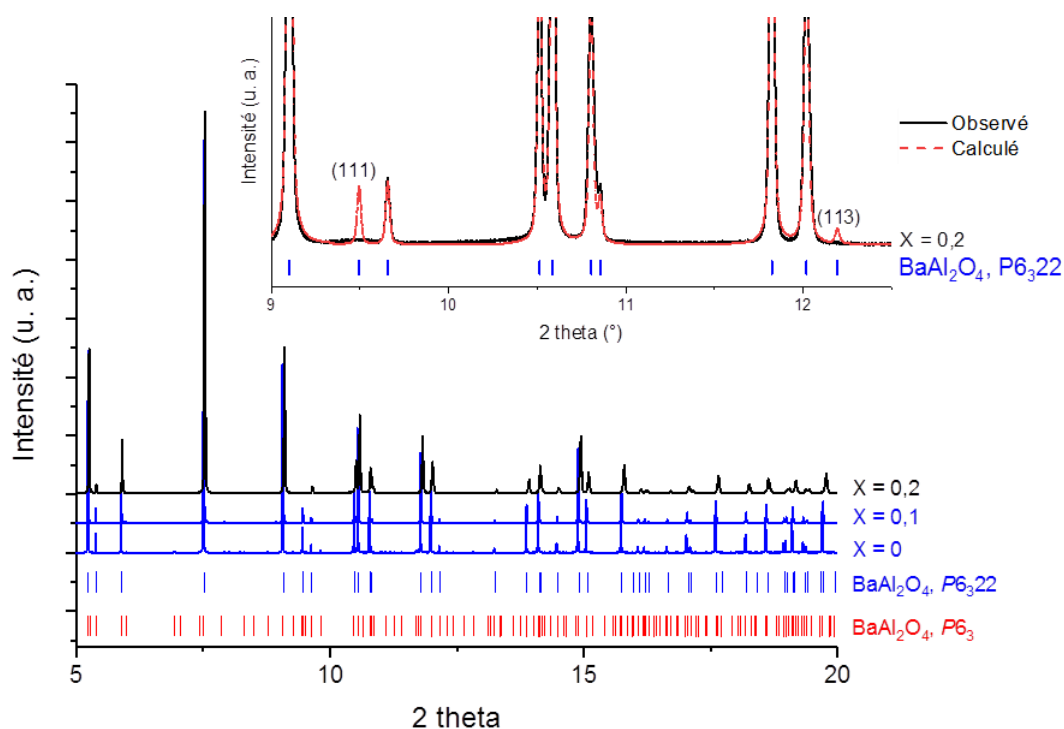


Figure 37 : Diffractogrammes des compositions $X = 0, 0,1$ et $0,2$ obtenus par diffraction du rayonnement synchrotron. En insert : affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de la composition $X = 0,2$ avec le modèle structural $P6_322$ de BaAl_2O_4 , générant des réflexions non-nécessaires et correspondant aux familles de plans (hhl) où $l = 2n+1$.

Les phases cristallines ayant toutes été obtenues par cristallisation directe depuis le liquide, la méthode de synthèse n'est donc pas responsable du changement structural observé pour la composition $X = 0,2$. La technique de diffraction du rayonnement synchrotron permettant

une observation moyenne de la structure cristalline, il est possible que les changements structuraux induits par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ ainsi que la création de lacunes de baryum ne soient pas assez conséquents pour causer des changements structuraux visibles sur les diffractogrammes. Le taux d'occupation du baryum déterminé par affinement par la méthode de Rietveld pour la composition $X = 0,1$ correspond à la valeur théorique de 91 %, moyennant une incertitude de quelques pourcents due à la pesée des précurseurs. La cristallisation depuis le liquide des compositions $X = 0$ et $X = 0,1$ est donc congruente.

2. Cristallisation du verre : $0,2 \leq X \leq 0,4$

$(\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4 - \text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4)$

2.1. Cristallisation et stabilité en température

A partir de $X = 0,2$ ($\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$) et jusqu'à $X = 0,4$ ($\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$) inclus, il a été possible de vitrifier toutes les compositions. En particulier, la composition $X = 0,2$ vitrifie si un refroidissement très rapide est appliqué, tel que celui obtenu par lévitation aérodynamique (plusieurs centaines de degrés par secondes) pour une taille d'échantillon restreinte. La figure 38 montre les résultats obtenus par analyse thermique et par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température lors de l'étude de la cristallisation du verre de composition $X = 0,2$. L'analyse thermique montre une transition vitreuse aux alentours de $955 \pm 2^\circ\text{C}$, suivie de trois pics exothermiques ($1025 \pm 2^\circ\text{C}$, $1183 \pm 2^\circ\text{C}$ et $1270 \pm 2^\circ\text{C}$) ainsi qu'un pic endothermique de fusion vers $1485 \pm 2^\circ\text{C}$. Contrairement au cas précédent des compositions proches de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, le pic exothermique de l'analyse thermique s'étend ici sur une gamme de température beaucoup plus restreinte, d'environ 50°C pour la même vitesse de montée en température ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température du même verre ($X = 0,2$) montre que l'analyse débute bien avec un échantillon amorphe, qui cristallise vers 1000°C , ce qui est cohérent avec le pic exothermique observé en analyse thermique à $1025 \pm 2^\circ\text{C}$ (figure 38). La phase cristalline alors obtenue est liée au polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 . La détermination structurale de cette nouvelle phase, déjà mentionnée lors de l'étude des phases cristallines obtenues par cristallisation du liquide, sera développée dans la suite de ce chapitre. Lors de la poursuite de l'analyse par diffraction des rayons X en température, deux autres phases cristallines se forment à environ 1150°C . Les pics de diffraction associés à une de ces phases s'indexent avec le polymorphe hexagonal haute température $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ainsi qu'une autre phase cristalline, de formule $\text{Ba}_{13,4}\text{Al}_{30,7}\text{Si}_{5,3}\text{O}_{70}$, de paramètres de maille $a = 15,17 \text{ \AA}$ et $c = 8,87 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace $P6_3/\text{m}$ (ICSD 415081) [30]. Cette deuxième phase en particulier n'appartient pas au pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La cristallisation en température de ces deux phases a donc été attribuée à la décomposition de la phase cristalline initialement formée. La cristallisation de ces deux phases est cohérente avec les deux pics exothermiques, situés à $1183 \pm 2^\circ\text{C}$ et $1270 \pm 2^\circ\text{C}$ observés par analyse thermique. Le retard à la cristallisation observé en analyse thermique par rapport à l'expérience de diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en

température peut être attribué aux différentes cinétiques de cristallisation, dépendantes de la vitesse de montée en température (10 °C/min pour l'analyse thermique, 20 °C/min pour l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* en température). De plus, les acquisitions par diffraction des rayons X *in situ* en température ont été réalisées en isotherme, ce qui n'a pas été le cas de l'analyse thermique.

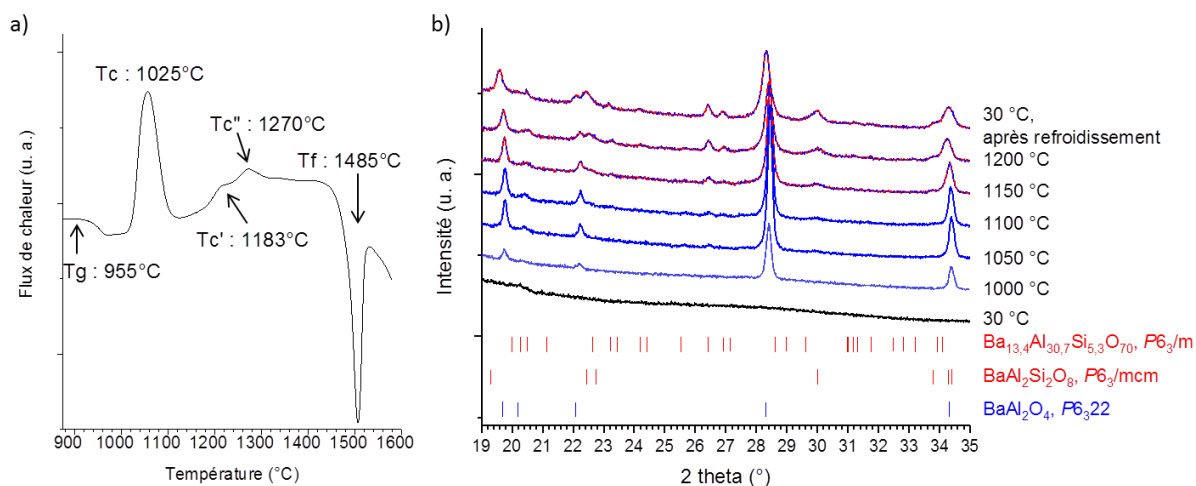


Figure 38 : Etude de la cristallisation du verre de composition $X = 0,2$ a) Analyse thermique montrant trois pics exothermiques de cristallisation ainsi qu'un pic endothermique de fusion. b) Diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température montrant la cristallisation de trois phases cristallines distinctes, BaAl_2O_4 , phase principale, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Ba}_{13,4}\text{Al}_{30,7}\text{Si}_{5,3}\text{O}_{70}$ (ICSD 415081), phases secondaires [30].

Ainsi, il a été possible pour cette gamme de compositions (X allant de 0,2 à 0,4) de travailler dans un intervalle de température d'environ 100 °C, moins restreint que dans le cas des compositions abordées précédemment dans le but d'obtenir des échantillons monophasiques et entièrement cristallisés. Par ailleurs, il a été possible de calculer la température de transition vitreuse réduite, Tg_r , de formule : $Tg_r = \frac{Tg}{Tf}$, où Tg est la température de transition vitreuse et Tf la température de fusion. La température de transition vitreuse réduite est ici de 0,64 ce qui correspond de façon empirique à un mécanisme de cristallisation surfacique [31].

2.2. Détermination structurale ($X = 0,2$)

Les verres de compositions comprises entre $X = 0,2$ et 0,4 ont été cristallisés sous forme de poudre, à 1050 °C pendant 8 heures. Les différentes phases cristallines synthétisées ont alors été étudiées par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire et du rayonnement synchrotron. Nous nous intéresserons dans un premier temps uniquement à la composition $X = 0,2$. Comme constaté précédemment, l'application du modèle structural établi pour le polymorphe hexagonal $P6_322$ de BaAl_2O_4 au cours d'un affinement Rietveld génère des pics de diffraction qui sont absents du diffractogramme obtenu pour la composition $X = 0,2$ (figure 37) lorsque celle-ci est obtenue par cristallisation du liquide. Le même constat peut être fait pour la phase cristalline obtenue par cristallisation du verre. Ces pics correspondant

aux familles de plans hhl où $l=2n+1$, il existe alors de nouvelles conditions d'extinction par rapport au groupe d'espace initial $P6_322$: hhl , où $l = 2n+1$. Les groupes d'espace correspondant sont alors : $P6_3mc$, $P-62c$ et $P6_3/mmc$. Les conditions d'extinction de l'échantillon de composition $X = 0,2$ ont alors été vérifiées par diffraction électronique en aire sélectionnée (figure 39), où les clichés de diffraction obtenus sont en accord avec les conditions d'existence déterminées plus tôt. Les paramètres de maille ont aussi été déterminés par cette méthode, et sont estimés à $a = 5,2 \text{ \AA}$ et $c = 8,8 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles des paramètres de maille du polymorphe $P6_322$ de BaAl_2O_4 , estimées à $a = 5,22 \text{ \AA}$ et $c = 8,78 \text{ \AA}$ [6].

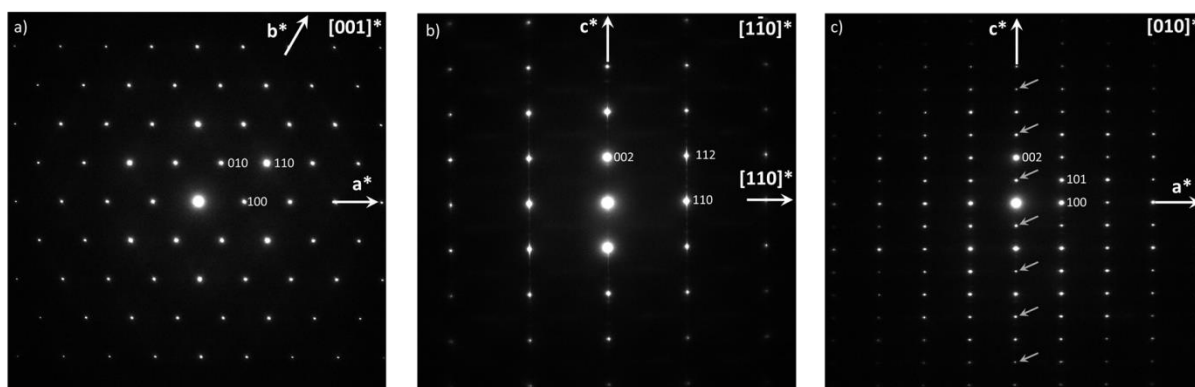


Figure 39 : Diffraction électronique en aire sélectionnée de l'échantillon de composition $X = 0,2$ a) Selon la direction $[001]^*$, b) Selon la direction $[1-10]^*$, c) Selon la direction $[010]^*$, où les flèches grises indiquent des réflexions interdites mais allumées par double-diffraction.

La détermination structurale a été réalisée pour les trois groupes d'espace $P6_3mc$, $P-62c$ et $P6_3/mmc$. Pour ce faire, des affinements par la méthode de LeBail ont tout d'abord été réalisés de façon à déterminer le bruit de fond, le décalage, le profil des pics ainsi que les paramètres de maille. Puis, ces premiers affinements ont été suivis d'une étape de charge flipping réalisée grâce au logiciel Superflip implémenté dans Jana2006 [32]–[34]. Cette étape a permis pour chaque groupe d'espace de localiser les atomes de baryum, puis ceux d'aluminium/silicium, dans la maille cristalline. Les atomes d'aluminium et silicium ont été considérés comme étant répartis de façon statistique dans le site cristallographique initial de l'aluminium. Les positions atomiques ont ensuite été affinées par affinement Rietveld. Enfin, les atomes d'oxygène ont été localisés grâce à l'analyse de cartes de Fourier différence entre les diffractogrammes calculés et observés, comme montré figure 40.

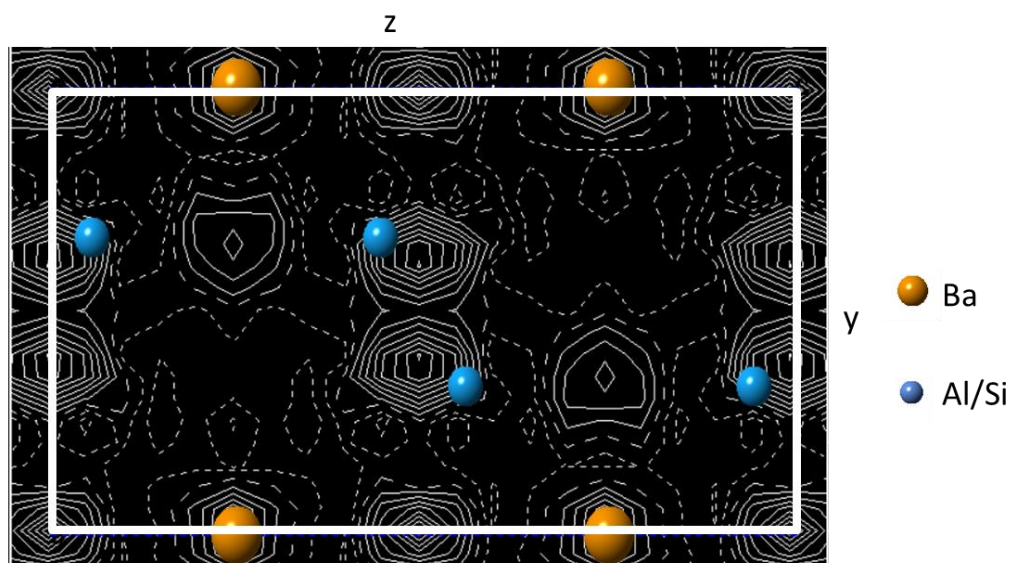


Figure 40 : Vue selon l'axe a de la carte de Fourier différence obtenue après l'étape de charge flipping pour la composition $X = 0,2$. La densité électronique non attribuée est ici sommée sur toute la maille, les valeurs négatives ont été enlevées pour plus de clarté.

Les facteurs de reliabilité obtenus pour chaque groupe d'espace sont synthétisés dans le tableau 6. Les trois structures obtenues sont très proches et diffèrent seulement par l'arrangement des atomes d'oxygène équatoriaux dans la maille cristalline, comme illustré figure 41.

Tableau 6 : Facteurs de reliabilité obtenus pour les affinements par la méthode de Rietveld du diffractogramme de la composition $X = 0,2$ dans chaque groupe d'espace considéré.

Groupe d'espace	GOF (%)	Rp (%)	wRp (%)
$P6_3mc$	2,91	7,12	9,64
$P-62c$	2,14	5,46	7,10
$P6_3/mmc$	3,14	4,07	9,53

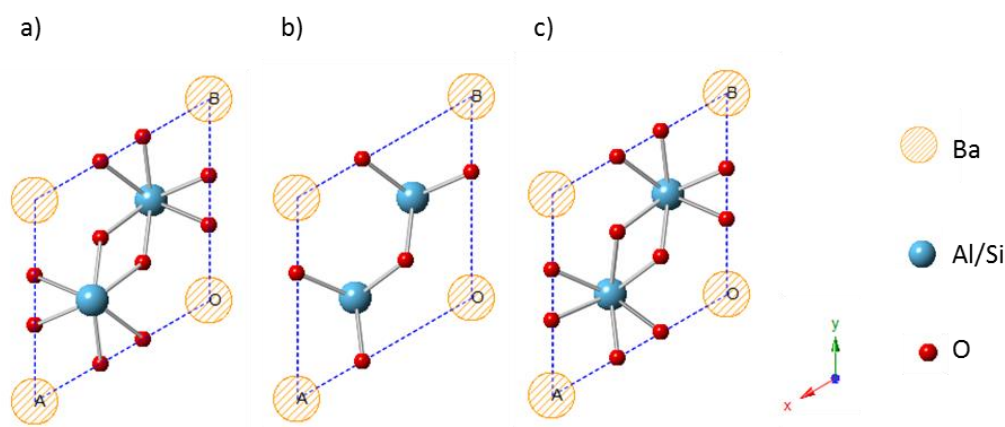
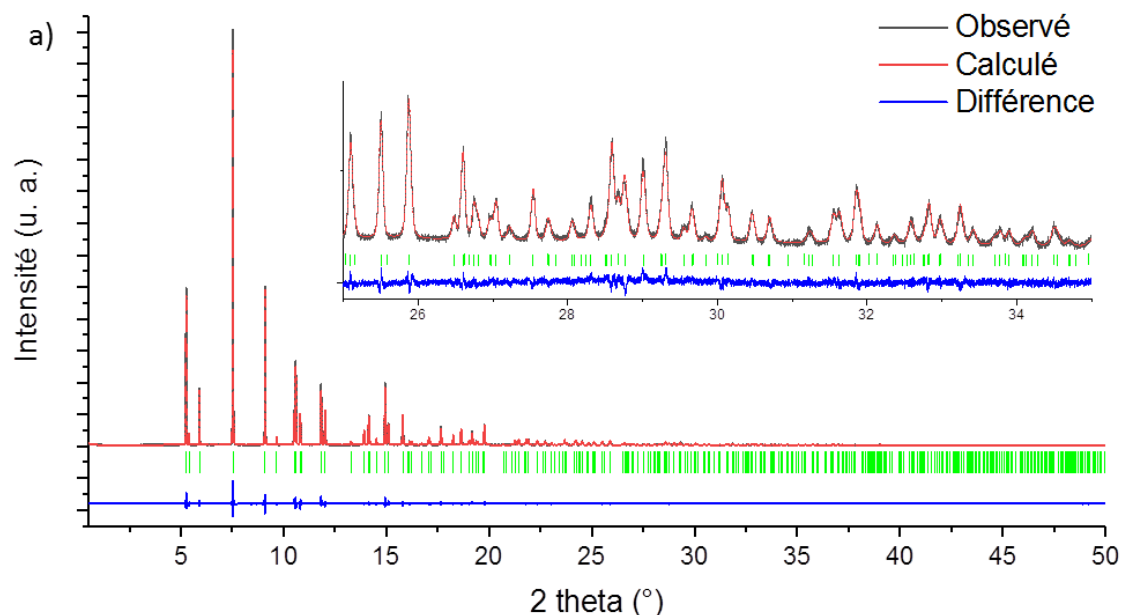


Figure 41 : Comparaison selon la direction $[001]$ des structures obtenues dans les trois groupes d'espace potentiels pour la composition $X = 0,2$, a) $P6_3mc$, b) $P-62c$, c) $P6_3/mmc$.

Les groupes d'espace $P6_3mc$ et $P6_3/mmc$ ne permettent d'obtenir pour les oxygènes équatoriaux qu'une vue moyenne, avec un site doublé et donc rempli à 50 %. Ce doublement s'explique par la présence de plusieurs axes 2_1 , localisés au centre de la maille et sur les axes a et b. De par l'absence de tels éléments de symétrie, la structure obtenue pour le groupe d'espace $P-62c$ ne présente qu'un seul site cristallographique pour les oxygènes équatoriaux et entièrement rempli. L'affinement dans le groupe d'espace $P-62c$ présente de meilleurs facteurs de reliabilité que pour les autres groupes d'espace, c'est donc celui qui a été sélectionné pour la suite de la détermination structurale.

La dernière étape de l'affinement a été réalisée en considérant que les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène sont isotropes. Or, ceux-ci sont de l'ordre de 0,07 Å pour les oxygènes apicaux O1 et de 0,03 Å pour les oxygènes équatoriaux O2. Compte tenu de ces valeurs très importantes, un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé en considérant les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygènes comme anisotropes. L'affinement converge avec les facteurs de reliabilité suivants : GOF = 1,87 %, Rp = 5,36 % et wRp = 6,82 %. La forme des agitations pour les oxygènes apicaux est alors celle d'une galette dans le plan (001) et celle pour les oxygènes horizontaux est un ovoïde. La comparaison entre cette nouvelle structure et celle en $P6_322$ de BaAl_2O_4 est présentée figure 42, et les tableaux 6 et 7 récapitulent les principaux résultats obtenus grâce à cet affinement.



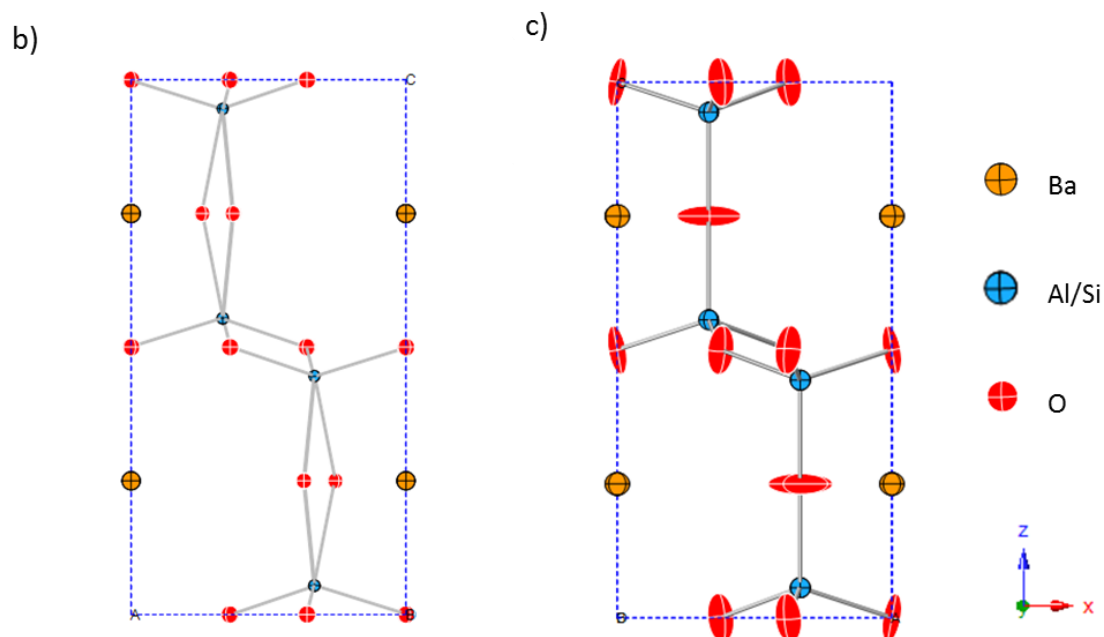


Figure 42 : a) Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu par diffraction du rayonnement synchrotron de la composition $X = 0,2$ cristallisée à 1050 °C pendant 8 heures, b) Modèle structural $P6_322$ du composé BaAl_2O_4 , c) Modèle structural $P-62c$ établi pour la composition $X = 0,2$, b) et c) étant représentés en mode ellipsoïdes thermiques.

Tableau 7 : Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation déterminés par affinement Rietveld pour la composition $X = 0,2$ à partir de données obtenues par diffraction du rayonnement synchrotron (GOF = 1,85 %, $R_p = 5,36$ %, et $wR_p = 6,82$ %). Les valeurs de U_{iso} indiquées par une étoile correspondent à des valeurs équivalentes, les facteurs d'agitation thermique ayant été considérés comme anisotropes.

Atome	Site	x	y	z	Uiso	Taux d'occupation
Ba	2b	0	0	1/4	0,0160(4)*	0,830(2)
Al/Si	4f	2/3	1/3	0,0563(5)	0,0110(2)	1
O ₁	2d	2/3	1/3	1/4	0,082(7)*	1
O ₂	2a	0,624(2)	0	0	0,034(4)*	1

Tableau 8 : Principales distances déterminées au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme obtenu par diffraction du rayonnement synchrotron pour la composition $X = 0,2$ (P-62c, $a = 5,20(1)$ Å, $c = 8,77$ Å).

Ba-O ₁ (x3)	Ba-O ₂ (x6)	Al-O ₁	Al-O ₂ (x3)
3,004(1) Å	2,938(1) Å	1,698(1) Å	1,708(1) Å

Le taux d'occupation déterminé précédemment par affinement Rietveld de 83,00(2) % est en accord avec la composition chimique de l'échantillon, $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_{0,33}\text{O}_4$, et cohérent avec l'existence d'une solution-solide. Les deux structures sont très proches et ne diffèrent que par l'arrangement des unités tétraédriques (figure 18). Tout comme BaAl_2O_4 , la nouvelle structure déterminée ici appartient à la famille des dérivés de la tridymite (ou « stuffed tridymite derivatives ») [35]. Pour BaAl_2O_4 , les unités tétraédriques sont pivotés par rapport

à l'axe c et l'angle Al-O-Al est de $157,6^\circ$ alors qu'il est de 180° dans le groupe d'espace $P-62c$ pour la composition $X = 0,2$. Pour la nouvelle structure, les ellipsoïdes thermiques des oxygènes apicaux sont en forme de galette, étendue dans les plans $(00l)$ et plate selon l'axe c . Ainsi, la nouvelle structure est une représentation moyenne de la structure de BaAl_2O_4 , où tous les sites tétraédriques peuvent être pivotés. On notera ici que ce modèle structural est très proche de celui déterminé pour la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, dont le groupe d'espace est $P-62c$, où la seule différence réside dans le nombre de sites cristallographiques différents pour le cation principal (Sr^{2+} ou Ba^{2+}) qui est de cinq pour la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ et de un seul pour le modèle déterminé ici.

2.3. Observation de la structure à l'échelle atomique

La structure moyenne déterminée précédemment a été vérifiée pour la composition $X = 0,3$ ($\text{Ba}_{0,77}\text{Al}_{1,54}\text{Si}_{0,46}\text{O}_4$) par HRSTEM-HAADF. Pour ce faire, une bille de verre a été polie de façon à obtenir un disque d'environ 1 mm d'épaisseur, puis cristallisée à 1050°C pendant 8 heures. Le mécanisme de cristallisation surfacique a permis d'obtenir une orientation préférentielle des cristallites selon l'axe c , ce qui a permis de préparer une lame mince selon l'orientation désirée $([010]^*)$ qui permet, pour chaque colonne atomique, de n'avoir qu'un seul type de site (Ba ou Al/Si). En imagerie STEM-HAADF, le contraste est lié au numéro atomique moyen du site considéré. Les colonnes atomiques claires sont constituées des sites Ba et les colonnes atomiques plus sombres sont constituées des sites Al/Si .

Les profils d'intensités figure 43 mettent bien en évidence les deux types de sites : Ba , indiqués par des flèches oranges, et Al/Si , indiqués par des flèches rouges et vertes. Dans les cas des flèches rouges, on visualise bien la position de deux sites Al/Si voisins tandis que pour les flèches vertes il n'y a qu'un seul pic plus intense, dû à la somme des deux sites Al/Si à travers l'épaisseur du profil. A l'échelle atomique, à travers une épaisseur d'environ 8 - 10 nm, il ne semble pas y avoir de dispersion du taux d'occupation du site Ba .

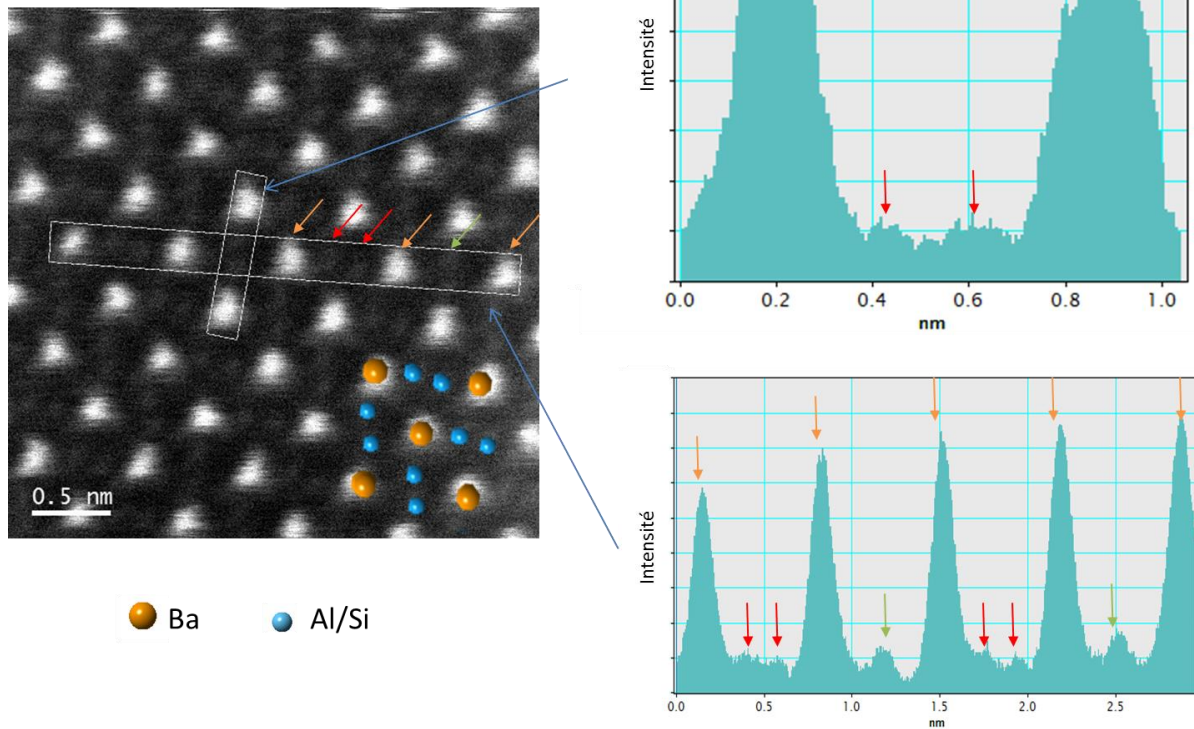


Figure 43 : Observation de la structure par HRSTEM-HAADF selon la direction $[010]^*$ de l'échantillon de composition $X = 0,3$, avec en superposition la structure moyenne déterminée précédemment. Les profils réalisés mettent en relief les positions des atomes de baryum (flèches orangées) et d'aluminium et de silicium (indiqués par des flèches rouges et vertes).

Les distances entre sites Ba-Ba et sites Al-Al ont aussi été mesurées sur les profils d'intensité, à savoir 6,8 Å et 1,9 Å respectivement, en accord avec les valeurs 6,804 Å et 1,78(1) Å mesurées sur le modèle moyen établi précédemment grâce aux différentes techniques de diffraction sur poudre.

3. Evolution structurale et limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$

Le modèle structural déterminé plus tôt a été appliqué lors d'affinements par la méthode de Rietveld aux compositions allant de $X = 0,25$ à $X = 0,4$, toutes cristallisées sous forme de poudres à 1050 °C pendant 8 heures avec des vitesses de montée et de descente en température de 10 °C/min. Les diffractogrammes ont été obtenus par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire ou par diffraction du rayonnement synchrotron. Pour les compositions $X = 0,25$ et $X = 0,3$, ce modèle permet l'indexation de tous les pics de diffraction observés, comme montré figure 44. Néanmoins, à partir de $X = 0,35$, d'autres pics liés à une phase secondaire apparaissent et sont de plus en plus intenses lorsque X augmente. Ces pics ont été attribués à une phase liée au polymorphe hexagonal de

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, de groupe d'espace $P6_3/\text{mcm}$. Les facteurs de reliabilité pour chaque affinement sont reportés dans le tableau 9.

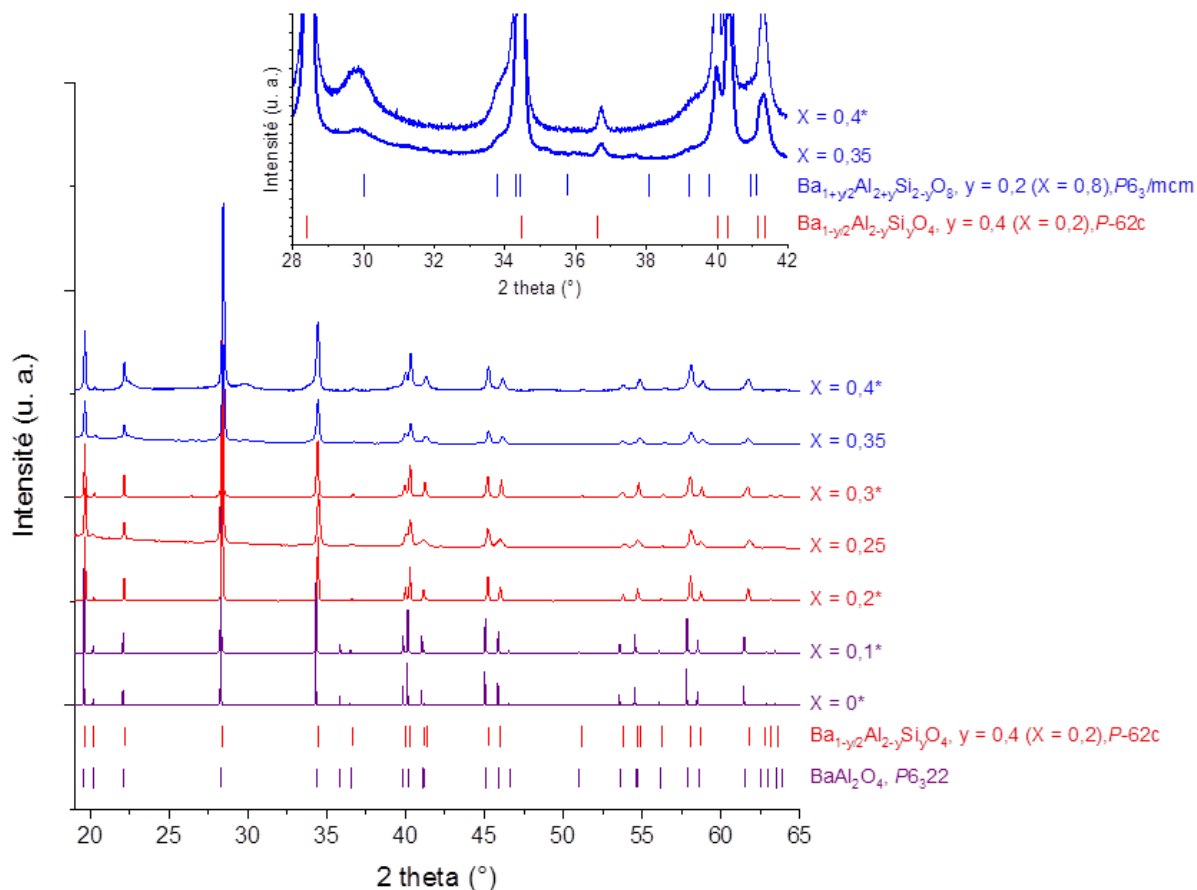


Figure 44 : Diffractogrammes obtenus par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire ou du rayonnement synchrotron (*) pour la gamme de composition allant de $X = 0$ (BaAl_2O_4) à $X = 0,4$ ($\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$).

Le suivi des taux d'occupation de l'unique site cristallographique de baryum a été effectué pour les compositions allant de $X = 0$ à $0,4$. Les résultats sont reportés figure 45. Ce suivi montre une évolution linéaire avec la composition, jusqu'à la composition $X = 0,3$, à partir de laquelle un palier semble être atteint. L'existence d'une nouvelle solution-solide, $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, vient d'être démontrée entre BaAl_2O_4 et $X = 0,3$. Le palier atteint dans l'évolution du taux d'occupation baryum est alors attribué à la présence de la phase secondaire de type $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ comme montré figure 44. Ainsi, la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ combinée à la création de lacune de baryum engendre un désordre dans la structure initiale de BaAl_2O_4 , caractérisé par la forme des ellipsoïdes thermiques, où tous les sites tétraédriques peuvent pivoter les uns par rapport aux autres. Ceci vient expliquer pourquoi aucun changement n'est constaté pour les pics de diffraction de la composition $X = 0,1$ par rapport à ceux de BaAl_2O_4 , où le taux de substitution de cette composition n'est pas assez important pour engendrer un changement visible par diffraction des rayons X ou du

rayonnement synchrotron dans la structure et provoquer son basculement vers un nouveau groupe d'espace.

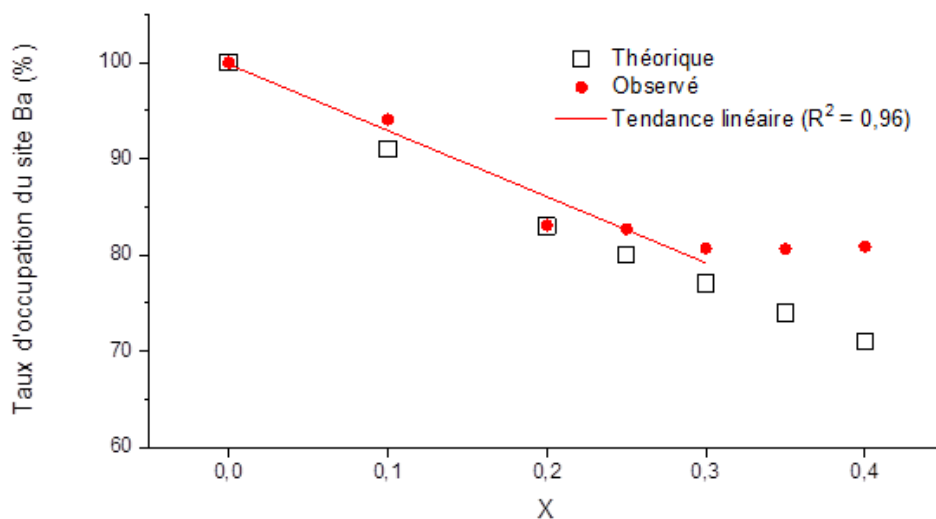


Figure 45 : Variation du taux d'occupation du baryum pour la gamme de composition étudiée ($0 \leq X \leq 0,4$). Les valeurs observées ont été déterminées par affinement par la méthode de Rietveld et les barres d'erreur correspondantes sont intégrées dans les symboles.

Tableau 9 : Facteurs de reliabilité obtenus pour chaque affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes acquis par diffraction sur poudre des rayons X de laboratoire ou du rayonnement synchrotron (*) pour la gamme de composition allant de $X = 0$ à $X = 0,4$.

Valeur de X	GOF (%)	Rp (%)	wRp (%)
0*	4,65	8,91	12,91
0,1*	3,34	6,54	9,39
0,2*	1,87	5,36	6,82
0,25	2,03	5,45	7,43
0,3*	3,89	9,26	12,13
0,35	3,30	5,23	6,89
0,4*	1,85	5,46	6,69

Les facteurs de reliabilité de l'affinement du diffractogramme de la composition $X = 0,3$ sont cependant plus importants que les facteurs de reliabilité des affinements des diffractogrammes obtenus par diffraction par rayonnement synchrotron, en particulier le résidu du profil (Rp). Cette composition représentant la limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, il est possible qu'une phase secondaire, sous forme nanométrique voir de défaut, soit présente dans cet échantillon.

D'après les affinements par la méthode de Rietveld, les taux d'occupation des sites cristallographiques du baryum de la phase secondaire des compositions $X = 0,35$ et $X = 0,4$ ne correspondent pas à ceux de la pure phase hexagonale de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. L'étude de ces taux montre alors que la phase en question appartient finalement à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$, déterminée précédemment, où le site Ba2 est rempli à hauteur de 4,0(4)%

pour $X = 0,35$ et $7,0(3) \%$ pour $X = 0,4$. Le domaine de cohérence de cette phase secondaire est de l'ordre de 8 nm pour $X = 0,35$ et de 25 nm pour $X = 0,4$. De plus, elle représente environ $11,0(4) \%$ de la masse de l'échantillon pour $X = 0,35$ et $37,0(5) \%$ pour $X = 0,4$. La présence de cette phase secondaire marque la limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$.

L'étude de la cristallisation de cette phase secondaire a été menée par analyse thermique et par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température pour le verre de composition $X = 0,4$ (figure 46). L'analyse thermique permet de calculer la température de transition vitreuse réduite, égale à $0,63$, et correspondant donc, comme pour la composition $X = 0,2$, à un mécanisme de cristallisation surfacique. Le pic de cristallisation observé par analyse thermique est anormalement large et s'étend sur une gamme de température d'environ 125°C . La phase secondaire semble donc croître à une température voisine de celle de la phase principale. Ce résultat est confirmé par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température, où, dès que la cristallisation est terminée (environ 1025°C), un pic de diffraction vers $2\theta = 30^\circ$, caractéristique de la phase secondaire, est visible.

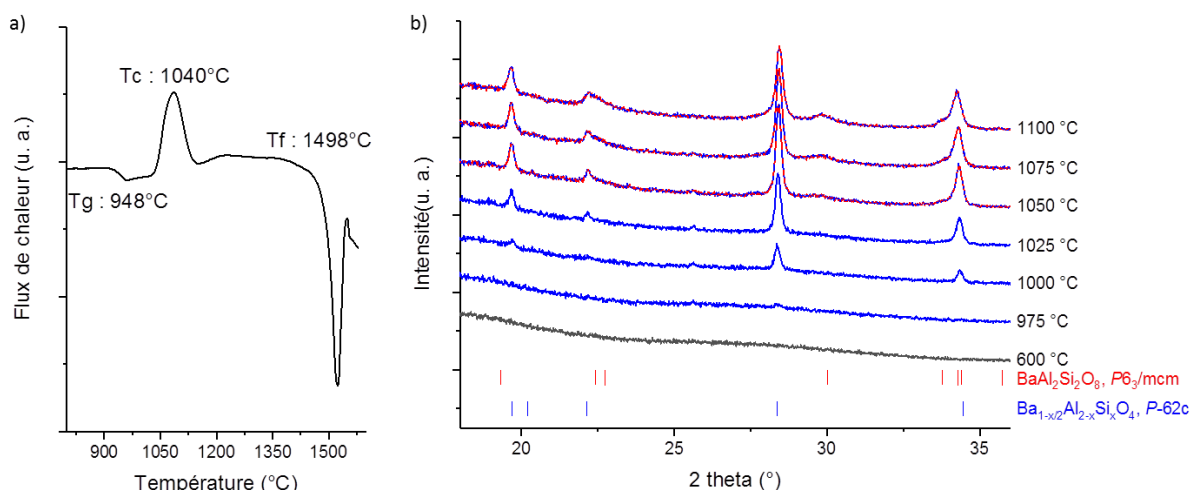


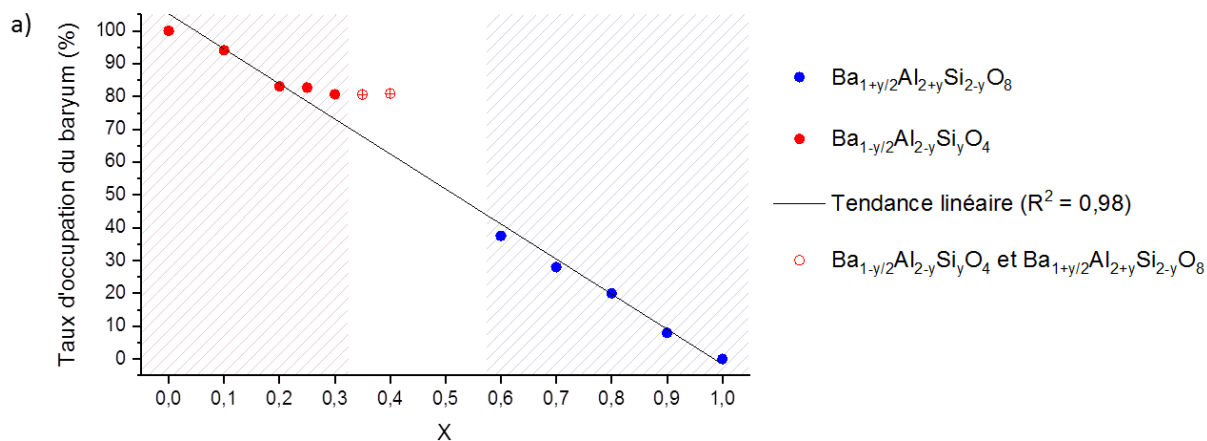
Figure 46 : Etude de la cristallisation du verre de composition $X = 0,4$, a) Par analyse thermique, montrant alors un large pic exothermique et un pic endothermique, b) Par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température.

Ainsi, les cristallisations de la phase principale et de la phase secondaire semblent être indissociables. Contrairement à la décomposition de la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$, les pics de diffraction de la phase secondaire sont ici très élargis, ce qui est attribué à une taille de domaine de cohérence de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse que la présence de cette phase secondaire n'est pas due à une décomposition de la phase principale, mais au fait que la composition est ici en dehors de la limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$.

E. Evolution globale

L'étude des taux d'occupation du baryum de toutes les compositions appartenant au pseudo binaire $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, à partir de $X = 0$ (BaAl_2O_4) jusqu'à $X = 1$ ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) est reportée figure 47. Dans le cas de deux sites cristallographiques disponibles pour le baryum, seul le site partiellement occupé a été considéré et son taux d'occupation multiplié par deux. Cette étude montre une évolution linéaire du taux d'occupation du baryum pour les composés monophasiques appartenant aux deux solutions solides $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ en fonction de la composition, donc en fonction du taux de substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$. Ces deux solutions-solides semblent donc liées entre elles.

Les deux structures hexagonales de ces solutions solides, reportées figure 47, *P*-62c pour $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ avec $a = 5,2025(5)$ Å et $c = 8,7686(2)$ Å lorsque $y = 0,4$, et *P*₆₃/mcm pour $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ avec $a = 5,3078(2)$ Å et $c = 15,6717(5)$ Å pour $y = 0,2$, comportent des similitudes. Dans chaque modèle structural, la structure est composée d'unités tétraédriques dans lesquelles sont insérés des atomes d'aluminium et de silicium. Ces unités sont reliées entre elles par les sommets et forment des canaux selon l'axe *c*. Dans ces canaux sont insérés les atomes de baryum. L'espace libre dans ces canaux varie entre les deux solutions-solides. Dans le cas de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, ces canaux sont moins élargis, caractérisés alors par des distances Ba-O plus faibles que dans le modèle de la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ (voir tableaux 8 et 3, respectivement).



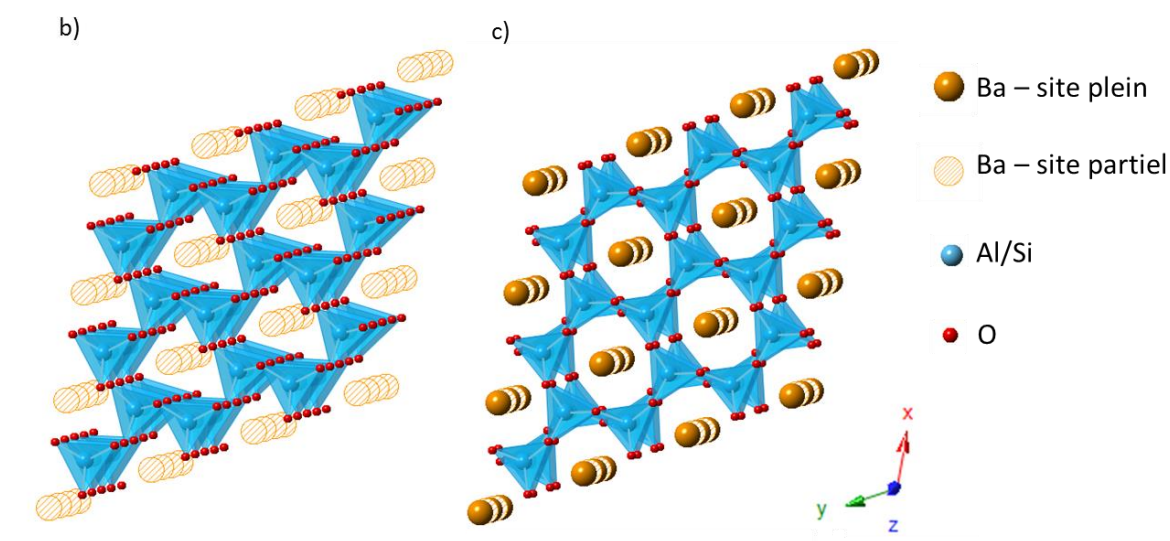


Figure 47 : a) Evolution du taux d'occupation du site cristallographique partiel du baryum en fonction de la composition, b) Modèle structural de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, $P-62c$, c) Modèle structural de la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$, $P6_3/mcm$.

Pour autant, ces deux modèles sont des modèles moyens, notamment concernant l'arrangement des atomes d'aluminium et de silicium. Le désordre lié à la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ induit certainement un réarrangement des unités tétraédriques, partiellement visible avec les ellipsoïdes thermiques déterminées pour le modèle de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ (voir figure 42). Ce désordre a pu être en partie visualisé dans la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ grâce aux observations par HRSTEM-HAADF, où il a été montré que le taux d'occupation du site Ba2, partiellement occupé, pouvait varier (figure 35). Pour les deux solutions-solides, des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire sont en cours et devraient permettre une meilleure appréhension du désordre lié à la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ dans ces structures.

F. Céramiques transparentes $X = 0,25$ et $X = 0,3$ ($\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, $y = 0,4$ et $0,46$)

De nouvelles céramiques transparentes ont été obtenues au sein de la solution solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$. Cette partie ne concerne que les compositions à cristallisation congruente et pouvant être vitrifiées : $X = 0,25$ ($y = 0,4$) et $X = 0,3$ ($y = 0,46$). Pour ces deux compositions, les verres ont été élaborés par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 . L'étude de la cristallisation de ces verres menée par analyse thermique, présentée partie D.2.1, avait permis de montrer un mécanisme de cristallisation surfacique (voir figure 38). Par conséquent, les verres ont été polis de façon à obtenir des disques de verre d'environ 1 millimètre d'épaisseur afin de favoriser l'orientation de la croissance cristalline. Il a en effet été montré que l'orientation des cristallites était favorable à l'obtention de céramiques transparentes en diminuant l'effet de biréfringence dû à la phase

cristalline [3]. Les verres ont ensuite été cristallisés à 1050 °C pendant 8 heures, avec des vitesses de montée et de descente en température de 3 °C/min.

La microstructure de la céramique de composition $X = 0,3$ a été observée par STEM-HAADF. La micrographie de la figure 48a permet de voir un matériau entièrement cristallisé, composé de gros grains, dont la taille est micrométrique. Aucune porosité ni résidu vitreux n'ont été constatés. Néanmoins, cette micrographie met en relief une différence de contraste entre les joints de grains et les grains. Cette observation corrobore l'hypothèse selon laquelle une phase secondaire pourrait être présente dans cet échantillon, en limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$. Les deux céramiques, présentées figure 48b, présentent une transparence remarquable, dont la transmittance atteint au maximum 85 %. Une légère diffusion de la lumière est toutefois constatée aux courtes longueurs d'ondes. En considérant une taille de grains de 1 μm , la biréfringence de la phase BaAl_2O_4 qui est reportée comme étant de $3,6 \cdot 10^{-3}$ pour le polymorphe $P6_322$ [8], et sachant que l'épaisseur de l'échantillon est de 1 mm, le modèle d'Apetz permet de calculer la courbe de transmittance théorique pour cette céramique en considérant que les grains sont aléatoirement orientés [36]. La taille de grains de 1 μm a ici été choisie de façon à représenter un scénario « idéal », puisque qu'il est visible sur la micrographie de la figure 48 des grains de taille supérieure à celle-ci.

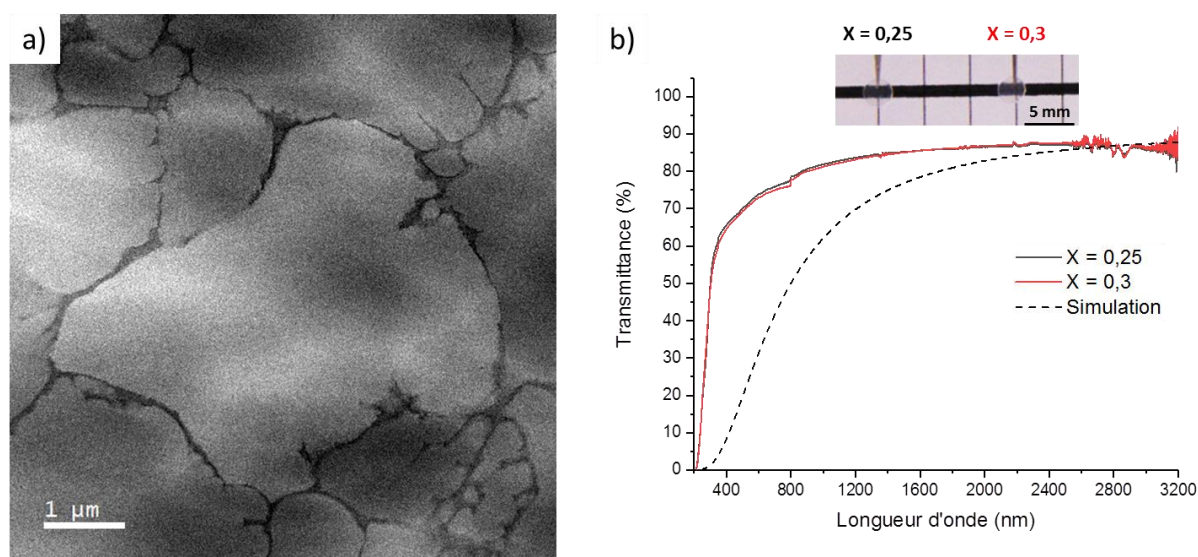


Figure 48 : a) Microstructure de l'échantillon de composition $X = 0,3$ observée par STEM-HAADF, b) Courbes de transmittance des céramiques de composition $X = 0,25$ et $0,3$, ainsi que la courbe simulée par le modèle d'Apetz [36]. En insert : photographie des deux céramiques transparentes à une distance d'environ 1 cm du fond.

Les courbes montrent des transmittances exagérées par rapport au modèle d'Apetz théorique, alors que la taille des grains a été minimisée lors du calcul de celui-ci. Deux paramètres ont été identifiés en vue d'expliquer cette différence. Le premier est que ce modèle est valable pour des grains aléatoirement orientés. Afin de confirmer l'hypothèse d'une cristallisation surfacique et orientée, le mécanisme de cristallisation a été étudié par

analyse thermique comparativement entre le verre massif et broyé de composition $X = 0,3$ (figure 49). Le pic de cristallisation du verre sous forme de poudre se situe à $1015 \pm 2^\circ\text{C}$ et celui du verre sous forme massive à $1031 \pm 2^\circ\text{C}$. Le décalage du pic de cristallisation vers les plus hautes températures pour un échantillon massif est cohérent avec un mécanisme de cristallisation surfacique, avec un retard à la cristallisation pour l'échantillon sous forme massive. De plus, une étude comparative entre la surface d'une céramique massive et la même céramique broyée par diffraction des rayons met en relief une exacerbation de l'intensité de certains pics de diffraction, liés aux familles de plans : (002), (102), (004) et (104) pour l'analyse réalisée sur la surface de l'échantillon. Ceci démontre une orientation préférentielle des cristallites selon les directions normales à ces plans. Celles-ci sont l'axe c pour les familles de plan (002) et (004), et sont pour les familles des plans (102) et (104) les droites passant par l'origine et pivotés de $27 \pm 1^\circ$ et $14 \pm 1^\circ$ par rapport à l'axe c respectivement. Ceci démontre une certaine orientation préférentielle des cristallites selon l'axe c , comme pour les céramiques transparentes obtenues dans le système $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ayant donc pour effet de diminuer l'effet de biréfringence global du matériau [3], [37].

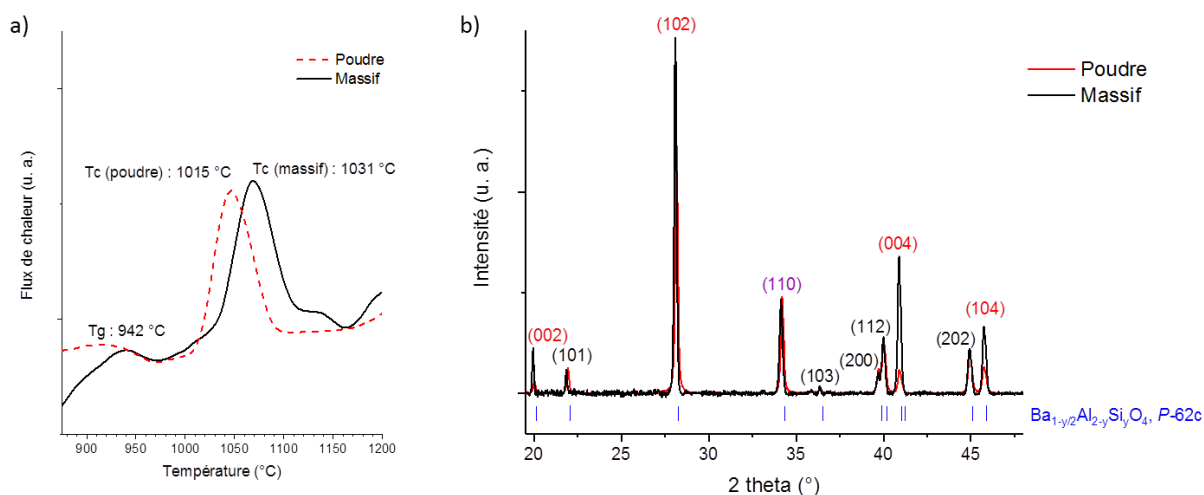


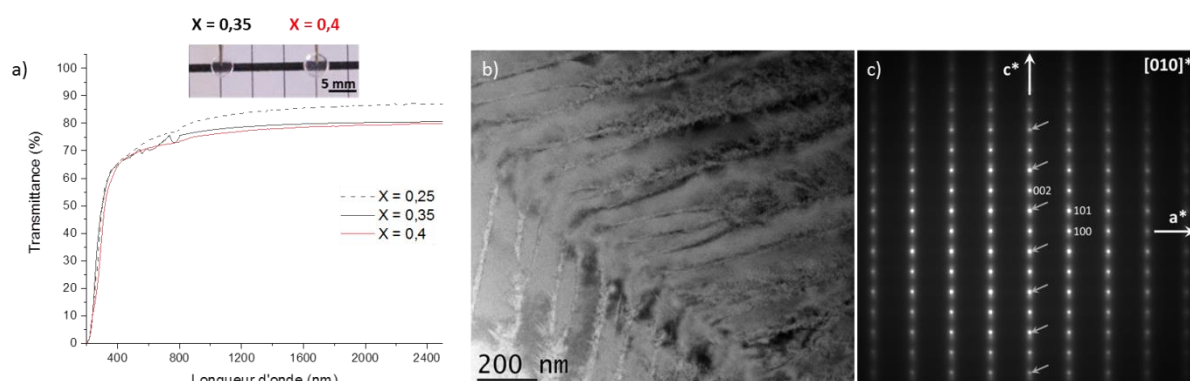
Figure 49 : a) Analyse thermique du verre de composition $X = 0,3$, analysé sous forme pulvérulente et massive, b) Diffractogrammes obtenus lors de l'analyse de la surface de la céramique de composition $X = 0,3$ massive et une fois broyée ; le pic de normalisation est indiqué en violet et les pics dont l'intensité est exacerbée pour l'analyse sous forme massive sont indiqués en rouge.

Le deuxième effet non pris en compte dans le modèle d'Apetz est la variation de la biréfringence entre la phase substituée synthétisée et le composé BaAl_2O_4 . En effet, il a été montré que le désordre structural induit lors d'une substitution peut induire une diminution de la biréfringence théorique d'une phase cristalline [2]. Par conséquent, l'orientation de la croissance cristalline et la possible diminution de la biréfringence par rapport au composé BaAl_2O_4 permettent d'expliquer que la transparence de ces céramiques est supérieure à la transparence théorique selon les critères du modèle d'Apetz.

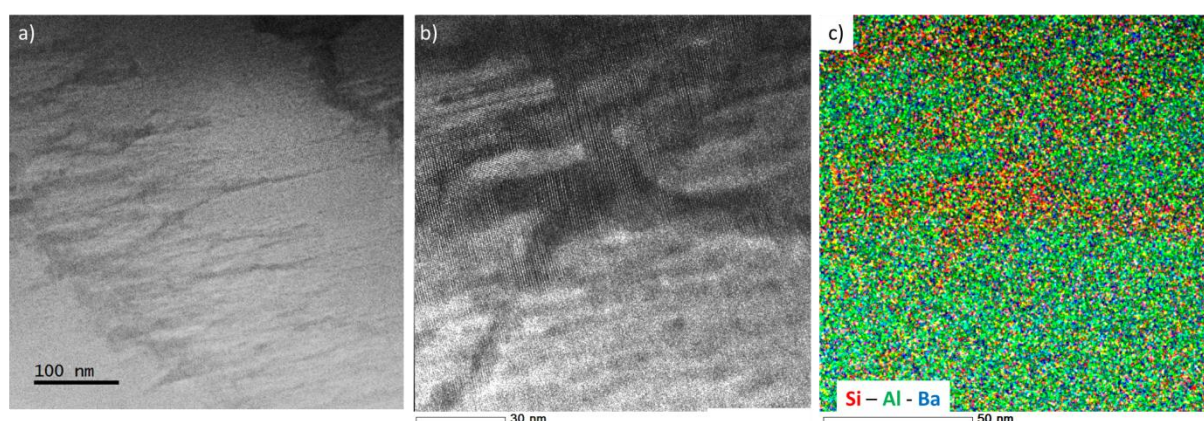
**G. Céramiques transparentes biphasiques $X = 0,35$ et $X = 0,4$
($\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$)**

Des céramiques transparentes ont aussi été synthétisées pour les compositions $X = 0,35$ ($\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$) et $0,4$ ($\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$) bien que celles-ci soient en dehors de la limite de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$. Les expériences précédentes, réalisées par diffraction sur poudre des rayons X et du rayonnement synchrotron (partie D.2.4), montrent que deux phases étaient présentes pour ces compositions : une phase principale, appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et une phase secondaire, appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. En particulier, l'analyse par diffraction des rayons X avait montré une taille de domaine de cohérence nanométrique pour la phase secondaire. L'étude de la cristallisation de la composition $X = 0,4$ par analyse thermique ainsi que par diffraction sur poudre des rayons X en température in situ avait permis de montrer que le mécanisme de cristallisation de cette composition est surfacique et que les deux phases, principale et secondaire, cristallisent conjointement en température. Pour synthétiser des céramiques transparentes, les verres ont été élaborés au lévitateur aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 , puis polis de façon à obtenir des disques pour orienter la cristallisation et limiter l'effet de biréfringence dû aux phases cristallines. Ces disques de verre ont été cristallisés à 1050°C pendant 6 heures, avec une vitesse de montée et de descente en température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'étude de la transmittance de ces céramiques, présentée figure 50 montre une transmittance atteignant au maximum 75 %. De la diffusion de la lumière aux courtes longueurs d'ondes est constatée pour ces nouvelles céramiques, mais elle n'est que très légèrement accentuée par rapport à la céramique transparente de composition $X = 0,25$. Compte tenu des analyses effectuées plus tôt par diffraction des rayons X et du rayonnement synchrotron, il semblerait que la présence d'une phase secondaire cause la diminution de la transparence observée, qui reste pour autant remarquable. La microstructure de la composition $X = 0,4$ a tout d'abord été étudiée par microscopie électronique en transmission sur la tranche de l'échantillon. Le cliché figure 50 montre des cristaux de forme dendritique, cohérents avec un mécanisme de cristallisation orienté et pouvant alors expliquer partiellement la transparence des échantillons synthétisés par un diminution de l'effet de biréfringence [38]. Le cliché de diffraction électronique présenté figure 50, réalisé sur le même échantillon, est cohérent avec cette hypothèse, puisque l'axe c^* est visible sur celui-ci. Des traînées diffuses sont visibles le long de l'axe c^* , signe d'un désordre le long de cet axe. Les micrographies MET ne permettent pas de discriminer la phase principale ($\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$) de la phase secondaire ($\text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$). Il est donc difficile d'avoir une idée de l'organisation microstructurale. Par conséquent, le même échantillon a été étudié par STEM-HAADF (Z contraste).



Ces nouvelles observations fines de la microstructure, présentées figure 51, mettent en relief deux types de zones à l'intérieur d'un même grain : une zone claire et une zone foncée. Ces deux zones sont enchevêtrées l'une dans l'autre. Le contraste sur ces micrographies est dû à une différence de numéro atomique moyen entre les deux zones, la zone claire correspondant à un numéro atomique moyen plus important que la zone sombre. Les affinements Rietveld réalisés précédemment ont permis de déterminer les compositions de la phase principale et secondaire, qui sont respectivement $\text{Ba}_{0,8}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1,05}\text{Al}_{2,1}\text{Si}_{1,9}\text{O}_8$. Les numéros atomiques moyens des deux phases sont respectivement de 14,75 et 13,80. Par conséquent, la zone claire correspondrait à la phase principale, appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et la zone sombre à la phase secondaire, appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. La cartographie EDS présentée figure 51 confirme cette hypothèse. En effet, les zones sombres apparaissent enrichies en silicium comparé aux zones claires.



Ces premières observations montrent un enchevêtrement des deux phases cristallines. Des observations à l'échelle atomique ont alors été réalisées, comme montré figure 52, de façon à observer l'agencement des deux phases. L'orientation, en axe de zone $[010]^*$, permet de superposer à travers l'épaisseur des sites de même nature. Le contraste dépend ici du numéro atomique moyen du site considéré et de son taux d'occupation. La superposition des deux modèles structuraux déterminés pour les solutions-solides, $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ pour la zone claire et $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ pour la zone sombre, concorde avec les positions des atomes de la micrographie. La zone sombre, déterminée comme étant la phase secondaire, est bien de taille nanométrique comme déterminé en amont par diffraction des rayons X. Cette micrographie met en relief la cohérence des deux phases selon leur axe a . En particulier, les rangées d'atomes de baryum sont alignées même si une légère déviation est constatée à l'interface des deux phases. Il a été montré que la présence de phases secondaires gêne généralement l'obtention de céramiques transparentes [39]. Ici, la cohérence entre les deux phases peut permettre d'expliquer la transparence notable de la céramique, notamment en amoindrissant la déviation du rayon lumineux dû à l'effet de biréfringence à l'interface des deux phases.

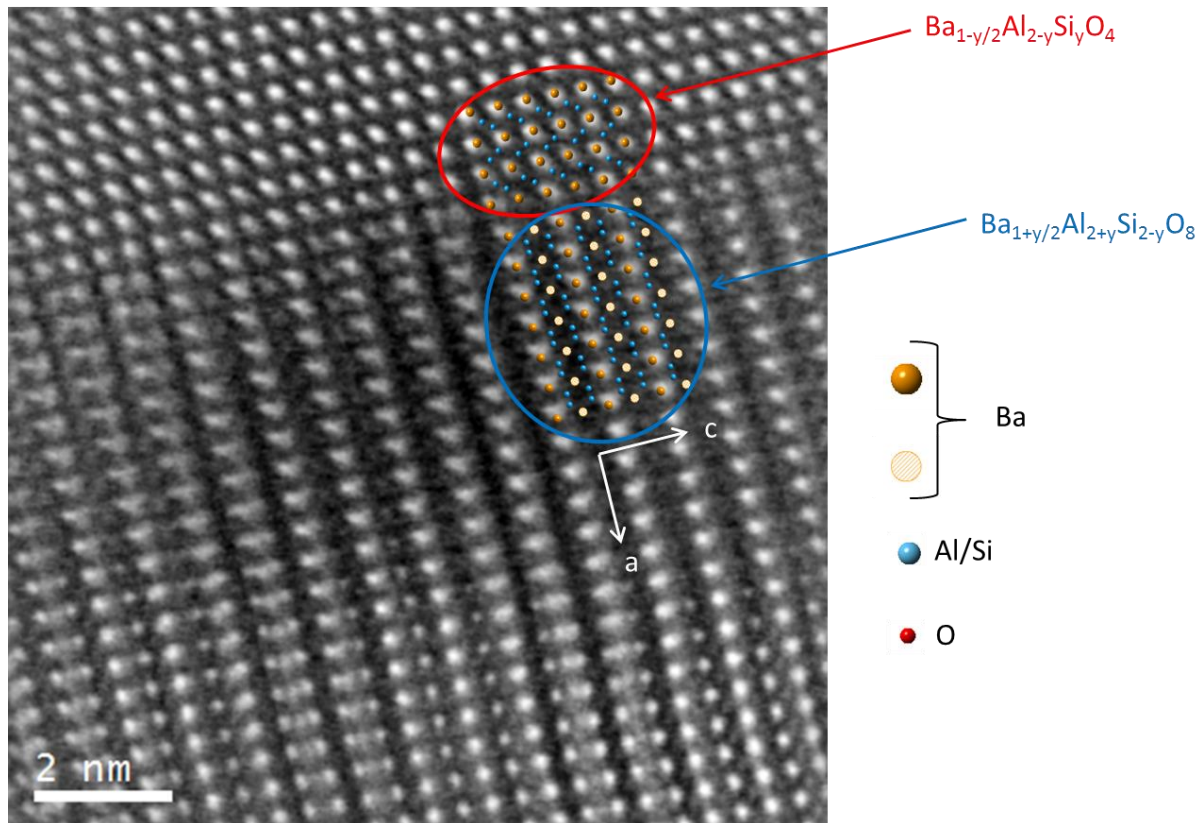


Figure 52 : Visualisation par HRSTEM-HAADF des structures cristallines des deux phases composant la céramique transparente de composition $X = 0,4$ selon la direction $[010]^*$. Les atomes apparaissant clairs sont les atomes lourds, les atomes de baryum, et les atomes plus foncés sont les atomes moins lourds, d'aluminium et de silicium. Pour des questions de visibilité, les atomes de baryum de la phase appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ ont été représentés par des sphères pleines, alors que ce site est partiellement occupé.

D'autres céramiques transparentes et biphasiques, obtenues par cristallisation complète du verre, ont été synthétisée par M. Boyer au cours de son travail de thèse [40], [41]. Ces céramiques sont formées des deux composés stœchiométriques BaAl_2O_4 et BaAl_4O_7 , dont les proportions respectives varient d'une composition à l'autre. La microstructure de ces céramiques est composée de grains micrométriques du composé BaAl_4O_7 à l'intérieur desquels il y avait des nanoparticules du composé BaAl_2O_4 . Contrairement à ces céramiques, les phases principales et secondaires de la céramique synthétisée dans cette étude appartiennent à des solutions-solides. Par conséquent, ces deux phases permettent d'avoir, à l'échelle locale, une certaine accommodation chimique et structurale. Ceci peut expliquer pourquoi la céramique étudiée ici ne présente pas des domaines bien définis entre la phase principale et la phase secondaire mais un enchevêtrement étroit entre elles. Le désordre lié à ces deux solutions-solides est actuellement en cours d'étude par RMN, dans le cadre du post-doctorat de L. Piveteau ayant débuté en septembre 2019.

H. Propriétés de luminescence persistante de la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$

Les compositions allant de $X = 0,25$ jusqu'à $X = 0,4$ ont été dopées en vue d'étudier leurs propriétés de luminescence persistante. En effet, BaAl_2O_4 présente des propriétés de luminescence persistante remarquables lorsqu'il est co-dopé avec les cations Eu^{2+} et Dy^{3+} [42]–[44]. Par conséquent, en raisonnant par analogie avec les résultats obtenus lors du dopage de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ (voir chapitre 3), il paraissait fortement probable que les céramiques appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ présentent elles aussi des propriétés de luminescence persistante une fois dopées. Le dopage a été choisi de façon à correspondre à celui des compositions du chapitre 3, qui est : $1\text{Eu}^{2+}/2\text{Dy}^{3+}$. Les compositions dopées ont été calculées en considérant les dopants comme étant introduits en substitution du baryum. Comme pour les compositions non dopées, des céramiques transparentes ont été synthétisées. Les conditions d'élaboration et de cristallisation sont inchangées par rapport aux céramiques non dopées, si ce n'est que le recuit de cristallisation a été effectué sous atmosphère réductrice afin de favoriser la forme Eu^{2+} de l'euporium. A des fins comparatives, le composé $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ a été synthétisé par voie solide-solide, selon un protocole établi par Roh *et. al.*, excepté pour l'étape de réduction de l'euporium qui s'est déroulée à 1200°C [12]. En effet, il a été constaté au cours de ce travail de thèse que le composé BaAl_2O_4 obtenu par cristallisation depuis le liquide présentait de bien meilleures propriétés de luminescence persistante que celui synthétisé par voie solide-solide, probablement à cause de la meilleure cristallinité des échantillons, causée par la cristallisation rapide de la phase cristalline lors du refroidissement. Ce phénomène est aujourd'hui en cours d'étude.

Il a été montré précédemment dans ce chapitre que les compositions $X = 0,35$ et $X = 0,4$ sont biphasiques, avec comme phase principale une phase appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et comme phases secondaire une phase appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. Or, aucune propriété de luminescence persistante n'a été reportée pour le polymorphe hexagonal $P63/mcm$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Par conséquent, il a été admis que les propriétés de luminescence persistante de ces deux échantillons ne proviennent que de la phase principale.

Les résultats des analyses des propriétés d'émission en luminescence persistante des phases substituées et du composé BaAl_2O_4 sont présentés figure 53. Les propriétés d'émission en luminescence persistante des phases substituées sont très similaires à celles de BaAl_2O_4 . Les spectres sont tous constitués d'une large bande d'émission dont le maximum est situé vers 500 nm, correspondant à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ du cation Eu^{2+} [10]. Pour les phases substituées, cette bande est plus large que pour le composé BaAl_2O_4 ce qui est révélateur d'un changement de champ cristallin au cours de la substitution. Cette variation de la largeur de la bande d'émission cause alors une légère variation de la couleur émise, comme reportée dans le diagramme CIE de la figure 53b. Par rapport à la phase de référence BaAl_2O_4 , la couleur émise par les échantillons appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ est plus proche du blanc. Néanmoins, aucune évolution majeure de couleur émise en luminescence persistante n'est constatée entre les échantillons substitués. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle la phase secondaire des compositions $X = 0,35$ et $0,4$ ne participent pas à l'émission de luminescence persistante est confirmée.

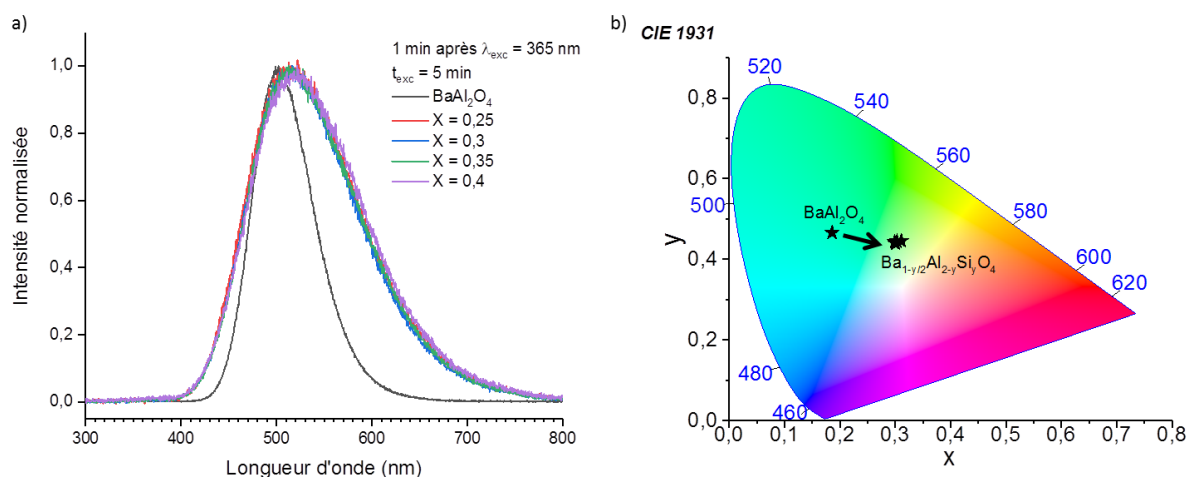


Figure 53 : a) Spectres d'émission en luminescence persistante, enregistré après excitation pendant 5 min à 365 nm, des compositions $X = 0, 0,25$ et $0,3$ dopées $1\text{Eu}^{2+}/2\text{Dy}^{3+}$, b) Report dans un diagramme CIE des couleurs émises par les échantillons en luminescence persistante.

Les courbes de déclin de la phase BaAl_2O_4 et des phases substituées sont présentées figure 54. Dès le début de l'analyse, la courbe de déclin de l'échantillon $X = 0,25$ est supérieure à celle de BaAl_2O_4 . Puis, au cours de l'analyse, le déclin de BaAl_2O_4 chute brutalement alors les courbes de déclin des échantillons substitués suivent une tendance quasi-linéaire, avec une

atténuation moins importante que celle de BaAl_2O_4 . La variation de la pente est ici révélatrice d'un changement de mécanisme de luminescence persistante entre les phases substituées et le composé BaAl_2O_4 , permettant l'amélioration des propriétés de luminescence persistante. Les échantillons $X = 0,25$ et $X = 0,3$ étant monophasiques, l'intensité inférieure de la courbe de $X = 0,3$ est imputable à la variation du champ cristallin entre ces deux échantillons, causée par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et la création de lacunes de Ba^{2+} par rapport à l'échantillon $X = 0,25$. Les échantillons $X = 0,35$ et $X = 0,4$ étant biphasiques, leurs intensités plus faibles que les deux autres échantillons peut s'expliquer par la présence de la phase secondaire ne participant pas à l'émission de luminescence persistante.

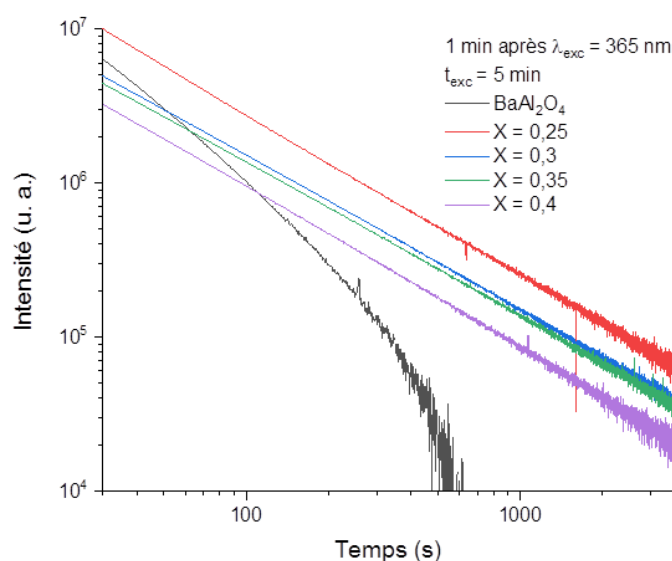


Figure 54 : Courbes de déclin de la phases de référence BaAl_2O_4 ainsi que des échantillons appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ dopés.

Comparativement à la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ ne permet donc pas de fortes variations de couleur émise en luminescence persistante entre les échantillons substitués. Pour autant, la couleur émise par ces échantillons est plus proche du blanc que la phase BaAl_2O_4 . Cette solution-solide a aussi permis d'améliorer les propriétés de luminescence persistante par rapport au composé BaAl_2O_4 , grâce à un changement dans le mécanisme de luminescence persistante, probablement causé par le désordre engendré par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et la création de lacunes de baryum dans la structure cristalline. Ces résultats démontrent l'intérêt de la composition $X = 0,4$, qui présente des propriétés de luminescence persistante intéressantes malgré la présence d'une phase secondaire, et dont le verre peut être élaboré en four.

I. Vers de nouvelles céramiques transparentes de grande taille ?

Un des objectifs de ce travail de thèse est d'obtenir de larges céramiques transparentes, à partir de verres élaborés en four commercial. Comme reporté figure 24, le verre de composition $X = 0,4$ peut être élaboré en four, mais néanmoins à des températures limites pour les fours dont nous disposons (1750°C). Trois grammes de verre ont été préparés, avec plusieurs paliers de température : un premier d'une heure à 1700°C , un second de quinze minutes à 1750°C et enfin un dernier à 1700°C pendant une heure. L'échantillon a été trempé à l'air. Le caractère amorphe de l'échantillon a été vérifié par diffraction des rayons X, où aucun pic de diffraction n'était visible. Ce verre a par la suite été poli de la même façon que pour le verre obtenu par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 , dans le but d'orienter sa cristallisation. Il a été soumis au même recuit de cristallisation, soit 1050°C pendant 6 heures. Les phases cristallines obtenues ont été vérifiées par diffraction des rayons X et correspondent aux phases obtenues pour une céramique synthétisée par cristallisation d'un verre élaboré au lévitateur aérodynamique. Une photographie de cette céramique de grande taille est montrée figure 55. La perte de transparence est notable vis-à-vis de celle obtenue à partir d'un verre élaboré au lévitateur aérodynamique et diffère en fonction de la zone étudiée.

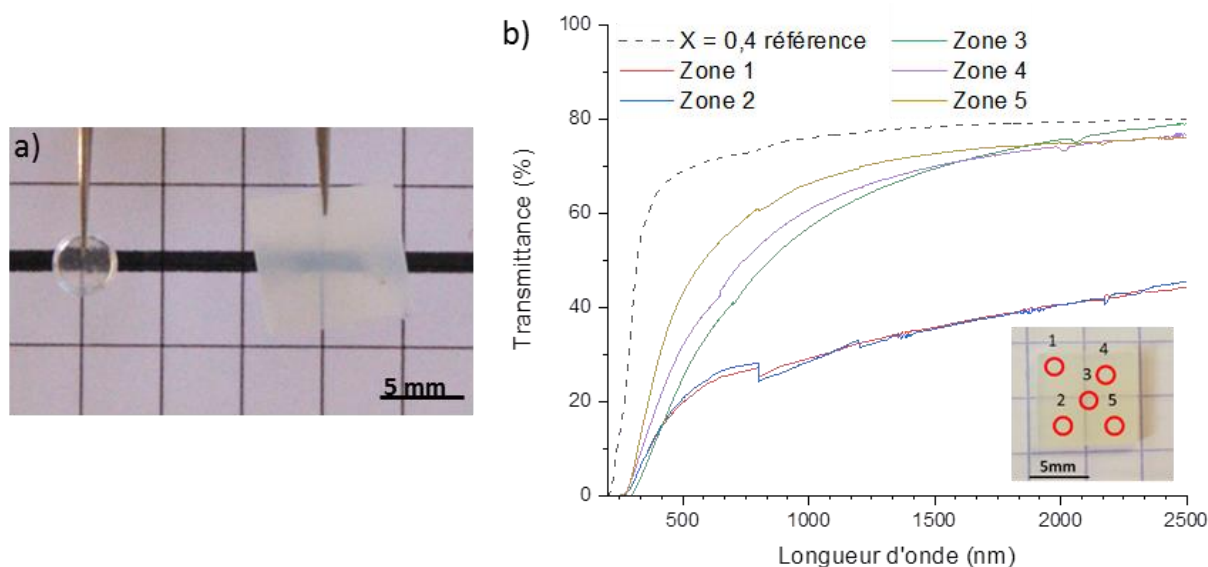


Figure 55 : a) Photographie de deux céramiques de composition $X = 0,4$ synthétisées à partir d'un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 (à gauche) et en four commercial (à droite), situées à environ 1 cm de distance du fond, b) Courbes de transmittance de différentes zones de l'échantillon en insert, montrant une inhomogénéité de la transparence ainsi que la courbe de transmittance de la céramique de même composition synthétisée à partir d'un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 .

Cette perte de transparence, et le fait qu'elle soit inhomogène, par rapport à la céramique synthétisée à partir d'un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 , peut être expliquée par plusieurs phénomènes. Ceci peut être causé par des inhomogénéités de la composition chimique du verre parent, dont la

température d'élaboration correspond au maximum de température accessible pour un four classique. De plus, il est possible que la cristallisation, surfacique, soit moins orientée que pour la céramique précédente. Ceci a pu être causé par des interfaces dans le verre, comme des micro-bulles résiduelles ou bien une contamination par le platine du creuset ayant servi à l'élaboration du verre parent. La couleur jaunâtre de la large céramique obtenue est en effet caractéristique d'une contamination par du platine. Jung *et al.* ont de plus rapporté une différence de vitesse de cristallisation pour des verres de composition $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ élaborés par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 et en four, qui semble être liée à des micro-contraintes dans le verre élaboré en four [45]. Le point commun à tous ces phénomènes est la température d'élaboration élevée du verre parent. Par conséquent, la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ semble peu indiquée dans le but d'obtenir de larges céramiques transparentes par cristallisation complète du verre.

J. Conclusion

L'étude des compositions appartenant au pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a permis de montrer l'existence de deux nouvelles solutions-solides, de formule $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$. Leurs structures moyennes ont été déterminées par différentes techniques de diffraction sur poudre et validées par microscopie électronique à l'échelle atomique. L'étude attentive de leur structure montre de fortes similitudes, grâce aux variations des taux d'occupation de l'atome de baryum. Les structures de ces deux solutions-solides sont proches de celles des solutions-solides $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ et $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$.

Des nouvelles céramiques transparentes ont été synthétisées au sein de cette solution-solide pour les compositions $X = 0,25$ et $X = 0,3$. Leur transparence, particulièrement remarquable compte tenu de la taille des grains de l'ordre du micromètre les composant, peut être expliquée grâce à un double effet d'orientation de la croissance cristalline et la diminution de la biréfringence due au désordre introduit par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$. Des céramiques transparentes biphasiques ont été synthétisées pour les compositions $X = 0,35$ et $X = 0,4$. Malgré la présence d'une phase secondaire, celles-ci sont remarquablement transparentes. Une observation approfondie de la microstructure a alors permis de montrer que les deux phases, l'une appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ et l'autre à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$, sont entremêlées l'une avec l'autre. Ces deux phases présentent un accord de maille selon la direction [100] des deux phases cristallines, pouvant expliquer la transparence notable de ces échantillons.

Une fois dopées, les compositions appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, qu'elles soient mono ou biphasiques, présentent des propriétés de luminescence persistante. La couleur émise par ces échantillons est proche du blanc, comparativement à la phase BaAl_2O_4 . Le rendement obtenu pour ces céramiques est supérieur à celui de la phase de

référence BaAl_2O_4 grâce un mécanisme de luminescence persistante différent causé par la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ et la création de lacunes de baryum.

Néanmoins, bien que plusieurs compositions puissent être élaborées en four, les compositions du pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ semblent peu indiquées dans le but d'obtenir des céramiques transparentes de grande taille. En effet, les phases obtenues par cristallisation des compositions vitrifiant le plus facilement (appartenant à la solution-solide $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$) ne sont pas stables en température. Il a été montré au cours de ce chapitre que, dans le cas de la composition $X = 0,4$ où le verre a été élaboré en four à une température de 1750 °C, la perte de transparence est notable par rapport à la céramique de même composition synthétisée par cristallisation complète d'un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 , probablement à cause de la température d'élaboration élevée du verre parent. Par conséquent, afin d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes de grande taille plus facilement, il apparaît nécessaire de se tourner vers un nouveau système de compositions permettant des élaborations des verres parents à plus basse température.

Références

- [1] Al Saghir, K., "Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium. Ph.D. Thesis," Université d'Orléans, Orléans, France, 2014.
- [2] K. Al Saghir *et al.*, "Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, Jan. 2015.
- [3] A. J. Fernandez-Carrion *et al.*, "Local Disorder and Tunable Luminescence in $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) Transparent Ceramics," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 23, pp. 14446–14458, Dec. 2017.
- [4] C. Xie, Q. Zeng, D. Dong, S. Gao, Y. Cai, and A. R. Oganov, "First-principles calculations of the dielectric and vibrational properties of ferroelectric and paraelectric BaAl_2O_4 ," *Physics Letters A*, vol. 378, no. 26–27, pp. 1867–1870, May 2014.
- [5] A. M. Abakumov, O. I. Lebedev, L. Nistor, G. V. Tendeloo, and S. Amelinckx, "The ferroelectric phase transition in tridymite type BaAl_2O_4 studied by electron microscopy," *Phase Transitions*, vol. 71, no. 2, pp. 143–160, Mar. 2000.
- [6] A. J. Perrotta and J. V. Smith, "The Crystal Structure of BaAl_2O_4 ," *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, vol. 91, no. 1, pp. 85–87, 1968.
- [7] A.-K. Larsson *et al.*, "On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 8, pp. 1816–1823, Aug. 2008.
- [8] H. Sui-Yang, R. Von Der Mühl, J. Ravez, and M. Couzi, "Phase transition and symmetry in BaAl_2O_4 ," *Ferroelectrics*, vol. 159, no. 1, pp. 127–132, Sep. 1994.
- [9] R. Stefani *et al.*, "Persistent luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} doped barium aluminate ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) materials," *Optical Materials*, vol. 31, no. 12, pp. 1815–1818, Oct. 2009.
- [10] L. C. V. Rodrigues *et al.*, "Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 10, pp. 2365–2371, Oct. 2010.
- [11] K. S. Bartwal and H. Ryu, "Long persistence in $\text{Sr}/\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ green phosphor," *Resources Processing*, vol. 55, no. 3, pp. 120–123, 2008.
- [12] H.-S. Roh *et al.*, "Enhanced photoluminescence property of Dy^{3+} co-doped $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ green phosphors," *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 443–447, Jan. 2012.
- [13] Q. Xie, B. Li, X. He, M. Zhang, Y. Chen, and Q. Zeng, "Correlation of Structure, Tunable Colors, and Lifetimes of $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors," *Materials*, vol. 10, no. 10, p. 1198, Oct. 2017.
- [14] Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lü, A. Zhang, and Q. Ma, "Combustion synthesis of long-persistent luminescent $\text{MAI}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{R}=\text{Dy}, \text{Nd}$ and La) nanoparticles and luminescence mechanism research," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 8, pp. 2615–2620, May 2007.
- [15] J. V. Smith, "The crystal structure of paracelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$," *Acta Crystallographica*, vol. 6, no. 7, pp. 613–620, Jul. 1953.
- [16] Y. Takéuchi, "A detailed investigation of the structure of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ with reference to its alpha-beta inversion," *Mineralogical Journal*, vol. 2, no. 5, pp. 311–332, 1958.
- [17] N. Curetti, P. Benna, and E. Bruno, "High-pressure structural configuration and phase transition in celsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 44, no. 3, pp. 181–192, Mar. 2017.
- [18] A. Kremenovic, "Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 11, pp. 2253–2268, Nov. 2003.
- [19] A. Kremenovic, "Time-temperature resolved synchrotron XRPD study of the hexacelsian alpha-beta polymorph inversion," *Solid State Ionics*, vol. 101–103, pp. 611–618, Nov. 1997.
- [20] Y. Tabira, R. L. Withers, Y. Takéuchi, and F. Marumo, "Structured diffuse scattering, displacive flexibility and polymorphism in Ba-hexacelsian," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 27, no. 3, pp. 194–202, Feb. 2000.
- [21] G. K. Savchuk, T. P. Petrochenko, and A. A. Klimza, "Preparation and dielectric properties of celsian ceramics based on hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$," *Inorganic Materials*, vol. 49, no. 6, pp. 632–637, Jun. 2013.
- [22] N. P. Bansal and C. H. Drummond, "Kinetics of Hexacelsian-to-Celsian Phase Transformation in $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1321–1324, May 1993.
- [23] A. N. Novikov *et al.*, "Al and Sr environment in tectosilicate glasses and melts: Viscosity, Raman and NMR investigation," *Chemical Geology*, vol. 461, pp. 115–127, Jun. 2017.
- [24] Novikov, A., "Structure and dynamics of aluminosilicate glasses and melts," Université d'Orléans, Orléans, France, 2017.

- [25] Al Saghir, K., "Céramiques transparentes par cristallisation complète du verre : application aux aluminosilicates de strontium," Université d'Orléans, Orléans, France, 2014.
- [26] J. Brgoch, S. D. Klotz, K. A. Denault, and R. Seshadri, "Accessing $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:Eu Phosphors for Solid State White Lighting via Microwave-assisted Preparation: Tuning Emission Color by Coordination Environment," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 640, no. 6, pp. 1182–1189, May 2014.
- [27] Y.-P. Fu, C.-C. Chang, C.-H. Lin, and T.-S. Chin, "Solid-state synthesis of ceramics in the $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system," *Ceramics International*, vol. 30, no. 1, pp. 41–45, Jan. 2004.
- [28] D. Long-González, J. López-Cuevas, C. A. Gutiérrez-Chavarría, P. Pena, C. Baudin, and X. Turrillas, "Synthesis of monoclinic Celsian from Coal Fly Ash by using a one-step solid-state reaction process," *Ceramics International*, vol. 36, no. 2, pp. 661–672, Mar. 2010.
- [29] D. Bahat, "Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation," *Journal of Materials Science*, vol. 5, no. 9, pp. 805–810, Sep. 1970.
- [30] A. Rief, F. Kubel, and H. Hagemann, "Optical and Structural Properties of a Eu(II)-Doped Silico-aluminate with Channel Structure and Partial Site Occupation," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 62, no. 12, pp. 1535–1542, Dec. 2007.
- [31] E. D. Zanotto, "Isothermal and adiabatic nucleation in glass," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 89, no. 3, pp. 361–370, 1987.
- [32] L. Palatinus and G. Chapuis, "SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 4, pp. 786–790, Aug. 2007.
- [33] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, "Crystallographic Computing System JANA2006: General features," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, no. 5, Jan. 2014.
- [34] V. Petříček, M. Dušek, and J. Plášil, "Crystallographic computing system Jana2006: solution and refinement of twinned structures," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 231, no. 10, Jan. 2016.
- [35] M. J. Buoncon, "THE STUFFED DERIVATIVES OF THE SILICA STRUCTURES," p. 15.
- [36] R. Apetz and M. P. B. van Bruggen, "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, 2003.
- [37] W. Wisniewski, A. J. Fernández-Carrión, P. Schöppe, C. Rüsel, and M. Allix, "Oriented nucleation and crystal growth in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tectosilicate glasses," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 25, pp. 3455–3466, 2018.
- [38] W. Wisniewski, M. Patschger, S. Murdzheva, C. Thieme, and C. Rüsel, "Oriented Nucleation of both Ge-Fresnoite and Benitoite/ BaGe_4O_9 during the Surface Crystallisation of Glass Studied by Electron Backscatter Diffraction," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, Apr. 2016.
- [39] A. Ikesue and Y. L. Aung, "Ceramic laser materials," *Nature Photonics*, vol. 2, no. 12, pp. 721–727, Dec. 2008.
- [40] M. Boyer *et al.*, "Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in BaAl_4O_7 Scintillating Ceramics," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, no. 1, pp. 386–395, Jan. 2016.
- [41] Boyer, M., "Synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes par cristallisation complète du verre," Université d'Orléans, Orléans, France, 2016.
- [42] J. Zhang, Q. Xiao, and Y. Liu, "Synthesis and characterization of needle-like BaAl_2O_4 :Eu,Dy phosphor via," *Journal of Rare Earths*, vol. 31, no. 4, pp. 342–346, Apr. 2013.
- [43] H. Aizawa, S. Komuro, T. Katsumata, S. Sato, and T. Morikawa, "Long afterglow phosphorescent characteristics of BaAl_2O_4 :Eu,Dy films," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 179–182, Feb. 2006.
- [44] Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, and X. Lu, "The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 ," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 70, no. 2, pp. 156–159, May 2001.
- [45] S.-K. Jung, W.-S. Cho, and C.-H. Lee, "Structure and photoluminescence properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass ceramics prepared by aerodynamic levitation," *Ceramic Processing Research*, vol. 16, no. 4, pp. 411–17, 2015.

Chapitre 5 : Synthèse de vitrocéramiques transparentes de grande taille appartenant au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

A.	Etude générale du pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	128
1.	Vitrification et cristallisation	128
2.	Sélection de domaines d'intérêt	130
B.	Etude de la composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ ($X = 0,8$)	134
1.	Mécanisme de cristallisation	134
2.	Cristallisation de verres massifs dopés	137
3.	Observation de la microstructure d'une céramique dopée	142
4.	Propriétés optiques	144
5.	Etude de la phase pseudo-hexagonale.....	147
C.	Conclusion	151
	Références.....	152

Bien que le procédé de synthèse de céramiques transparentes par cristallisation du verre ait été employé pour des compositions variées d'aluminosilicates, leur synthèse reste peu transférable à une production à grande échelle en raison des températures trop élevées nécessaires à leur vitrification nécessitant ainsi d'employer un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 . L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans la forme et la taille des échantillons vitreux, limitées à des billes de quelques millimètres de diamètre. Quelques compositions d'aluminosilicates ont toutefois pu être vitrifiées au sein de notre équipe dans un four commercial : $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ où $x = 0,8$ [1], $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ avec $x = 0,5$ (chapitre 3) et la composition $(1-X)\text{BaAl}_2\text{O}_4 - X\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ où $X = 0,4$ (chapitre 4). Pour autant, leur fusion requiert d'atteindre une température élevée, proche de 1750°C , qui est la limite des fours dont nous disposons.

Dans le but de synthétiser plus facilement des céramiques transparentes de grande taille, des verres dont la composition appartient au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ont été étudiés. En effet les températures de fusion des composés définis du système ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sont inférieures à celles appartenant au système $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (figure 56). En particulier, les températures de fusion de CaAl_2O_4 et BaAl_2O_4 sont de 1604°C [2] et 1815°C [3] respectivement. Celles de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sont de 1555°C [2] et 1760°C [4]. Les compositions du pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ semblent donc prometteuses en vue d'élaborer des verres au four par rapport à celles du pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

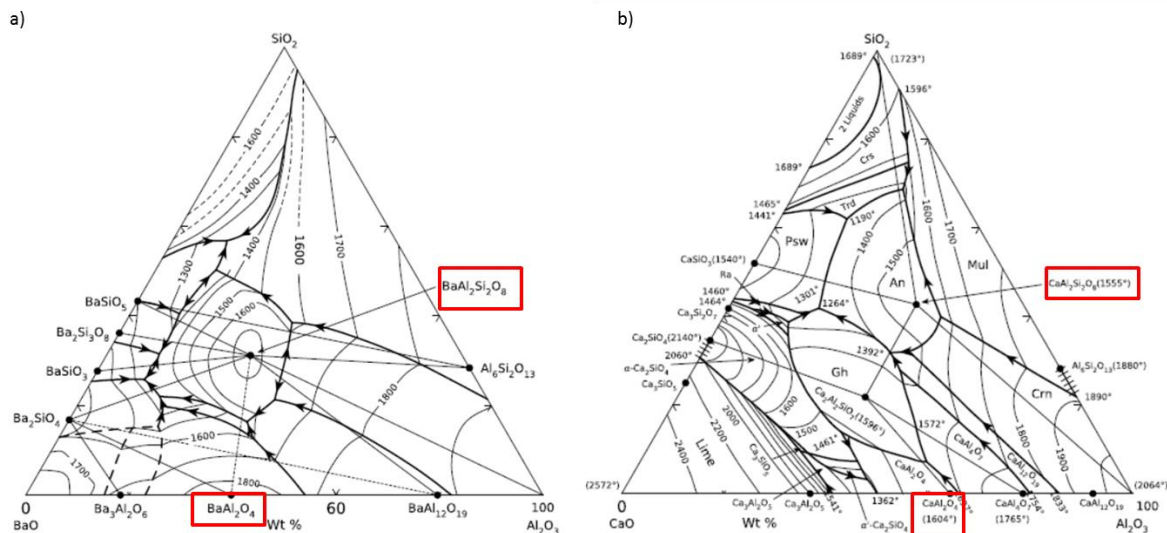


Figure 56 : Diagrammes ternaires, a) $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [5], b) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [2]. Les compositions d'intérêt sont encadrées en rouge.

La composition CaAl_2O_4 a déjà été vitrifiée dans notre laboratoire en employant un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 [6]. Le composé cristallin CaAl_2O_4 possède deux polymorphes : un monoclinique ($P2_1$, ICSD 180997, $a = 8,70 \text{ \AA}$, $b = 8,09 \text{ \AA}$, $c = 15,19 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,17^\circ$) stable à température ambiante [7], et un

polymorphe hexagonal ($P6_3$, ICSD 157457, $a = 8,74 \text{ \AA}$ et $c = 8,02 \text{ \AA}$). Généralement, le polymorphe monoclinique est obtenu lors de synthèses se déroulant par voie solide-solide à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [8]–[10]. Le développement récent de nouvelles méthodes de synthèse par voie sol-gel à des températures inférieures (environ $850 \text{ }^\circ\text{C}$) a permis la stabilisation à température ambiante du polymorphe hexagonal, qui bascule vers le polymorphe monoclinique à environ $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]–[14]. Appartenant à la famille des aluminates $M\text{-Al}_2\text{O}_4$, les deux polymorphes de CaAl_2O_4 possèdent des propriétés de luminescence persistante bleues une fois dopés avec de l'euprium [8], [15]–[17].

La composition $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ peut être vitrifiée dans un four commercial, contrairement aux compositions $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ qui n'ont, dans le cadre de cette thèse, pu être vitrifiés que par lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par lasers CO_2 [18]. Trois polymorphes ont été reportés pour le composé $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: un triclinique ($P-1$, ICSD 34942, $a = 8,18 \text{ \AA}$, $b = 12,89 \text{ \AA}$, $c = 14,21 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,22^\circ$, $\beta = 115,90^\circ$ et $\gamma = 91,13^\circ$), stable à température ambiante, un monoclinique ($P2_1$, ICSD 187600, $a = 8,22 \text{ \AA}$, $b = 8,95 \text{ \AA}$, $c = 4,83 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,00^\circ$) et un hexagonal ($P6_3/\text{mcm}$, ICSD 83356, $a = 5,12 \text{ \AA}$ et $c = 14,77 \text{ \AA}$) [19]–[22]. Ce dernier est très proche structuralement du polymorphe hexagonal $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, comme le montre la figure 57. Le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ présente des propriétés de luminescence persistante mais aussi de mécanoluminescence une fois dopé avec de l'euprium divalent [23]–[26].

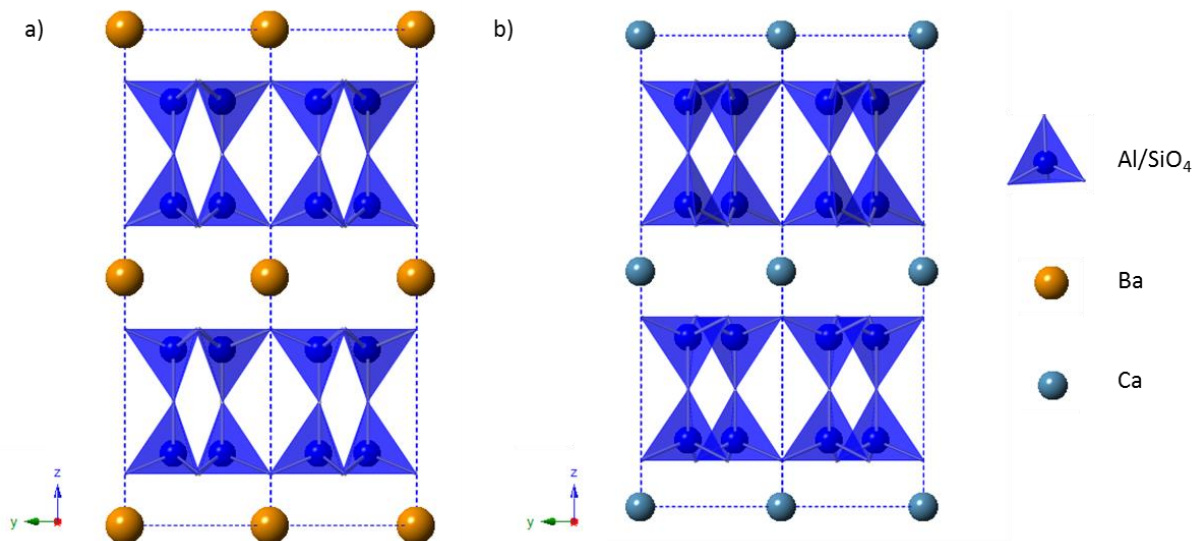


Figure 57 : a) Structure du polymorphe $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD 97411), b) Structure du polymorphe $P6_3/\text{mcm}$ de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD 83356).

Il semblerait que les polymorphes orthorhombique et hexagonal soient des précurseurs du polymorphe triclinique au moment de la cristallisation à partir du liquide [27]–[30]. Toutefois, les conditions de stabilisation de ces deux polymorphes ne sont pas complètement éclaircies. Un brevet, déposé récemment par la société AGC Glass au Japon, mentionne la stabilisation du polymorphe hexagonal lors de la cristallisation de plusieurs

compositions de verres appartenant au système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, reportés figure 58, et comportant les oxydes MoO_3 , TiO_2 et WO_3 à des pourcentages variables, compris entre 0,1 % et 1% [31]–[33]. Les oxydes MoO_3 , TiO_2 et WO_3 jouant le rôle d'agent nucléant, le matériau obtenu consiste alors en une matrice vitreuse dans laquelle sont présents des cristaux de taille nanométriques en forme d'aiguilles. La phase cristalline a été indexée par le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Les cristaux étant d'épaisseur nanométrique, la vitrocéramique obtenue présente une résistance à la fracture élevée.

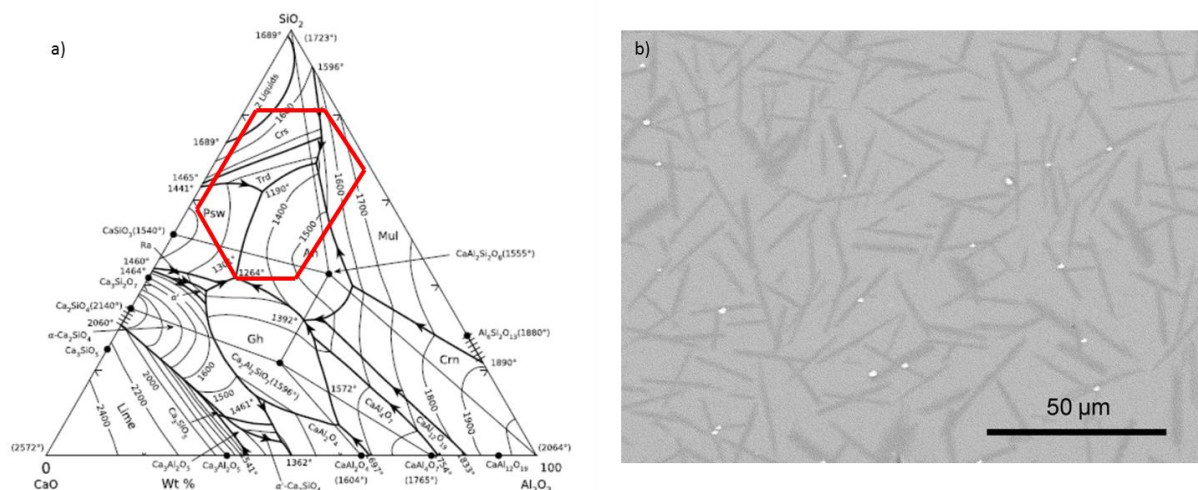


Figure 58 : Brevet déposé par la société AGC [31], a) Domaine de compositions couvert par le brevet indiqué en rouge, b) Microstructure observée par microscopie électronique à balayage d'une des compositions, montrant des cristaux sous forme d'aiguilles répartis dans une matrice vitreuse.

En 1970, Yoshioka *et al.* ont étudié la cristallisation de plusieurs verres appartenant au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [34], [35]. Deux solutions-solides ont été identifiées. La première est proche de la composition CaAl_2O_4 et cristalliserait dans un système hexagonal avec $a = 5,03 \text{ \AA}$ et $c = 8,12 \text{ \AA}$. La seconde se situerait au milieu du pseudo binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et appartiendrait également au système hexagonal avec cette fois $a = 10,00 \text{ \AA}$ et $c = 8,22 \text{ \AA}$. Aucun groupe d'espace ni structure n'ont été proposés initialement pour ces deux solutions-solides. Seule la structure de la composition $\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$ (*P*-3, ICSD 69380, $a = 9,93 \text{ \AA}$, $c = 8,22 \text{ \AA}$), appartenant à la seconde solution-solide et aussi appelée Yoshiokaite, a été déterminée par Steele *et al.* en 1990 [36]. Lors de l'étude initiale par Yoshioka, les composés appartenant à ces solutions-solides comportaient le plus souvent des phases secondaires. Ceci peut s'expliquer par des conditions de recuit de cristallisation non-optimisées, avec des temps de recuit pouvant aller jusqu'à plusieurs semaines voire mois pour certaines compositions.

Il semblait donc nécessaire dans un premier temps de déterminer, avec les moyens technologiques actuels, plus précisément les limites de ces deux solutions-solides ainsi que de vérifier leur structure. La première partie de ce chapitre synthétise les résultats obtenus quant à la vitrification et la cristallisation de verres appartenant au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-}$

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La deuxième partie de ce chapitre est quant à elle focalisée sur l'étude d'une composition particulière, $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_8$, pour laquelle plusieurs vitrocéramiques transparentes de grande taille ont été obtenues.

A. Etude générale du pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

1. Vitrification et cristallisation

Les compositions présentées dans ce chapitre appartiennent au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, et sont notées $(1-X)\text{CaAl}_2\text{O}_4 - X\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec $0 \leq X \leq 1$. Toutes les compositions étudiées ont pu être vitrifiées, soit en utilisant un système de lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 , soit en four commercial, comme montré figure 59. Pour la vitrification en four, 3 grammes de mélange vitrifiable ont été rentrés à chaud et le creuset a été trempé à l'eau au bout d'une heure de traitement thermique. Si des cristaux étaient présents dans l'échantillon après refroidissement, la température a été augmentée de 50 °C et le traitement thermique recommencé jusqu'à atteindre la température d'élaboration idéale.

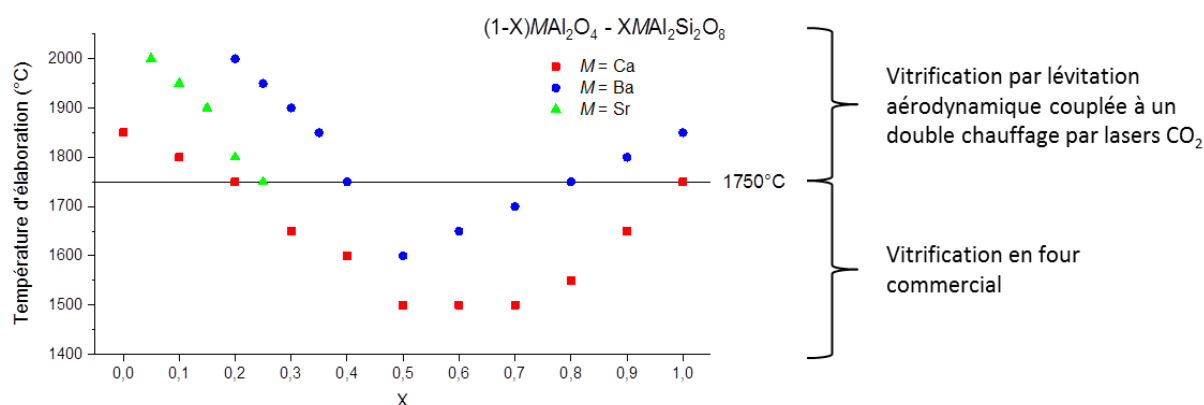
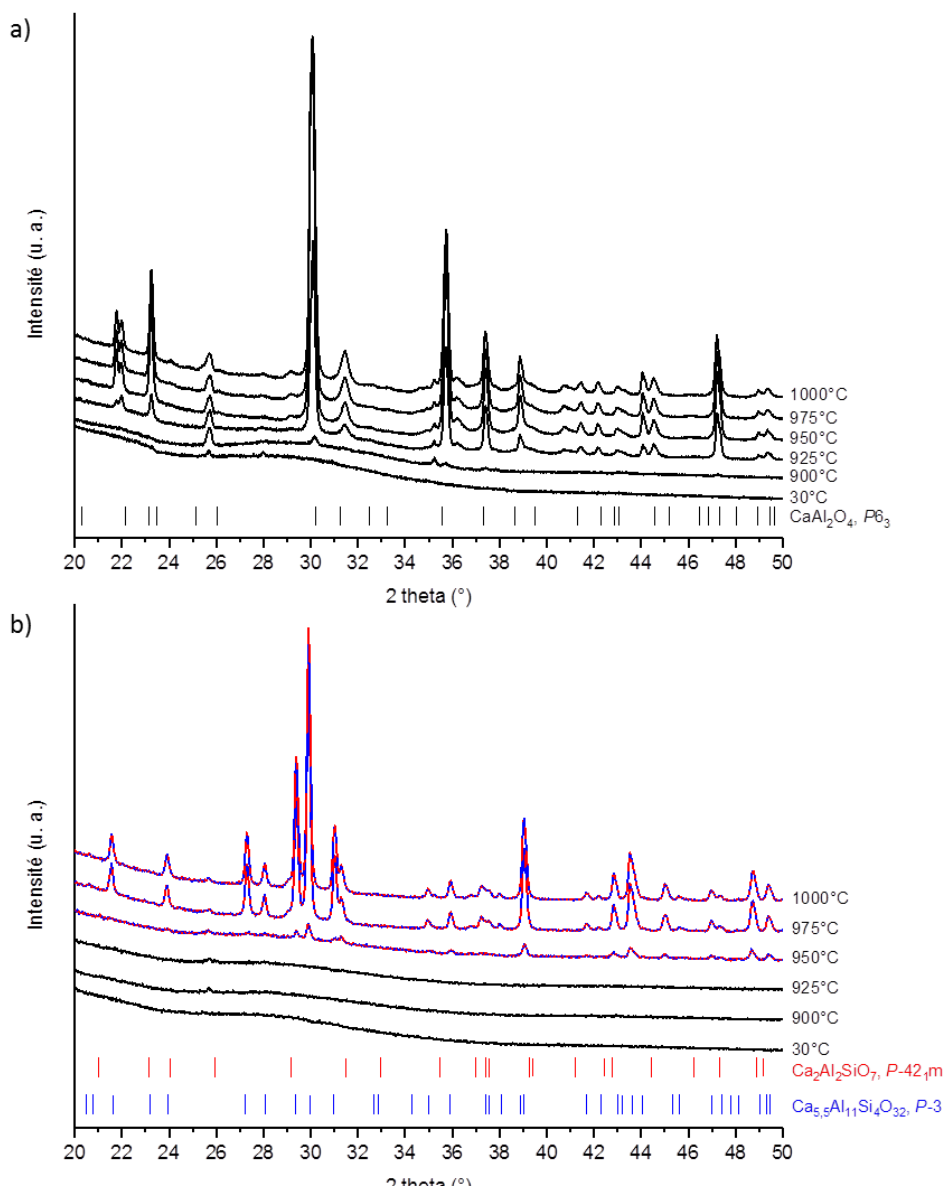


Figure 59 : Températures d'élaboration des principales compositions de verres étudiées au cours de ce travail de thèse, de formule $(1-X)\text{MAl}_2\text{O}_4 - X\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec $M = \text{Ca}, \text{Ba}$ ou Sr .

La vitrification de toutes les compositions de l'ensemble du système $(1-X)\text{CaAl}_2\text{O}_4 - X\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ représente un avantage indéniable par rapport à toutes les autres compositions $(1-X)\text{MAl}_2\text{O}_4 - X\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec $M = \text{Ba}$ ou Sr , étudiées précédemment dans ce travail de thèse. Les différentes phases cristallines étant toutes obtenues par cristallisation des verres parents, elles sont donc directement comparables. De plus, le domaine de compositions vitrifiables en four commercial (température inférieure à 1750 °C) est nettement plus étendu pour le pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que pour les autres systèmes étudiés précédemment.

La température d'élaboration du verre de composition $X = 0$ (i. e. CaAl_2O_4) a été estimée à 1850 °C. Cette température diminue lors de l'ajout de silice jusqu'à atteindre 1500 °C pour la composition $X = 0,5$. A partir de $X = 0,7$, cette température augmente de nouveau jusqu'à

atteindre 1750 °C pour la composition $X = 1$ (i. e. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Cette évolution est cohérente avec celle déjà constatée pour les compositions appartenant au pseudo-binaire $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, où l'ajout de silice tend dans un premier temps à faciliter la vitrification puis dans un second temps à limiter la vitrification. Par la suite, tous les verres synthétisés appartenant au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ont été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température. Trois exemples sont présentés figure 60, pour les compositions $X = 0,1$, $X = 0,5$ et $X = 0,9$.



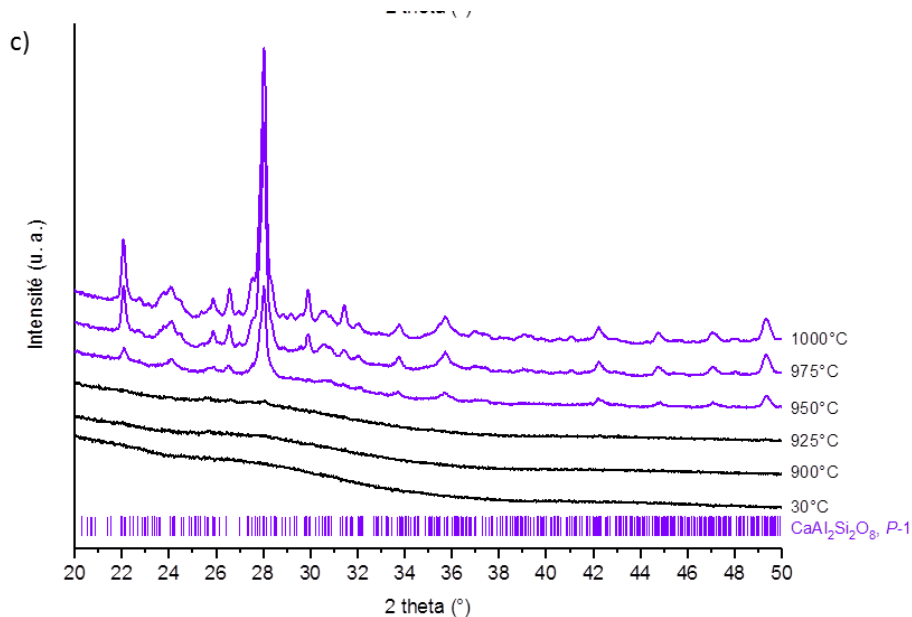


Figure 60 : Etude de la cristallisation des verres par diffraction des rayons X *in situ* en température, a) $X = 0,1$, b) $X = 0,5$, c) $X = 0,9$.

Les premiers pics de diffraction apparaissant tous dans une gamme de température d'environ 925 - 950 °C. Tous les verres ont donc été cristallisés à 975 °C pendant 10 heures afin d'assurer leur cristallisation complète. Les verres ont été cristallisés sous forme de poudre afin d'accélérer le processus de cristallisation, après avoir vérifié que les mêmes phases cristallines étaient présentes lors de la cristallisation de verres massifs.

2. Sélection de domaines d'intérêt

Les différentes phases cristallines obtenues par cristallisation des verres $(1-X)\text{CaAl}_2\text{O}_4 - X\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec $0 \leq X \leq 1$, ont été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre. La figure 61 reprend l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour ces compositions. Cinq domaines de compositions différents ont été dans un premier temps identifiés et sont reportés dans le tableau 10.

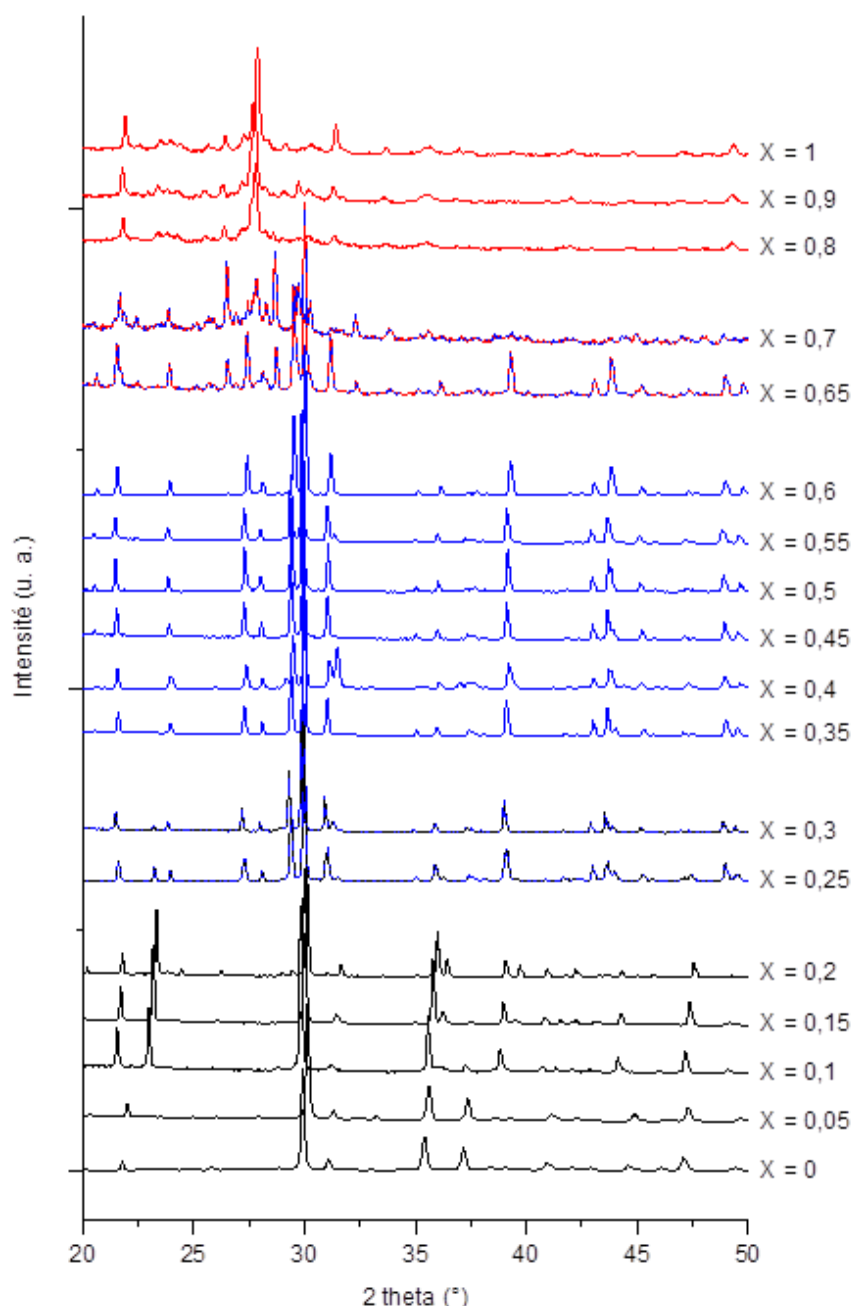


Figure 61 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur poudre des compositions comprises entre $X = 0$ et $X = 1$, après cristallisation en poudre à 975°C pendant 10 heures. Les diffractogrammes pouvant être indexés par le polymorphe hexagonal de CaAl_2O_4 sont indiqués en noir, ceux pouvant être indexés avec la Yoshiokaite sont indiqués en bleu, et ceux pouvant être indexés par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en rouge.

Pour X allant de 0 (CaAl_2O_4) à 0,2, seule une phase apparentée au polymorphe hexagonal de CaAl_2O_4 semble avoir cristallisé. Pour des valeurs de X égales à 0,25 et 0,3, deux phases cristallines ont été identifiées : la phase liée au polymorphe hexagonal de CaAl_2O_4 ainsi que la phase $\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$ (Yoshiokaite). A partir de $X = 0,35$ et jusqu'à $X = 0,6$, seule une phase apparentée à la Yoshiokaite semble être présente. Pour $X = 0,65$ et 0,7, la Yoshiokaite ainsi que le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ont été identifiés. Lorsque X est compris entre

0,8 et 1, seule une phase liée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ semble être cristallisée.

Tableau 10 : Domaines de compositions identifiés par l'observation des diffractogrammes précédents.

Composition	Phase(s) cristalline(s) permettant l'indexation
$0 \leq X \leq 0,15$	CaAl_2O_4 hexagonal
$0,2 \leq X \leq 0,3$	CaAl_2O_4 hexagonal $\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$
$0,35 \leq X \leq 0,6$	$\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$
$0,65 \leq X \leq 0,7$	$\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ triclinique
$0,8 \leq X \leq 1$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ triclinique

Afin d'identifier d'éventuelles solution-solides, des affinements par la méthode de Le Bail ont été menés pour les domaines semblant être monophasiques, de façon à pouvoir suivre l'évolution des volumes de maille en fonction de la composition. La variation des volumes par rapport aux compositions $X = 0$, 0,35 et 0,8 pour chaque domaine est présentée figure 5. Les barres d'erreurs liées à l'affinement sont plus petites que la taille du symbole. L'étude du volume de maille pour la zone de compositions s'étendant de $X = 0$ jusqu'à $X = 0,2$, soit CaAl_2O_4 et $\text{Ca}_{0,85}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{0,3}\text{O}_4$, lors de l'application du modèle structural du polymorphe hexagonal de CaAl_2O_4 ne montre aucune variation sauf pour la composition $X = 0,2$. Pour cette composition, une phase secondaire a été identifiée : la phase $\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$ (Yoshiokaite). La non-variation du volume de maille peut s'expliquer par le fait que la silice ne s'est pas incorporée à la phase cristalline. Par ailleurs, l'observation au MET de la composition $X = 0,1$ a permis d'observer une phase vitreuse résiduelle. Il est donc probable que cette phase vitreuse soit constituée très majoritairement de silice, non-intégrée à la phase cristalline.

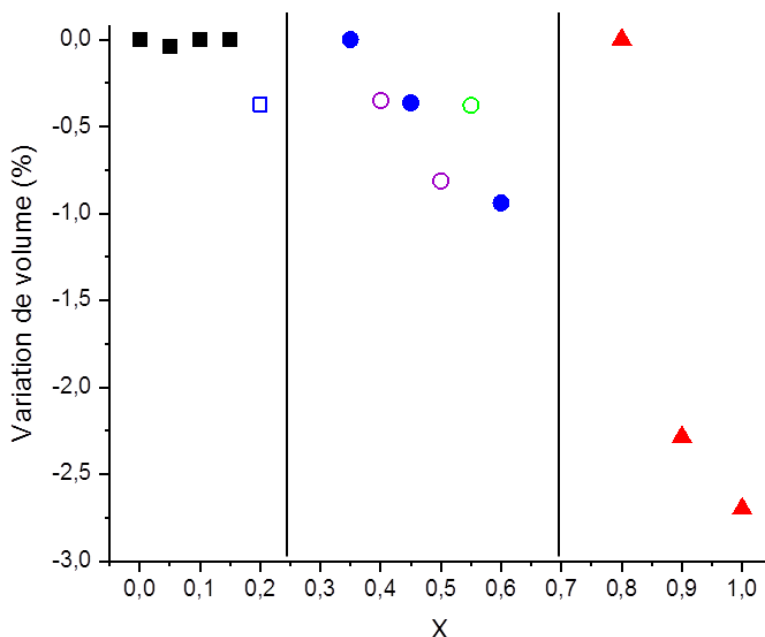


Figure 62 : Evolution des volumes de maille pour chaque domaine semblant être monophasique comme défini précédemment, les symboles non-remplis correspondant aux compositions pour lesquelles une phase secondaire a été identifiée, a) domaine allant de $X = 0$ (CaAl_2O_4 , symboles noirs) à $X = 0,2$ comportant aussi la Yoshiokaite (symbole bleu), b) Domaine allant de $X = 0,35$ à $X = 0,6$ avec en bleu les compositions ne contenant que de la Yoshiokaite, en rose les compositions comportant de la gehlenite et en vert la composition comportant une phase secondaire non-identifiée, c) Domaine allant de $X = 0,8$ à $X = 1$ ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, symboles rouges).

Pour le domaine de composition s'étendant de $X = 0,35$ jusqu'à $X = 0,6$, le modèle appliqué a été celui que la phase $\text{Ca}_{5,5}\text{Al}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{32}$. Les affinements par la méthode de Le Bail ont permis de constater que pour toute cette gamme de composition, seules trois d'entre elle étaient monophasiques : $X = 0,35$, $0,45$ et $0,6$. L'évolution du volume de maille de ces trois seules compositions est linéaire, et concorde donc d'après la loi de Végard avec une solution-solide, comme observé par Yoshioka *et. al.* [34]. Sur les trois autres compositions étudiées, les compositions $X = 0,4$ et $X = 0,5$ contiennent de la gehlenite de formule $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ en phase secondaire, ($P-42_1m$, ICSD 31235, $a = 7,68 \text{ \AA}$ et $c = 5,06 \text{ \AA}$). La cristallisation de cette phase secondaire tend ainsi à « vider » la phase principale de calcium, causant ainsi une diminution du volume de maille par rapport au résultat attendu. La composition $X = 0,55$ comporte elle aussi une phase secondaire, qui n'a pas pu être identifiée. Ceci explique aussi pourquoi son volume de maille est différent de celui attendu. Par la suite, l'étude de la cristallisation de ces trois compositions ($X = 0,40$, $0,50$ et $0,55$) par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température a montré que les phases secondaires cristallisent à la même température que la phase principale (voir figure 60), ce qui peut être expliqué par une forte métastabilité de ces compositions.

La dernière zone de compositions concerne celles allant de $X = 0,8$ à $X = 1$. Le modèle structural du polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été appliqué et seule cette phase cristalline a été détectée au cours des différents affinements. Le volume de maille augmente lorsque X diminue, ce qui est cohérent avec l'insertion de l'aluminium dans la structure

cristalline en substitution du silicium ainsi que de l'insertion d'atomes de calcium supplémentaires. La non-linéarité de cette évolution peut-être due au système cristallin. En effet, des réarrangements internes peuvent avoir lieu au cours de la substitution causant alors une variation exponentielle du volume de maille.

Des trois gammes de compositions étudiées, seule la dernière où X est compris entre 0,8 et 1 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) semble prometteuse en vue d'obtenir des céramiques transparentes par cristallisation du verre, que ce soit de par les températures d'élaboration des verres et de par la présence potentielle d'une nouvelle solution-solide appartenant au système triclinique. En effet, le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (X = 1) possède des propriétés de luminescence persistante et de mécanoluminescence une fois dopé et il a été montré pour cette dernière que de telles propriétés sont directement liées au désordre interne d'une structure cristalline [37]. La phase cristalline obtenue pour la composition X = 0,8 peut alors être considérée comme désordonnée par rapport à la composition X = 1, elle-même peu ordonnée de par son système cristallin triclinique. Par conséquent, la composition X = 0,8 dopée a été étudiée en priorité.

B. Etude de la composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ (X = 0,8)

Cette seconde partie présente les résultats obtenus lors du dopage de la composition X = 0,8 ($\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$). Dans un premier temps, un verre non-dopé a été cristallisé sous forme massive à 975 °C pendant 10 heures et l'étude par diffraction des rayons X sur poudre a révélé qu'une phase cristalline liée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été obtenue, avec la présence d'une phase amorphe résiduelle. Par la suite, un verre dopé avec 3 % d'euprasiol (introduit en substitution du calcium) a été élaboré puis cristallisé sous forme massive avec le même traitement thermique que pour le verre non-dopé. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre de cette composition a montré alors qu'une nouvelle phase, non liée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mais plutôt à son polymorphe hexagonal, avait été synthétisée et aucune phase secondaire n'a été constatée.

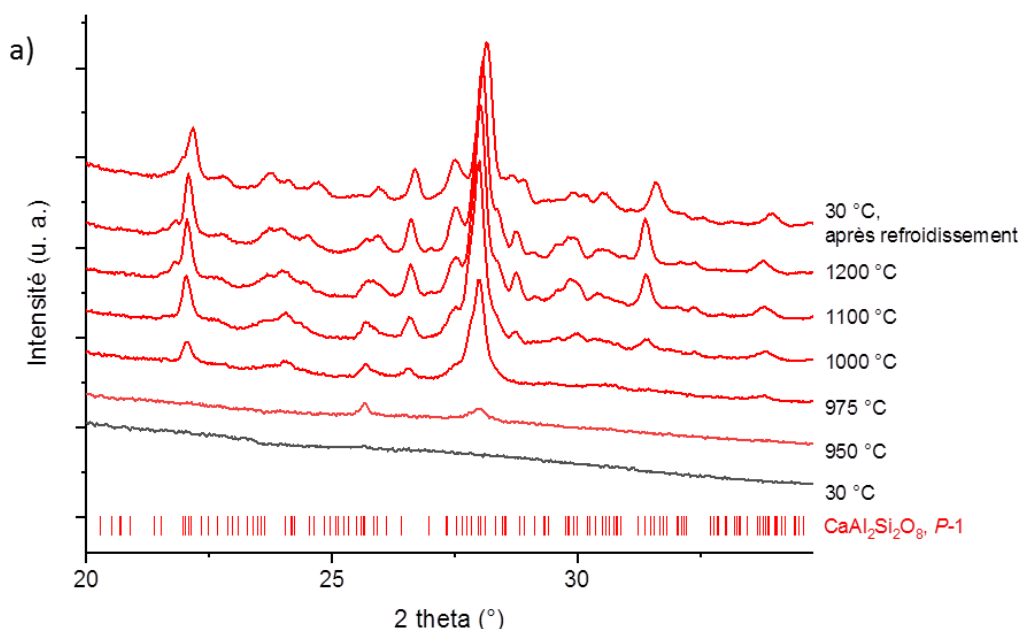
1. Mécanisme de cristallisation

L'obtention de différentes phases cristallines lors de la cristallisation de verres de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ non-dopés ou dopés avec 3 % d'euprasiol est révélatrice d'une différence de mécanisme de cristallisation entre ces deux verres. Ces mécanismes ont donc été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température et par analyse thermique.

1.1. Cristallisation in situ sur poudre

La figure 63 reprend les résultats obtenus lors de l'étude de la cristallisation des deux verres, non-dopés et dopés avec 3 % d'euporium par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température. Ces deux verres ont été élaborés par le dispositif de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage par lasers CO_2 afin de limiter les sources de contamination avant d'être broyés pour l'analyse. Les traitements thermiques associés à l'analyse *in situ* sont les mêmes pour les deux verres et les résultats obtenus sont donc directement comparables.

L'analyse du verre non-dopé confirme que l'échantillon est amorphe à 30 °C, de par l'absence de pic de diffraction. L'échantillon commence à cristalliser à une température d'environ 950 °C et semble l'être entièrement vers 1000 °C. La phase cristalline formée a pu être indexée avec le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, avec un décalage des pics vers les bas angles. Après refroidissement, la phase cristalline obtenue reste cohérente avec l'indexation par la polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, et aucun pic de diffraction associé à une phase secondaire n'a été constaté. L'étude du même verre mais dopé avec 3 % d'euporium est sensiblement semblable à celle du verre non-dopé (figure 63b). L'échantillon cristallise à environ 950 °C et semble l'être entièrement à une température d'environ 1000 °C. Comme pour le verre dopé, la phase cristalline peut être indexée par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ moyennant un décalage des pics vers les plus bas angles. Après refroidissement, la phase cristalline obtenue peut toujours être indexée par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sans phase secondaire.



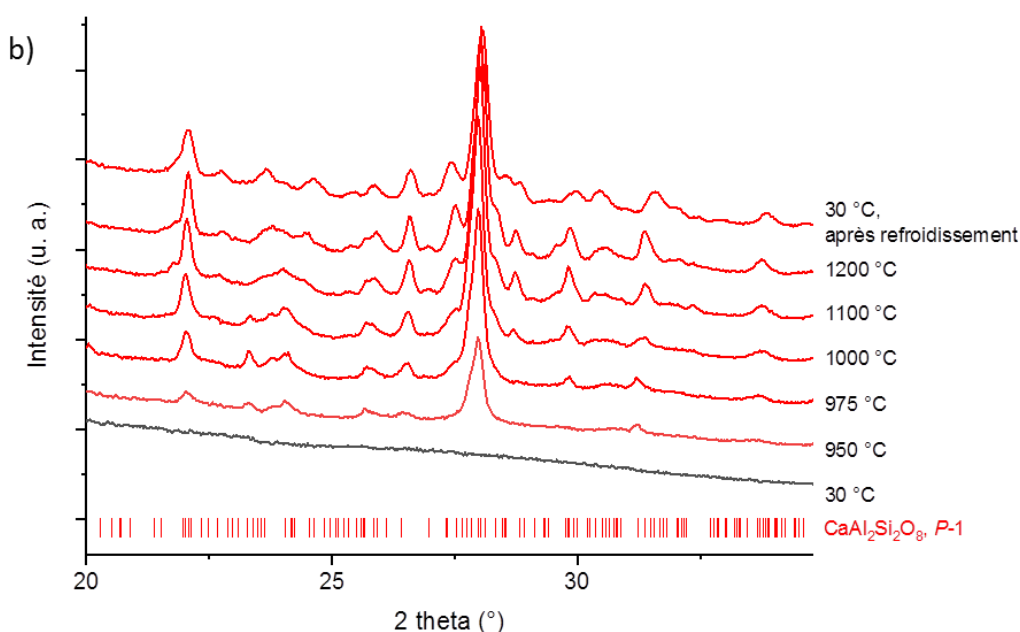


Figure 63 : Etude de la cristallisation par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température des verres de composition $X = 0,8$ a) verre non-dopé, b) verre dopé avec 3 % d'euporium.

Par conséquent, il apparaît que le mécanisme de cristallisation des deux verres de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ sous forme de poudre est similaire. Dans les deux cas, une phase liée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est obtenue après refroidissement, sans qu'il ne soit constaté d'autres pics de diffraction. La cristallisation sur poudre des deux verres, qu'ils soient dopés ou non, semble donc être congruente.

1.2. Comparaison des analyses thermiques sur poudre et massif

L'étude précédente par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température a révélé que le mécanisme de cristallisation, lorsque les deux verres sont sous forme de poudre, est le même. Afin d'étudier le mécanisme de cristallisation du verre massif, une étude a été menée par analyse thermique pour les verres dopés et non-dopés, qu'ils soient pulvérulents ou massifs. La figure 64a permet une comparaison entre les analyses thermiques du verre non-dopé sous forme de poudre ou massif. La figure 64b quant à elle présente les résultats obtenus pour le verre dopé, sous forme de poudre et massif. Le traitement thermique appliqué au cours de l'analyse est le même pour chaque échantillon, qu'il soit en forme de poudre ou massif.

L'étude par DSC du verre non-dopé montre une température de transition vitreuse estimée à 862 ± 2 °C pour les deux formes, pulvérulente et massive. Le verre sous forme de poudre présente un pic exothermique, attribué à un pic de cristallisation, dont la température se situe à 1001 ± 2 °C. L'analyse par DSC du verre massif montre un même pic de cristallisation, mais décalé à 1115 ± 2 °C. Le décalage du pic de cristallisation vers de plus hautes températures peut être expliqué par un retard à la cristallisation de l'échantillon massif, ce qui est cohérent avec un mécanisme de cristallisation surfacique comme mentionné lors de

l'étude de la cristallisation d'aluminosilicates de baryum dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

Pour les deux formes du verre dopé, la température de transition vitreuse est estimée à 875 ± 2 °C. Le point onset du pic de cristallisation du verre massif est estimé à 1091 ± 2 °C, et celui du verre sous forme de poudre à 1094 ± 2 °C. Le point onset similaire du pic de cristallisation pour l'échantillon massif et pour l'échantillon pulvérulent est caractéristique d'une cristallisation intervenant dans le volume de l'échantillon.

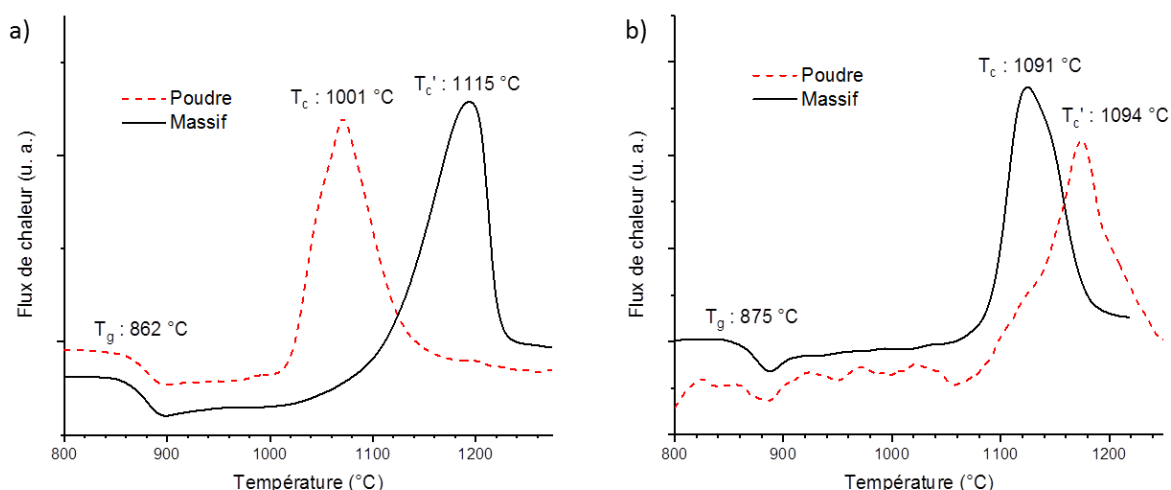


Figure 64 : Etude de la cristallisation par analyse thermique des verres de composition $X = 0,8$ sous forme pulvérulente et massive, a) verre non-dopé, b) verre dopé avec 3 % d'euporium introduit en substitution du calcium.

Dans le cas du verre dopé, l'échantillon massif cristallise donc à une température similaire à l'échantillon pulvérulent, caractérisant ainsi une différence de mécanisme de cristallisation par rapport au verre non-dopé. La substitution partielle de calcium par l'euporium est donc bien responsable d'un changement de mécanisme de cristallisation, qui est entièrement surfacique pour le verre non-dopé et qui évolue vers une cristallisation dans le volume pour le verre dopé. Il semble donc que l'euporium joue le rôle d'agent nucléant lors de la cristallisation du verre dopé.

2. Cristallisation de verres massifs dopés

Afin de mieux comprendre le rôle joué par l'euporium, la composition $X = 0,8$ ($\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$) a été dopée avec différents pourcentages d'euporium, allant de 2 % à 7 % introduits en substitution du calcium. Les verres ont été élaborés en four, rentrés à chaud à 1600 °C pendant une heure pour trois grammes de mélange vitrifiable, puis les creusets en platine rhodié ont été trempés à l'air afin d'éviter la fissuration des échantillons liée au choc thermique. Les verres obtenus ont été polis de façon à obtenir des cylindres d'un même volume pour chaque verre, avec des dimensions d'un centimètre de diamètre pour un millimètre d'épaisseur. Puis, ces verres ont été cristallisés à 1000 °C pendant 10 heures, avec des vitesses de montée et de descente en température de 3 °C/min. Ces verres ont par la

suite été broyés puis analysés par diffraction des rayons X sur poudre. La figure 65 présente les résultats obtenus après cristallisation des verres dopés à 2 %, 3% et 7 % d'euporium. En effet, à partir de 8 % d'euporium, une autre phase cristalline (non-identifiée) a été constatée.

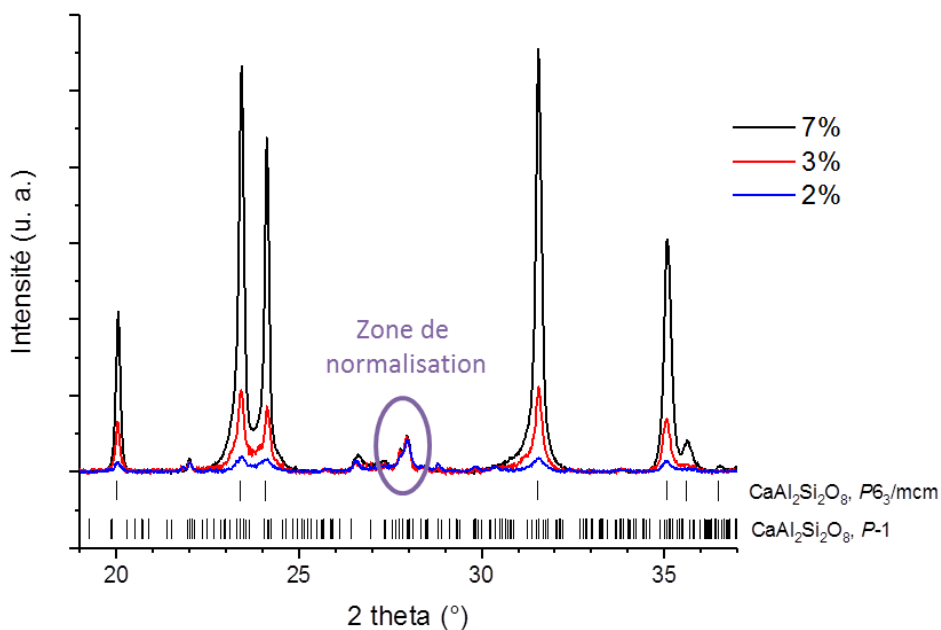


Figure 65 : Diffractogrammes des verres dopés avec 2 %, 3% et 7 % d'euporium après cristallisation. Afin d'être comparés, les diffractogrammes ont été normalisés au niveau de la zone correspondant aux pics les plus intenses du polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Après cristallisation, les échantillons contiennent deux phases cristallines : une a été indexée par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et l'autre par le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. A ce stade, les paramètres de maille des deux polymorphes ne semblent pas évoluer en fonction du pourcentage d'euporium introduit car aucun décalage de pic n'est observé. La différence notable entre les diffractogrammes réside dans l'intensité des pics de diffraction du polymorphe hexagonal, qui augmente lorsque le pourcentage en euporium augmente. La proportion de chaque phase a été estimée de façon qualitative avec le logiciel EVA, implémenté dans la suite de logiciels DIFFRAC commercialisé par la société Bruker avec les fiches JCPDS correspondantes aux deux polymorphes observés. Les résultats sont reportés figure 66. Par ailleurs, les pics de diffraction pouvant être indexés à partir de la maille du polymorphe hexagonal sont larges, pouvant donc correspondre à des tailles de cristallites nanométriques.

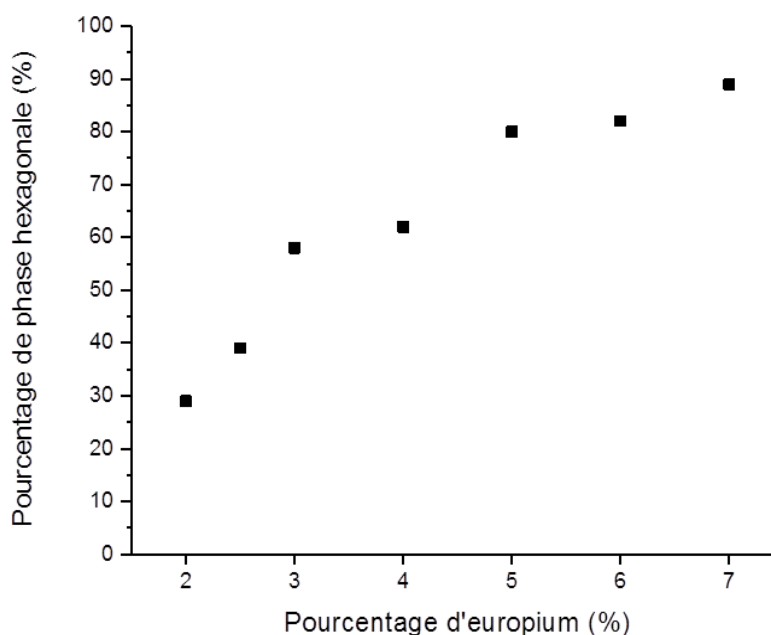


Figure 66 : Evolution du pourcentage massique de phase hexagonale en fonction du pourcentage d'euprium introduit en substitution du calcium.

Ces résultats montrent bien une augmentation de la proportion de la phase hexagonale au détriment de la phase triclinique lorsque le pourcentage en euprium augmente, signifiant alors que l'ajout d'euprium tend à favoriser le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. A partir de 3 % de dopage, le polymorphe hexagonal semble être majoritaire au sein de l'échantillon. Pour autant, les simples observations quant à la largeur des pics de diffraction pouvant être indexés par le polymorphe hexagonal ne sont pas suffisantes pour pouvoir conclure sur l'effet du pourcentage en euprium introduit sur la taille des cristallites du polymorphe hexagonal.

Malgré la présence de deux phases cristallines n'appartenant pas au même système cristallin, les échantillons synthétisés présentent une transparence intéressante qui sera développée dans la suite de ce chapitre. Afin de déterminer l'agencement des deux phases cristallines, la microstructure de l'échantillon dopé avec 3 % d'euprium et cristallisé à 1000 °C pendant 10 heures a été étudiée par microscopie électronique à balayage. La tranche de cet échantillon a été observée en mode contraste de topologie pour un échantillon fracturé.

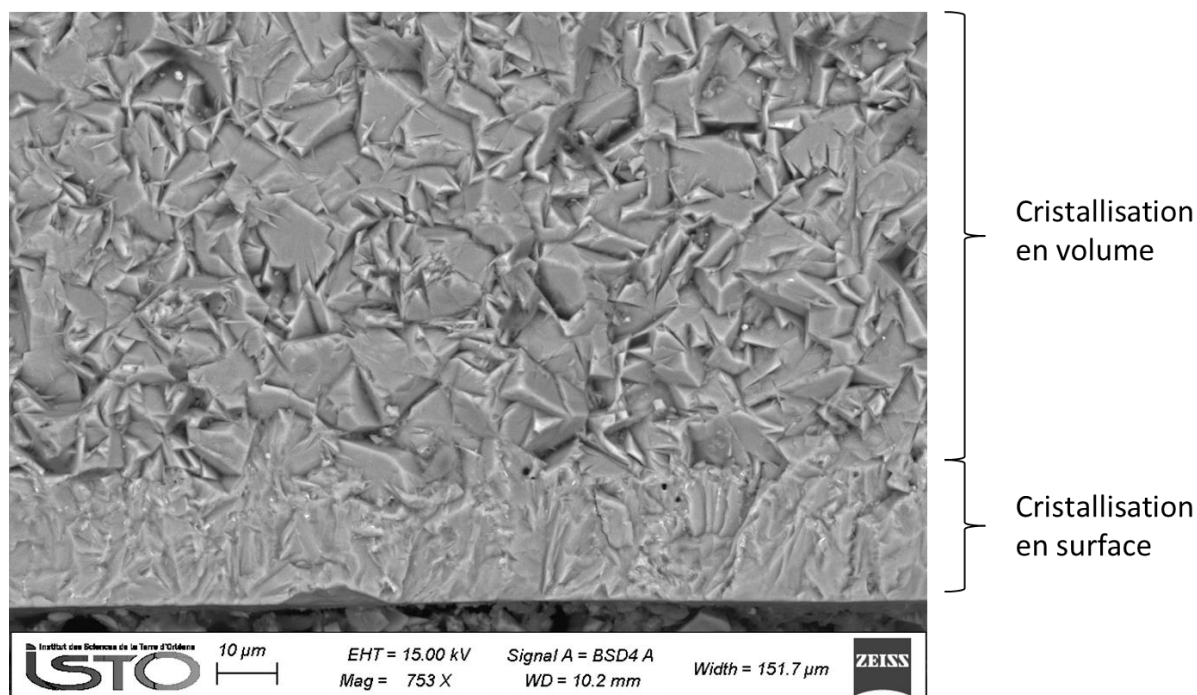


Figure 67 : Observation en mode contraste de topologie par microscopie électronique à balayage de la tranche d'un échantillon fracturé de composition $X = 0,8$ et dopé avec 3 % d'euporium.

Le contraste de topologie visible sur la micrographie présentée figure 67 de la tranche d'un échantillon fracturé a permis de mettre en relief deux zones : une première localisée en surface de l'échantillon et une seconde localisée en son volume. La zone de surface semble être relativement orientée par rapport à la zone en volume. Il a été montré précédemment que le même échantillon dopé comportait à la fois le polymorphe triclinique et le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (voir figure 65), il apparaît alors que l'un des deux polymorphes va être localisé en surface de l'échantillon et l'autre dans son volume. Le même échantillon cristallisé sous forme de poudre ne comportait que le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (voir figure 63), qui cristallise donc en surface de l'échantillon. L'ajout d'euporium ayant tendance à causer une cristallisation en volume de l'échantillon (voir figure 64) et à stabiliser le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ce dernier va donc être situé dans le volume de l'échantillon.

La surface du même échantillon sous forme massive a été analysée par diffraction des rayons X. Il a été nécessaire de prendre en compte la profondeur de la zone irradiée au cours de l'analyse, de façon à ne collecter que le signal correspondant à la couche en surface de l'échantillon. L'analyse a été effectuée sur un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano en mode $\theta-\theta$. La densité prise en compte pour le calcul de la profondeur de pénétration des rayons X au cours de l'analyse est celle reportée pour le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, soit $2,76 \text{ g/cm}^3$. La profondeur de pénétration des rayons X varie au cours de l'analyse en fonction de l'angle incident θ et par conséquent en fonction de l'angle 2θ du détecteur ; cette variation est reportée figure 68. La profondeur de la zone de cristallisation

en surface a été estimée à 22 μm grâce au cliché MEB figure 67. Ainsi, pour n'irradier que la couche de surface, l'angle 2θ ne doit pas dépasser 33 $^\circ$.

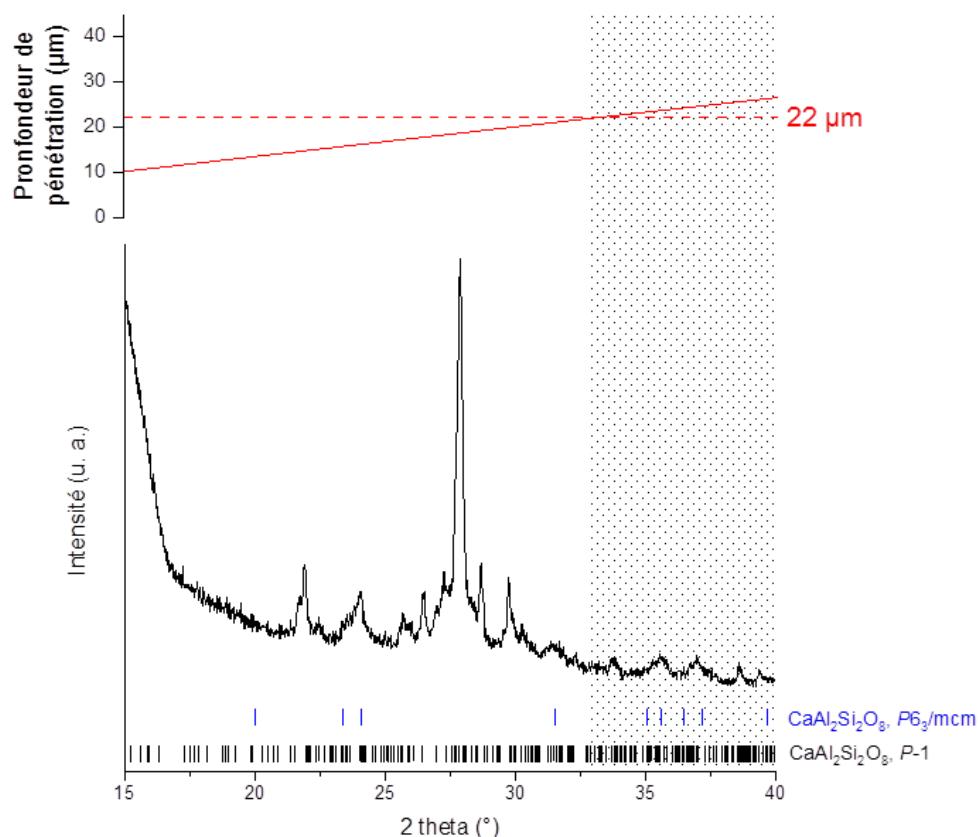


Figure 68 : Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon $X = 0,8$ dopé avec 3% d'euporium cristallisé sous forme massive à 1000 $^\circ\text{C}$ pendant 10 heures. La zone grisée correspond aux angles 2θ pour lesquels la profondeur de pénétration des rayons X dépasse l'épaisseur de la couche de cristallisation surfacique observée figure 67.

Il n'a été constaté dans la gamme angulaire $15^\circ < 2\theta < 33^\circ$ que des pics de diffraction pouvant être indexés par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. En particulier, le pic de diffraction attendu à $2\theta = 20^\circ$ pour le polymorphe hexagonal, qui est un pic isolé et un des plus intenses pour cette phase, est absent du diffractogramme. Par conséquent, l'attribution du polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ à la zone de cristallisation surfacique observée figure 67 est cohérente.

Ces résultats concordent avec la proportion de phase hexagonale estimée plus tôt par diffraction des rayons X, majoritaire pour cet échantillon par rapport à la phase triclinique. L'augmentation du taux d'euporium introduit semblerait donc causer la diminution de la couche de polymorphe triclinique en surface des échantillons. Des analyses par EBSD sont actuellement en cours et pourraient permettre de vérifier la présence du polymorphe triclinique en surface et celle du polymorphe hexagonal dans le volume, ainsi que l'orientation non-aléatoire des grains liés à la cristallisation de surface et celle aléatoire des grains associés à la cristallisation dans le volume de l'échantillon.

3. Observation de la microstructure d'une céramique dopée

La microstructure du cœur de l'échantillon $X = 0,8$, dopé avec 3 % d'euprimum, cristallisé à 1000 °C pendant 10 heures, a été observée de façon plus fine par microscopie électronique à balayage sur un échantillon poli en mode contraste de phase. Deux des micrographies obtenues sont présentées figure 69.

La micrographie générale de l'échantillon montre un certain contraste de phase avec des zones claires entrecoupées par des zones plus sombres. La couche de surface, attribuée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, apparaît sombre et dépourvue de zone claire. Une vue rapprochée du cœur de l'échantillon confirme ces premières observations, avec de très fines aiguilles sombres, dont l'épaisseur est a priori nanométrique (inférieure à 100 nm), qui semblent être incorporées dans une zone claire. Ces aiguilles ont été attribuées au polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La zone claire quant à elle a été attribuée à un résidu vitreux au sein de l'échantillon.

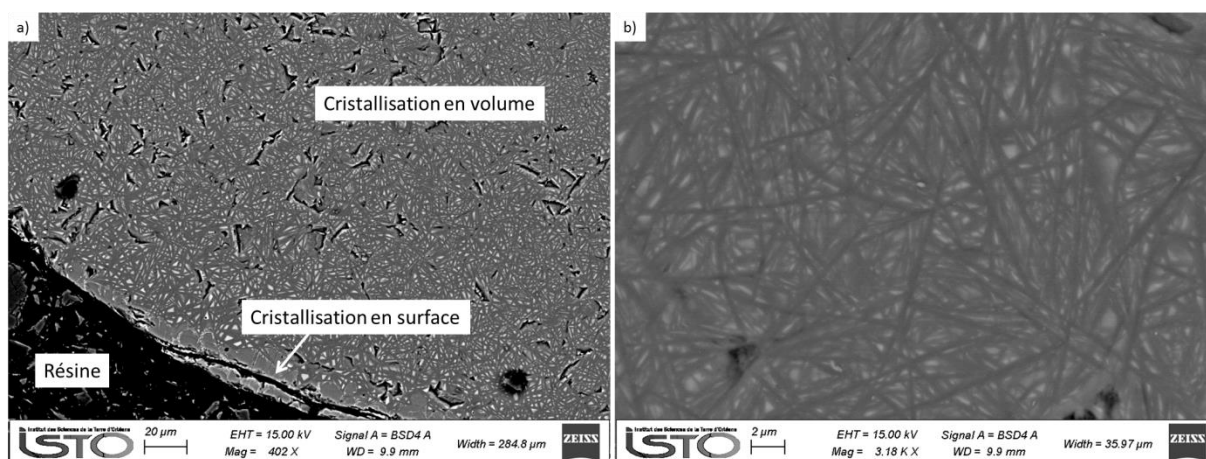


Figure 69 : Visualisation en mode contraste de phase de la tranche de l'échantillon $X = 0,8$ cristallisé dopé avec 3% d'euprimum, a) Vue générale de l'échantillon où la zone sombre correspond à la résine employée pour enrober l'échantillon pour l'analyse, b) Vue à plus fort grandissement de l'échantillon.

Le contraste observé est ici directement lié à une différence de composition entre les aiguilles cristallisées sombres et le résidu vitreux, qui apparaît plus clair. Plusieurs pointés EDS ont été effectués sur différentes zones sombres (cristallisées) et claires (vitreuses) afin de déterminer la composition. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 3. Les valeurs moyennes obtenues pour les éléments présents dans l'échantillon fluctuent entre les aiguilles et le résidu vitreux. Le résidu vitreux semble être enrichi en calcium et euprimum par rapport à la zone cristallisée, ce qui est cohérent avec le potentiel rôle d'agent nucléant joué par l'euprimum. Pour autant, ces résultats restent qualitatifs ; en effet, le volume de la poire d'interaction lors d'un pointé EDS est d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Les aiguilles observées étant d'épaisseur nanométrique, il est alors fortement probable que les résultats obtenus ne concernent pas uniquement le résidu vitreux ou les aiguilles cristallisées, mais plutôt une prédominance de l'un ou de l'autre. Les valeurs moyennes des deux zones permettent de calculer une composition globale de l'échantillon, par stoechiométrie avec l'oxygène :

$\text{Ca}_{1,20(8)}\text{Eu}_{0,06(3)}\text{Al}_{2,0(2)}\text{Si}_{1,87(4)}\text{O}_8$. L'erreur a été estimée pour chaque élément en prenant en compte les écarts-types maximaux obtenus précédemment. La composition théorique de cet échantillon étant $\text{Ca}_{1,08}\text{Eu}_{0,03}\text{Al}_{2,22}\text{Si}_{1,78}\text{O}_8$, celle-ci correspond à celle obtenue expérimentalement par EDS.

Tableau 11 : Récapitulatifs des pointés EDS réalisés sur des zones claires et des zones sombres observées en mode contraste de phase dans le volume de l'échantillon X = 0,8 cristallisé et poli.

Zone claire	%Si	%Al	%Ca	%Eu	Zone sombre	%Si	%Al	%Ca	%Eu
1	34,3	41,2	23,5	1,0	1	36,8	41,2	21,4	0,6
2	34,6	41,5	22,8	1,1	2	36,6	41,1	21,7	0,6
3	34,4	38,4	25,5	1,7	3	38,2	39,6	21,8	0,5
4	35,1	38,5	24,8	1,6	4	38,0	39,4	22,0	0,6
5	35,0	38,5	24,8	1,7	5	38,4	39,6	21,5	0,5
6	35,4	34,3	27,7	2,6	6	38,8	39,4	21,4	0,5
7	35,3	36,1	26,2	2,3	7	38,8	39,3	21,4	0,5
8	35,8	36,7	25,5	2,0	8	38,2	39,3	21,9	0,5
Moyenne	35,0	38,2	25,1	1,8	Moyenne	38,0	39,9	21,6	0,5
Ecart-type	0,5	2,5	1,5	0,6	Ecart-type	0,8	0,8	0,2	0,1

Afin d'observer cette microstructure à une échelle plus réduite, une lame mince dans la tranche du même échantillon a été préparée puis étudiée par microscopie électronique en transmission. Deux des micrographies obtenues sont présentées figure 70. La vue générale de cette microstructure est cohérente avec les observations en microscopie électronique à balayage : l'échantillon est bien composé de fines aiguilles cristallisées et dispersées dans un résidu vitreux. L'épaisseur des aiguilles observées est variable. Le fort contraste observé au cœur d'une aiguille a été attribué à d'importantes contraintes internes générées par l'enchevêtrement des aiguilles. Au sein d'une même aiguille, dans le sens de la longueur, le domaine de cohérence semble être de l'ordre de la centaine de nanomètres comme montré figure 70b.

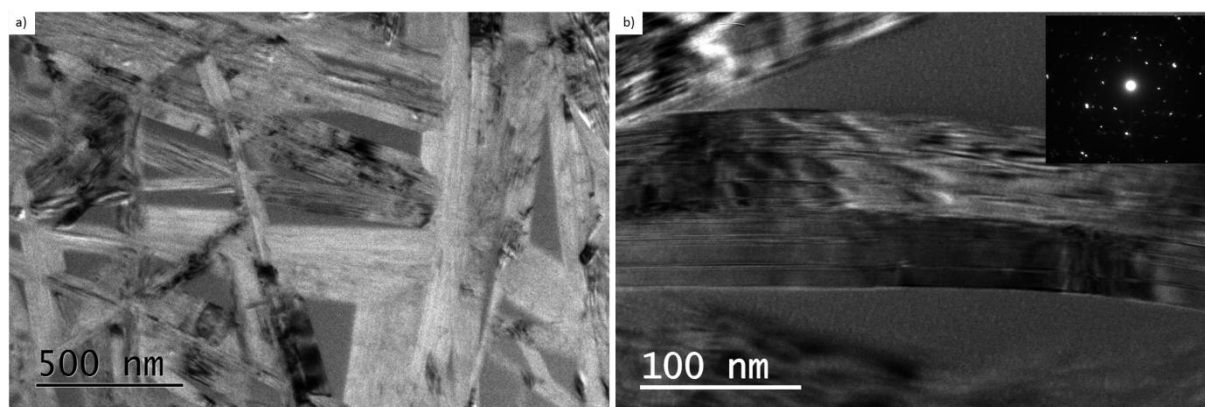


Figure 70 : Micrographie MET de la tranche de l'échantillon X = 0,8 dopé avec 3 % d'euporium, a) Vue générale en champ clair, b) Vue rapprochée d'une aiguille cristallisée en champ sombre, avec en insert un cliché de diffraction électronique montrant que les aiguilles sont bien cristallisées.

Des pointés EDS ont été réalisés sur les aiguilles ainsi que sur la matrice vitreuse. Compte tenu de la faible proportion en europium de l'échantillon, il n'a pas été possible de déterminer avec précision si les aiguilles cristallines comportaient ou non de l'euporium. Néanmoins, ces résultats ont montré que la phase vitreuse était enrichie en calcium et en europium par rapport aux aiguilles. Cette microstructure particulière, avec une phase cristallisée en aiguilles enchevêtrées de d'épaisseur nanométrique, a eu un certain nombre de conséquences. Il n'a en particulier pas été possible de vérifier le système cristallin par diffraction électronique en aire sélectionnée ; les aiguilles étant trop proches les unes des autres et extrêmement contraintes, il est en effet difficile de trouver un domaine de cohérence assez étendu pour pouvoir réaliser des clichés de diffraction électronique. La proportion de phase vitreuse a été estimée par diffraction des rayons X sur poudre et représente environ 40 % de la masse de l'échantillon. Celui-ci a eu une importance sur les propriétés optiques des échantillons étudiés.

4. Propriétés optiques

4.1. Photoluminescence

Le dopage de la composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ avec de l'euporium avait initialement pour but d'activer des propriétés optiques comme de la mécanoluminescence, ou de la luminescence persistante. Dans le but de vérifier ces propriétés, le verre de composition $X = 0,8$ dopé avec 3 % d'euporium en substitution du calcium a été cristallisé sous forme massive à 1000 °C pendant dix heures sous atmosphère réductrice dans le but de favoriser la forme Eu^{2+} de l'euporium. Afin de ne pas gêner les mesures, la couche du polymorphe triclinique a été éliminée par polissage, tout en contrôlant sa présence ou non par diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon. L'échantillon restant a alors été broyé pour être analysé. Après avoir été soumis à une source excitatrice de 250 nm pendant cinq minutes, l'échantillon ne présente aucune propriété de luminescence persistante une fois la source coupée. Seules des mesures de photoluminescence en émission ont donc été réalisées et ces résultats sont présentés figure 71.

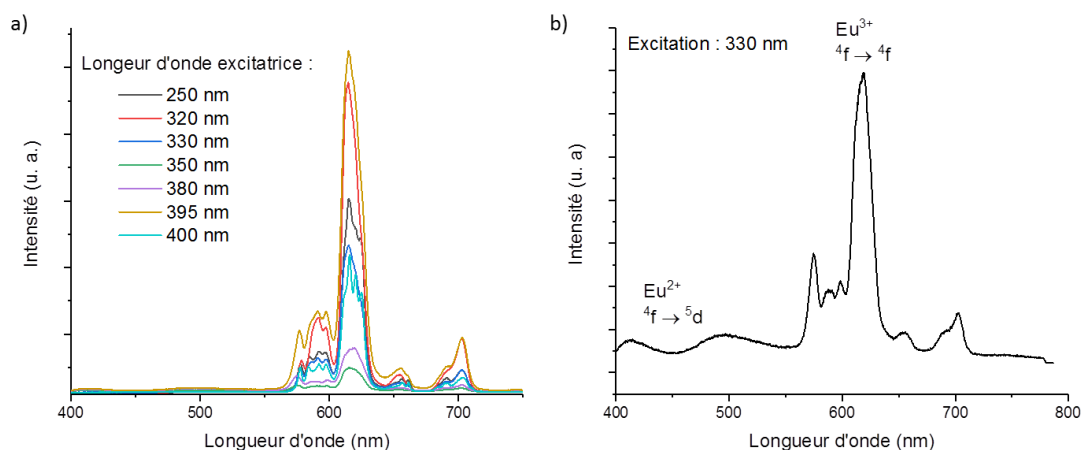


Figure 71 : Mesure de photoluminescence en émission de l'échantillon $X = 0,8$ dopé avec 3 % d'euporium et cristallisé sous forme massive, après avoir ôté la couche de polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en surface, a) Pour différentes longueurs d'ondes allant de 250 nm à 400 nm, b) Lors d'une excitation à 330 nm, montrant l'émission de l'euporium sous forme Eu^{2+} et Eu^{3+} .

Ces résultats montrent, pour toutes les longueurs d'onde d'excitation testées, de larges bandes d'émission situées entre 550 nm et 720 nm, et dont l'intensité varie en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Ces bandes sont caractéristiques de l'émission de l'euporium sous sa forme Eu^{3+} , en particulier pour ses transitions $4f \rightarrow 4f$. Une étude attentive pour une longueur d'onde excitatrice de 330 nm du spectre d'émission obtenu montre deux larges bandes, caractéristiques de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'euporium sous sa forme Eu^{2+} . Cependant, l'émission liée à Eu^{2+} est de très faible intensité par rapport à la forme Eu^{3+} . Cette intensité étant proportionnelle à la quantité de chaque forme dans l'échantillon observé, il a été déduit que l'euporium était très peu présent au sein de l'échantillon sous sa forme Eu^{2+} par rapport à sa forme Eu^{3+} .

4.2. Evolution de la transparence

Plusieurs vitrocéramiques transparentes de grande taille et de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ ont été synthétisées à des taux de dopage en euporium variables, allant de 2 % à 7 %. Les verres ont ici tous été élaborés à 1600 °C pendant une heure pour trois grammes de mélange vitrifiable suivi d'une trempe à l'air. Ces verres ont ensuite été cristallisés directement, sans étape de polissage par rapport aux aluminosilicates de strontium et de baryum puisqu'il avait été montré que la phase majoritaire cristallise dans le volume de l'échantillon de façon non-orientée. L'étape de cristallisation s'est déroulée à 1000 °C pendant 10 heures, comme pour l'échantillon dont la structure avait été observée précédemment par microscopie électronique. Une photographie de ces échantillons est présentée figure 72.

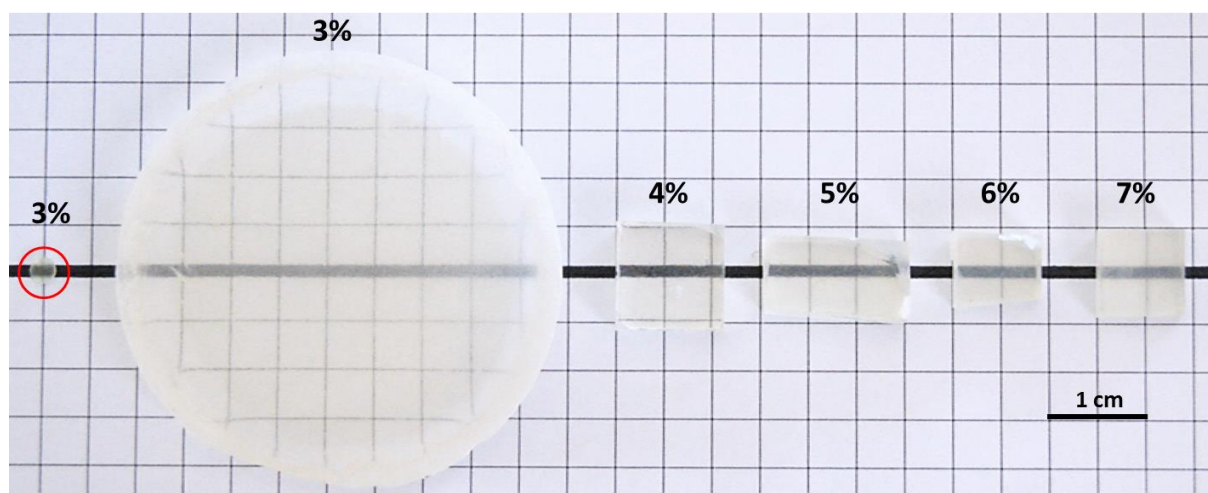


Figure 72 : Photographie des échantillons dopés cristallisés et présentant une certaine diffusion attribuée au polymorphe triclinique en surface des échantillons. Pour comparaison, une céramique de même composition obtenue par cristallisation d'un verre élaboré au lévitateur aérodynamique est entourée en rouge.

Les échantillons ont tous été ensuite polis de façon à éliminer la couche de polymorphe triclinique présente en surface, et polis une seconde fois ensemble de façon à assurer la même épaisseur, environ 1,5 mm, pour chaque échantillon. Une photographie de ces échantillons est présentée figure 73. La transparence des échantillons en fonction du pourcentage en europium introduit a été mesurée. Dans le cas de l'échantillon dopé avec 2 % d'europium, il n'a pas été possible de ne garder que la phase cristalline présente dans le volume, celle-ci étant minoritaire par rapport à la phase présente en surface, et cet échantillon n'a pas été analysé. Les résultats sont présentés figure 74, pour lesquels le décrochage des courbes observé à 800 nm correspond à un changement de détecteur. Les courbes de transmittance des échantillons dopés à 3 % et 4 % d'europium sont très similaires. Ces échantillons atteignent jusqu'à environ 85 % de transmittance maximale et ne présentent quasiment pas de diffusion de la lumière visible. Ces deux résultats ont alors été attribués à l'épaisseur nanométrique des aiguilles observés par microscopie électronique, tendant alors à limiter l'effet de biréfringence de la phase cristalline et à augmenter la transparence dans le domaine visible des échantillons synthétisés.

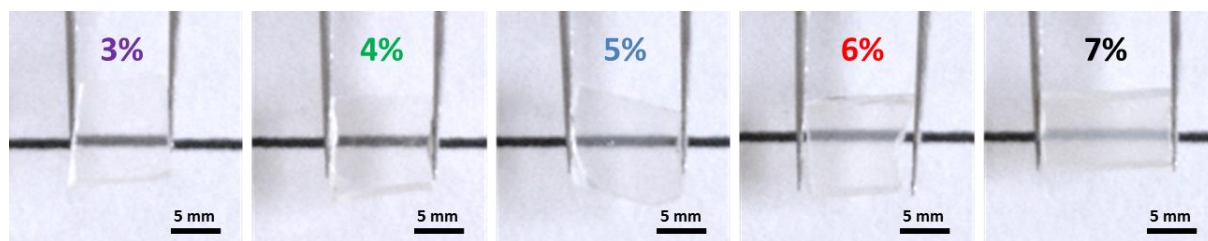


Figure 73 : Photographie des échantillons dopés, ayant une épaisseur d'environ 1,5 mm, après avoir ôté la couche de polymorphe triclinique en surface. Les échantillons sont ici à une distance d'environ 1 cm de la ligne noire.

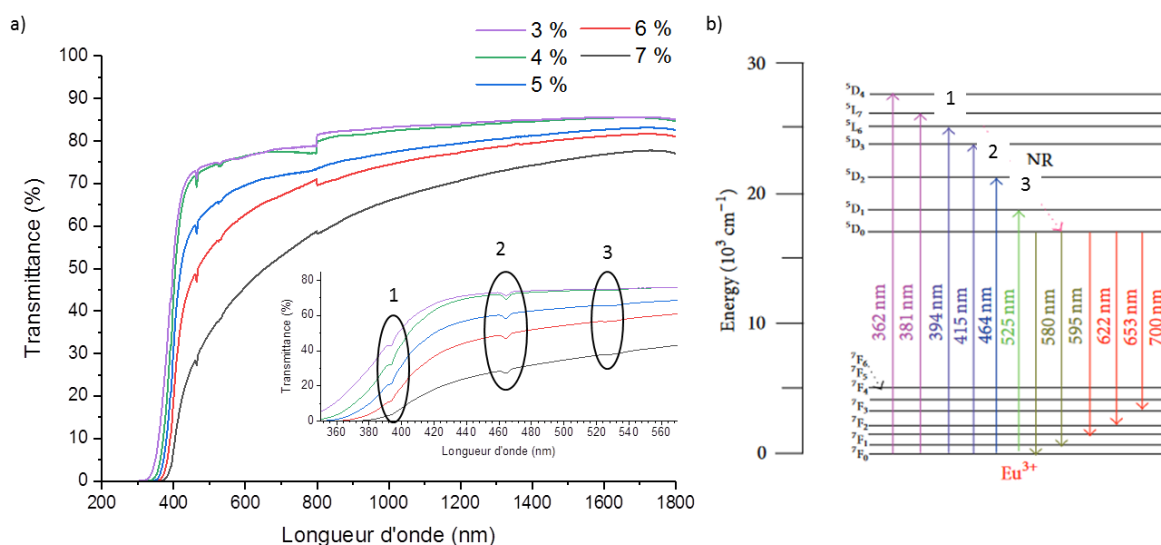


Figure 74 : a) Evolution de la transmittance des échantillons de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ et cristallisés sous forme massive à 1000 °C pendant 10 heures, après avoir éliminé par polissage la couche de polymorphe triclinique, en fonction du pourcentage d'euprimum introduit, b) Diagramme énergétique du cation Eu^{3+} , permettant d'assigner les bandes d'absorption aux transitions énergétiques correspondantes [38].

Plusieurs bandes d'absorption sont visibles sur les courbes de transmittance : 395 nm, 465 nm et 525 nm. Celles-ci sont attribuables respectivement aux transitions $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ et $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ du cation Eu^{3+} [38]. A partir de 5 % d'euprimum, les échantillons présentent de plus en plus de perte de transparence caractérisée par une diffusion exacerbée lorsque le taux d'euprimum augmente. L'augmentation de cette diffusion a été attribuée à une hygroscopicité des échantillons, pour lesquels l'apparition d'un voile a été constatée après l'étape de polissage nécessaire à cette mesure, réalisé pourtant avec de l'huile. La diffusion liée à cette hygroscopicité augmentant lorsque le taux d'euprimum augmente, et les mesures précédentes ayant montré que l'euprimum avait tendance à rester dans le résidu vitreux, il a été déduit alors que l'hygroscopicité du matériau était liée au résidu vitreux. En effet, l'euprimum étant majoritairement présent dans la phase vitreuse, celui-ci reste donc dans le résidu vitreux, dont la proportion diminue en faveur de la phase cristalline au moment de la cristallisation. L'euprimum n'est pas un formateur de réseau vitreux et va jouer le rôle de modificateur de réseau en le dépolymérisant. A partir de 5 % d'euprimum, la dépolymérisation du réseau vitreux est alors telle que celui-ci devient hygroscopique et cause la perte de transparence observée figure 74.

5. Etude de la phase pseudo-hexagonale

La stabilisation d'une phase cristalline dans le volume de l'échantillon autre que le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est causée par l'ajout d'euprimum. Les résultats obtenus par pointés EDS ont permis de montrer un enrichissement du résidu vitreux en euprimum et en calcium par rapport aux aiguilles cristallines. Si cet enrichissement a été corroboré par d'autres techniques pour l'euprimum, il n'en est rien pour le calcium. Compte tenu de la composition des échantillons étudiés, $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$, et par analogie avec la

même composition pour l'aluminosilicate de baryum étudié au chapitre précédent, il est attendu un site supplémentaire pour le calcium dans la structure cristalline initiale de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ainsi, l'étude structurale de cette phase cristalline devrait permettre d'en connaître la composition, et vérifier alors les résultats obtenus lors des pointés EDS.

4.3. Etude structurale

Il a été admis tout au long de ce chapitre que la phase cristalline ayant cristallisé dans le volume de l'échantillon était liée au polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Comme mentionné précédemment, il n'a pour autant pas été possible de vérifier le système cristallin de cette phase par diffraction électronique en aire sélectionnée. Cette phase cristalline a été d'abord analysée par diffraction des rayons X sur poudre pour l'échantillon dopé à 3 % d'euporium et cristallisé en massif, après avoir éliminé la couche de polymorphe triclinique en surface par polissage. Néanmoins, l'épaisseur nanométrique des aiguilles combinée aux fortes contraintes de la phase cristalline cause un élargissement significatif des pics de diffraction combiné à une faible intensité. Dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit, l'échantillon a alors été analysé par diffraction du rayonnement synchrotron sur la ligne 11 BM située à Argonne, aux Etats-Unis.

Dans un premier temps, un affinement par la méthode dite de Le Bail a été réalisé en appliquant la maille du modèle issu du polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Le résultat de cet affinement est montré figure 75. Lors de cet affinement, le bruit de fond, le déplacement, le profil des pics ainsi que les paramètres de maille ont été affinés. L'affinement a convergé avec les facteurs de fiabilité suivants : GOF = 2,63 %, R_p = 7,49 % et wR_p = 10,89 %. Les paramètres de maille obtenus lors de cet affinement sont : $a = 5,118(2)$ Å et $c = 14,801(7)$ Å, les valeurs reportées pour le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ étant de $a = 5,115$ Å et $c = 14,767$ Å [27]. La très légère augmentation des paramètres de maille est à ce stade cohérente avec la présence d'atomes de calcium supplémentaires dans la maille cristalline.

Néanmoins, bien que la grande majorité des pics de diffraction soient indexés, ce n'est pas le cas des pics observés en particulier dans la zone $7^\circ < 2\theta < 8^\circ$. De plus, le profil des pics de diffraction est mal simulé. L'ajout de pics de diffraction supplémentaires semblait donc nécessaire à la bonne simulation du diffractogramme observé, que ce soit pour indexer tous les pics de diffraction mais aussi afin de mieux simuler les profils des pics de diffraction.

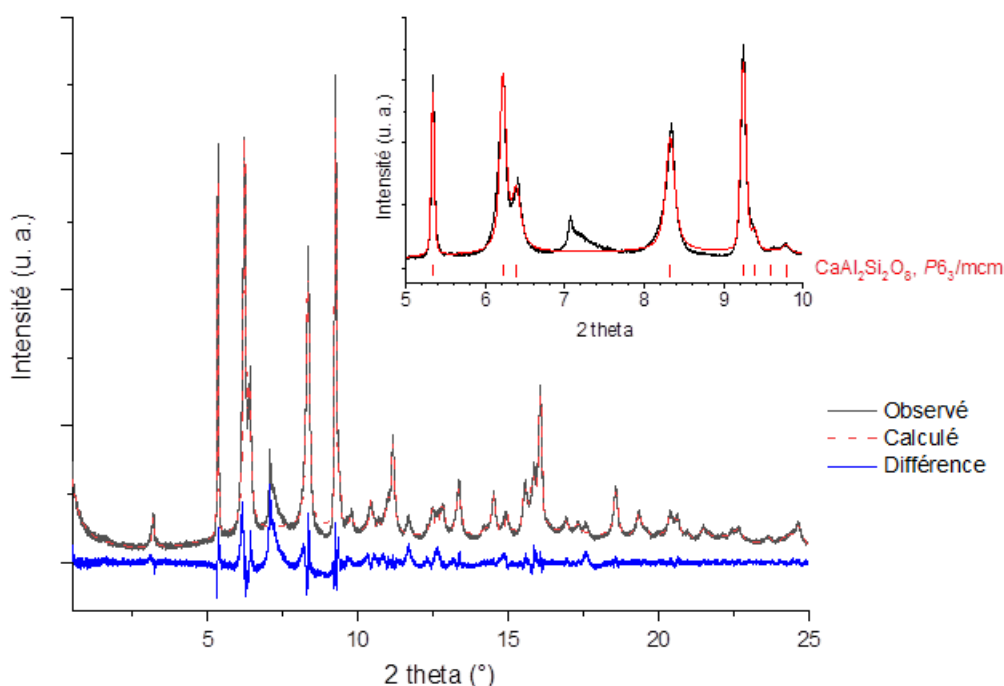


Figure 75 : Résultat d'un affinement par la méthode de Le Bail en appliquant le modèle structural proposé pour le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ au diffractogramme obtenu par diffraction sur poudre du rayonnement synchrotron de la composition $X = 0,8$ cristallisée, après avoir ôté le polymorphe triclinique par polissage.

Le groupe d'espace $P6$ a alors été testé car il est le groupe d'espace le moins symétrique du système hexagonal. Pour autant, cela n'a pas permis l'indexation de tous les pics de diffraction. Des systèmes cristallins moins symétriques que le système hexagonal ont ensuite été testés. De nouvelles mailles cristallines appartenant aux systèmes tétragonal, orthorhombique, monoclinique et triclinique ont été recherchées en employant le logiciel d'auto indexation DICVOL [39]. Néanmoins les indexations sont restées imparfaites et les profils des pics mal simulés.

Il n'a pas été possible de poursuivre la détermination structurale de cette phase cristalline. La microstructure en forme d'aiguilles d'épaisseur nanométrique, caractérisée par de fortes anisotropies de tailles et de contraintes, complique l'affinement du profil de pics. L'analyse à l'échelle atomique de cette structure est actuellement en cours par HRSTEM-HAADF. D'autres méthodes doivent aussi être envisagées en vue de résoudre cette structure cristalline, comme par exemple la diffraction électronique en trois dimensions (3D-ED) [40]. Cette technique a en particulier été employée pour résoudre la structure d'un monocristal de composition chimique Ni_3Si_2 de taille nanométrique [41]. L'échelle locale de cette technique permettrait d'inhiber les effets de tailles et de contraintes mentionnés précédemment par rapport à la diffraction des rayons X ou du rayonnement synchrotron.

4.4. Stabilité en température

Le polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est reporté comme étant métastable à température ambiante. Bien que la phase cristalline présente majoritairement ne soit pas exactement celle reportée pour ce polymorphe, il a été montré qu'elles présentaient toutefois de fortes similitudes. La stabilité en température de la phase cristalline synthétisée par cristallisation en volume du verre de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ et dopé avec 3 % d'euporium a alors été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température. Le résultat de cette étude est présenté figure 76.

L'analyse débute à 25 °C, et les pics de diffraction observés peuvent être indexés avec les paramètres de maille déterminés précédemment lors de l'affinement par la méthode de Le Bail dans le groupe d'espace *P*-1. Cette phase reste stable jusqu'à une température d'environ 1050 °C, où l'intensité liée aux pics de diffraction situés à environ $2\theta = 28^\circ$ commence à être exacerbée. Lors de la suite de la montée en température, la phase cristalline initiale évolue progressivement vers une phase pouvant être indexée par le polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Cette phase reste ensuite stable lors du refroidissement, et aucun pic de diffraction lié à une phase secondaire n'est constaté après refroidissement.

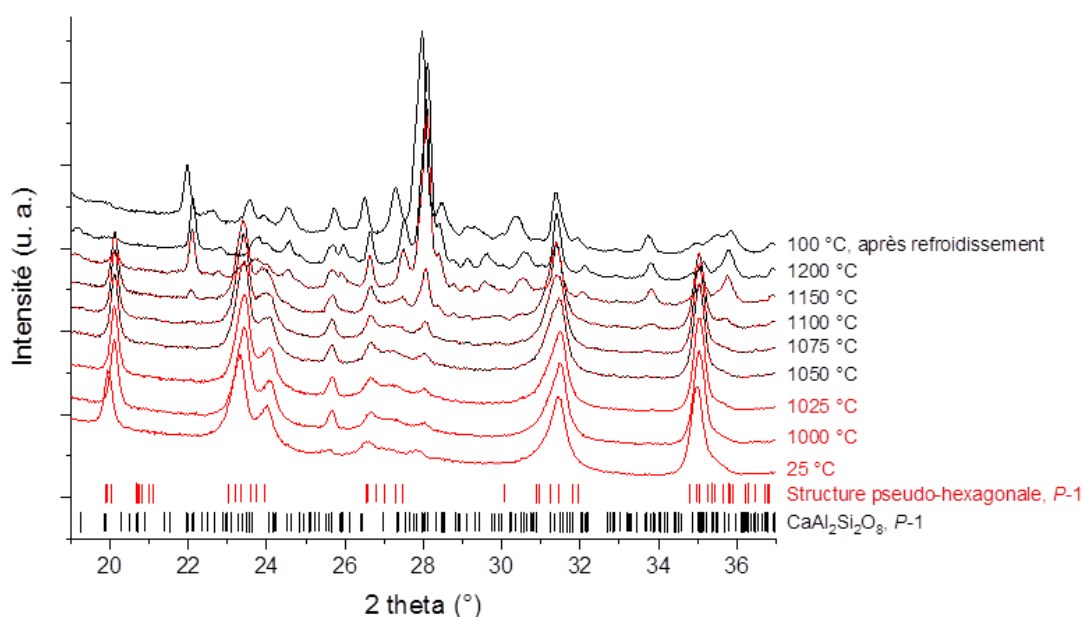


Figure 76 : Etude par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* en température de la stabilité de la phase pseudo-hexagonale stabilisée par cristallisation en volume du verre de composition $\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$ dopé avec 3 % d'euporium.

Ainsi, la phase pseudo-hexagonale stabilisée par ajout d'euporium est métastable à température ambiante et évolue lors du chauffage vers une nouvelle phase, elle-même liée au polymorphe triclinique. Ce dernier résultat corrobore l'hypothèse précédente selon laquelle la phase pseudo-hexagonale est reliée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

C. Conclusion

La première partie de ce chapitre concerne l'étude des compositions non-dopées appartenant au pseudo-binaire $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Bien que ce pseudo-binaire permette l'élaboration en four de nombreuses compositions, seuls deux domaines de compositions se sont révélés être soit purement monophasique, pour X allant de 0,8 à 1, soit contenir ponctuellement des phases secondaires mêlées à une solution-solide, pour des valeurs de X comprises entre 0,35 et 0,6. Bien qu'il ait été constaté des propriétés de luminescence persistante non-reportées pour ce dernier domaine de compositions, la composition X = 0,8 a été étudiée en priorité en vue d'obtenir potentiellement des propriétés de mécanoluminescence améliorées par rapport au composé triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

L'ajout d'euporium par rapport à la composition X = 0,8 seule a pour effet la stabilisation d'une phase pseudo-hexagonale d'épaisseur nanométrique dans le même volume d'échantillon. A notre connaissance, aucune autre étude ne mentionne ce rôle pour l'euporium dans une composition vitreuse. La microstructure particulière de l'échantillon contenant 3 % d'euporium a été détaillée et consiste en des aiguilles enchevêtrées au sein d'un résidu vitreux semblant être enrichi en euporium. L'euporium semble ainsi jouer presque exclusivement le rôle d'agent nucléant en ne s'incorporant que très peu à la phase cristalline. La non-incorporation de l'euporium dans la phase cristalline a pour effet de dépolymériser le réseau du résidu vitreux, qui peut alors devenir hygroscopique. Enfin, il a été montré que la phase stabilisée par l'ajout de l'euporium n'est que pseudo-hexagonale et semble être fortement liée au polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

L'étude de ce pseudo-binaire a permis l'obtention aisée de plusieurs vitrocéramiques de grande tailles : les verres de la composition X = 0,8 ont pu être élaborés au four en grande quantité et le mécanisme de cristallisation en volume ne nécessite pas de polissage préalable à la cristallisation pour orienter cette dernière, comme ce fut le cas de tous les autres aluminosilicates étudiés au cours de cette thèse. Par conséquent, l'ajout d'agents nucléants dans le pseudo-binaire $(1-X)\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-}X\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ semble être une voie prometteuse en vue d'obtenir facilement des céramiques de grande taille.

Références

- [1] K. Al Saghir *et al.*, "Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 508–514, Jan. 2015.
- [2] G. Eriksson, A. D. Pelton, "Figure 11323 - System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *Metall. Trans. B.*, 1993.
- [3] R. Citak, K. A. Rogers, and K. H. Sandhage, "Low-Temperature Synthesis of BaAl_2O_4 /Aluminum-Bearing Composites by the Oxidation of Solid Metal-Bearing Precursors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 1, pp. 237–240, Dec. 2004.
- [4] Z. Xu, J. L. Shull, and W. M. Kriven, "Hot-stage Transmission Electron Microscopy Study of Phase Transformations in Hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)," *Journal of Materials Research*, vol. 17, no. 6, pp. 1287–1297, Jun. 2002.
- [5] N. A. Toropov, F. Ya. Galakhov, I.A. Bondar, "Figure 00556- System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1954.
- [6] M. Licheron, V. Montouillout, F. Millot, and D. R. Neuville, "Raman and ^{27}Al NMR structure investigations of aluminate glasses: $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x \text{ MO}$, with $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and $0.5 < x < 0.75$)," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2796–2801, Jul. 2011.
- [7] W. Hörkner and Hk. Müller-Buschbaum, "Zur kristallstruktur von CaAl_2O_4 ," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 983–984, Jan. 1976.
- [8] T. Aitasalo, A. Durygin, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Niittykoski, and A. Suchocki, "Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped CaAl_2O_4 ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, no. 1–2, pp. 4–8, Oct. 2004.
- [9] J. Hölsä, T. Aitasalo, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, and G. Spano, "Role of defect states in persistent luminescence materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 374, no. 1–2, pp. 56–59, Jul. 2004.
- [10] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates," *Journal of Luminescence*, vol. 94–95, pp. 59–63, Dec. 2001.
- [11] S. Janáková, L. Salavcová, G. Renaudin, Y. Filinchuk, D. Boyer, and P. Boutinaud, "Preparation and structural investigations of sol–gel derived -doped," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, no. 5–6, pp. 1147–1151, May 2007.
- [12] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Sol–gel processed Eu^{2+} -doped alkaline earth aluminates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 341, no. 1–2, pp. 76–78, Jul. 2002.
- [13] T. Aitasalo *et al.*, " Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes," *Optical Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 113–116, Jul. 2004.
- [14] N. Avci, K. Korthout, M. A. Newton, P. F. Smet, and D. Poelman, "Valence states of europium in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphors," *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 3, p. 321, Mar. 2012.
- [15] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, and D. Poelman, "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2536–2566, Apr. 2010.
- [16] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Comparison of sol–gel and solid-state prepared Eu^{2+} doped calcium aluminates," p. 6.
- [17] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} -and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 10, pp. 4589–4598, Mar. 2006.
- [18] E. Wittman and E. D. Zanotto, "Surface nucleation and growth in Anorthite glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 271, no. 1–2, pp. 94–99, Jun. 2000.
- [19] J. V. Smith, W. L. Brown, *Feldspar Minerals*. Springer, 1988.
- [20] G. L. Davis, O. F. Tuttle, "Two new crystalline phases of the anorthite composition, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$," *American Journal of Science*, 1952.

- [21] Y. Takeuchi and G. Donnay, "The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$," *Acta Crystallographica*, vol. 12, no. 6, pp. 465–470, Jun. 1959.
- [22] Y. Takeuchi, N. Haga, J. Ito, "The crystal structure of monoclinic $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a case of monoclinic structure closely simulating orthorhombic symmetry," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 137, pp. 380–398, 1973.
- [23] Z. M. Chu, Y. X. Li, X. S. Wang, and X. Yao, "Blue-Green Mechanoluminescence of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$," *Advanced Materials Research*, vol. 815, pp. 655–661, 2013.
- [24] J. H. Lee, S. J. Park, and H. K. Yang, "Luminescent Characteristics of Blue Phosphor $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ in White LED Applications by Solid State Method," in *MATEC Web of Conferences*, 2017, vol. 88, p. 01004.
- [25] L. Zhang, H. Yamada, Y. Imai, C. Xu, "Observation of Elasticoluminescence from $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ and Its Water Resistance Behavior," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 3, pp. 63–65, 2008.
- [26] X. Yu *et al.*, "Persistence energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 9, pp. 2696–2699, Sep. 2012.
- [27] R. Dimitrijević, V. Dondur, and A. Kremenovik, "Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphyllosilicate structure," p. 7.
- [28] T. Abe, I. Sunagawa, "Hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in a high temperature solution ; metastable crystallization and transformation to anorthite," *Mineralogical Journal*, vol. 17, no. 6, pp. 275–281, 1995.
- [29] I. Daniel, P. Gillet, P. McMillan, P. Richet, "An in-situ high-temperature structural study of stable and metastable $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs," *Mineralogical Magazine*, vol. 59, no. 394, pp. 25–33, 1995.
- [30] T. Abe, K. Sukamoto, I. Sunagawa, "Nucleation, growth and stability of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 17, no. 6, pp. 473–484, 1991.
- [31] Asahi Glass Company, Tokyo University, "Glass having exceptional crack resistance." International Patent, WO2017146123A1, 2017.
- [32] K. Maeda and A. Yasumori, "Nucleation and growth of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ crystals in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass," *Materials Letters*, vol. 206, pp. 241–244, Nov. 2017.
- [33] K. Maeda and A. Yasumori, "Toughening of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass by dmisteinbergite precipitation," *Materials Letters*, vol. 180, pp. 231–234, Oct. 2016.
- [34] T. Yoshioka, "Metastable Solid Solution with Nepheline-type Structure in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System," *BCSJ*, vol. 43, no. 8, pp. 1981–1987, Dec. 1970.
- [35] T. Yoshioka, "A New Crystal with Kalsilite-type Structure on the $\text{CaAl}_2\text{O}_6-\text{SiO}_2$ Join," *BCSJ*, vol. 43, no. 8, pp. 2317–2321, Aug. 1970.
- [36] I. M. Steele and J. J. Pluth, "Crystal structure of synthetic yoshiokaite, a stuffed derivative of the tridymite structure," *American Mineralogist*, vol. 75, no. 9–10, pp. 1186–1191, Oct. 1990.
- [37] A. Feng and P. F. Smet, "A Review of Mechanoluminescence in Inorganic Solids: Compounds, Mechanisms, Models and Applications," *Materials*, vol. 11, no. 4, p. 484, Mar. 2018.
- [38] S. Singh *et al.*, "Excitation Induced Tunable Emission in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Codoped BiPO_4 Nanophosphors," *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015.
- [39] A. Boultif and D. Louër, "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method," *J Appl Crystallogr*, vol. 24, no. 6, pp. 987–993, Dec. 1991.
- [40] M. Gemmi *et al.*, "3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution," *ACS Central Science*, vol. 5, no. 8, pp. 1315–1329, Aug. 2019.
- [41] C. A. Correa, M. Klementova, and L. Palatinus, "Structural Analysis of Nanocrystals by 3D Electron Diffraction Tomography," p. 6.

Conclusion et perspectives

La synthèse de céramiques polycristallines transparentes reste aujourd'hui encore un défi tant leurs sources de diffusion optique sont nombreuses : porosité, phases secondaires, biréfringence et taille de grains sont en effet des paramètres à contrôler. Divers procédés de synthèse ont permis la synthèse de céramiques transparentes, mais ceux-ci étant réalisés majoritairement par frittage à haute température et sous pression, ils sont souvent compliqués à mettre en œuvre et coûteux. La cristallisation complète d'un verre parent est un procédé de synthèse rapide et qui peut permettre de limiter ces sources de diffusion.

L'objectif principal de ce travail de thèse était de synthétiser de nouvelles céramiques polycristallines transparentes présentant des propriétés de luminescence persistante par cristallisation du verre. Pour ce faire, trois pseudo-binaires ont été étudiés : MAI_2O_4 - $MAI_2Si_2O_8$ avec $M = Sr, Ba$ ou Ca . Parmi tous les résultats présentés dans ce manuscrit, trois axes majeurs se dégagent, tous en lien avec le procédé de cristallisation complète du verre : l'obtention de nouvelles céramiques transparentes biphasiques, la modulation des propriétés de luminescence persistante ainsi que la synthèse possible de larges céramiques transparentes.

Nouvelles céramiques transparentes biphasiques

Deux nouvelles solutions-solides ont été obtenues par cristallisation du verre au sein du pseudo-binaire $BaAl_2O_4$ - $BaAl_2Si_2O_8$: $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$ et $Ba_{1+y/2}Al_{2+y}Si_{2-y}O_8$. Leur structure moyenne a pu être déterminée par une approche couplant différentes techniques de diffraction sur poudre. Ces deux structures ont été discutées à l'échelle nanométrique grâce aux observations réalisées par HRSTEM-HAADF.

Pour ces deux solutions-solides, des phénomènes de désordre ont été identifiés. Dans le cas de la solution-solide $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$, l'anisotropie des agitations thermiques des atomes d'oxygène présents dans la structure cristalline met en relief le désordre de cette solution-solide par rapport à la phase de référence $BaAl_2O_4$. La solution-solide $Ba_{1+y/2}Al_{2+y}Si_{2-y}O_8$ présente également du désordre, notamment mis en évidence par la distribution à l'échelle atomique du site baryum partiellement occupé. Des céramiques biphasiques transparentes, de compositions $Ba_{0,75}Al_{1,5}Si_{0,5}O_4$ et $Ba_{0,7}Al_{1,4}Si_{0,6}O_4$, comportant deux phases appartenant à

l'une et l'autre des solutions-solides, ont été synthétisées. Les observations par HRSTEM-HAADF montrent que la phase principale et la phase secondaire présentent des relations d'orientation, notamment un alignement de leurs axes *a* (ou *b*) respectifs, ceci pouvant expliquer la transparence notable de ces céramiques malgré la présence de deux phases hexagonales grâce à la diminution de l'effet de biréfringence. La microstructure particulière de ces céramiques, présentant un enchevêtrement des deux phases à l'intérieur des grains plutôt que des grains monophasés distincts, a été attribuée au fait que les deux phases cristallines appartiennent à des solutions-solides désordonnées, ce qui favorise une accommodation chimique locale de leurs compositions ainsi qu'une souplesse au niveau de l'accommodation des mailles.

Modulation des propriétés de luminescence persistante

La solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{SiO}_4$ (*P*-62c, ICSD 259662, $a = 8,84 \text{ \AA}$, $c = 16,90 \text{ \AA}$ pour $x = 0,2$) a été dans un premier temps envisagée afin d'obtenir des propriétés de luminescence persistante innovantes et a été dans ce but co-dopée par Eu^{2+} et Dy^{3+} . Les propriétés de luminescence persistante des céramiques transparentes obtenues, appartenant à cette solution-solide hexagonale, ont été étudiées. En particulier, la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ ainsi que la présence de lacunes de strontium a permis de montrer des propriétés de luminescence persistante différentes du composé SrAl_2O_4 , que ce soit en temps de rémanence ou en termes de couleurs émises par les échantillons. Les mécanismes liés à ces changements de propriétés sont actuellement en cours d'étude dans le cadre du projet ANR PERSIST (projet PRC, porteur B. Viana, IRCP), qui a démarré en janvier 2019.

Des céramiques transparentes et monophasiques ont été synthétisées au sein de la nouvelle solution-solide $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, pour les compositions $y = 0,4$ et $y = 0,46$, dont le modèle structural est très proche de celui de la solution-solide $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{SiO}_4$. Une fois dopées, ces céramiques présentent une couleur d'émission blanchâtre comparée au vert émis par BaAl_2O_4 . De plus, les échantillons appartenant à la solution-solide présentent un mécanisme de luminescence persistante différent de celui de BaAl_2O_4 , caractérisé par une atténuation de la décroissance du déclin de luminescence persistante. Ainsi, les deux solutions-solides $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{SiO}_4$ et $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$, accessibles par cristallisation du verre, permettent par un

choix adéquat de composition de moduler les propriétés de luminescence persistante des échantillons synthétisés par rapport aux composés de référence SrAl_2O_4 et BaAl_2O_4 .

Synthèse possible de grandes céramiques transparentes

Bien que le verre parent de la composition $\text{Ba}_{0,7}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$, qui est l'une des deux céramiques biphasiques transparentes synthétisées au cours de ce travail, puisse être élaboré en four, la transparence de la céramique obtenue est nettement inférieure à celle synthétisée par cristallisation d'un verre élaboré par lévitation aérodynamique couplé à un double chauffage par lasers CO_2 . Ceci a été en partie attribué à une contamination potentielle par le platine contenu dans le creuset, compte tenu de la haute température d'élaboration de cette composition (1750 °C). Le pseudo-binaire $(1-X)\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-}X\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a été étudié afin de permettre un abaissement de la température nécessaire à la vitrification des différentes compositions. Comparativement aux deux systèmes précédents, toutes les compositions ont pu être vitrifiées, soit en four soit en utilisant un système de lévitation couplé à un double chauffage par lasers CO_2 . Néanmoins, la cristallisation de ces différents verres demeure complexe et seule une solution-solide, liée au polymorphe triclinique de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, a pu être clairement identifiée au sein de ce pseudo-binaire.

La composition $X = 0,8$ ($\text{Ca}_{1,1}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{1,8}\text{O}_8$) une fois dopée, présente un mécanisme de cristallisation dans le volume de l'échantillon grâce à l'ajout d'euporium qui joue alors le rôle d'agent nucléant. Ce mécanisme de cristallisation a permis de synthétiser aisément plusieurs vitrocéramiques de taille centimétrique, transparentes grâce à leur nanostructuration. De plus, une nouvelle phase métastable, liée au polymorphe hexagonal de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, a été stabilisée à température ambiante grâce à cette modification de mécanisme de cristallisation. Cette composition élaborée à partir d'agents nucléants ouvre la voie vers de nouvelles céramiques transparentes de grande taille.

Perspectives

Dans ce travail de thèse, les compositions étudiées appartenaient toutes à des pseudobinaires $M\text{Al}_2\text{O}_4\text{-}M\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, où $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ou Ca . Ces compositions ont montré plusieurs similitudes, notamment structurales. Cette observation ouvre donc la voie vers l'étude de nouvelles compositions, $M\text{Al}_2\text{O}_4\text{-}M\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, où $M = \text{Sr/Ba}, \text{Sr/Ca}$ ou Ba/Ca , notamment dans

le cadre de l'ANR PERSIST pour leur propriétés de luminescence persistante. Par ailleurs, dans le but de diminuer la température de vitrification d'une composition, il a été montré au cours de ce travail l'influence de la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ ainsi que l'influence du cation principal (Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Ca^{2+}). De nouvelles substitutions, $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ et $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$, pourraient également être envisagées afin d'abaisser les températures de vitrification.

Enfin, si la cristallisation à partir du verre a permis l'obtention de céramiques transparentes avec des propriétés de luminescence persistante, un autre procédé apparaît prometteur : la cristallisation directe depuis le liquide fondu. Bien que cette méthode ne permette pas de synthétiser facilement des matériaux transparents, il a été constaté au cours de ce travail de thèse que les échantillons élaborés par cette méthode présentent des propriétés de luminescence persistante accrues par rapport aux compositions synthétisées par cristallisation du verre. De telles propriétés peuvent être expliquées par une meilleure cristallinité, causée par le refroidissement rapide. De plus, ce procédé est extrêmement rapide à mettre en œuvre puisqu'il ne consiste qu'à faire fondre une composition et à refroidir, plus ou moins lentement, le liquide. Grâce à ce procédé, il a été montré au cours de ce travail la présence d'une solution-solide monoclinique $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,09$), dont la structure moyenne semble être proche de celle du polymorphe monoclinique de SrAl_2O_4 . L'étude de cette solution-solide pourrait permettre l'obtention de propriétés optiques améliorées par rapport à ce composé, considéré aujourd'hui comme une référence en matière de luminescence persistante.

Charlotte MONTEIRO

Obtention de nouvelles céramiques polycristallines transparentes à propriétés optiques par cristallisation complète et orientée du verre

Les matériaux possédant des propriétés de luminescence persistante peuvent être décrits comme étant des « batteries optiques » capables de se charger lorsqu'ils sont soumis à une source excitatrice et de se décharger en émettant un rayonnement lumineux. Un des enjeux majeurs pour ce type de matériaux consiste en la synthèse d'échantillons entièrement cristallisés et transparents, permettant une émission en volume. Ces dernières années, le laboratoire CEMHTI a développé un procédé original de synthèse de céramiques polycristallines transparentes : la cristallisation complète du verre. Ce procédé a été employé au cours de ce travail en vue d'obtenir des matériaux innovants présentant des propriétés de luminescence persistante. Pour ce faire, trois systèmes pseudo-binaires ont été étudiés : SrAl_2O_4 - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et CaAl_2O_4 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Parmi les principaux résultats obtenus, il a été montré que les solutions-solides $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ permettaient une modulation des propriétés de luminescence persistante par rapport à leurs composés de référence, respectivement SrAl_2O_4 et BaAl_2O_4 . Par ailleurs, de nouvelles céramiques transparentes biphasiques, composées des deux nouvelles solutions-solides $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ et $\text{Ba}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$, ont été synthétisées. Enfin, l'étude ciblée d'une composition proche de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a permis de mettre en évidence la stabilisation d'une nouvelle phase cristalline, localisée dans le volume de l'échantillon, grâce à un processus original lié au rôle d'agent nucléant joué par l'euporium. Ce dernier résultat renforce l'intérêt du pseudo-binaire CaAl_2O_4 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dans le but futur d'obtenir des céramiques transparentes de grande taille par cristallisation complète du verre.

Mots clés : céramique, transparence, cristallisation du verre, luminescence persistante, détermination structurale

Synthesis of new transparent polycrystalline ceramics with optical properties via full and orientated glass crystallization

Materials showing long-lasting luminescence properties can be seen as « optical batteries ». Indeed, they can be charged by an optical excitation source and discharged with the emission of visible light. One of the major challenges long-lasting phosphors are facing is the synthesis of fully crystallized and transparent materials, which would enable an optical emission in the entire volume of the sample. Recently, the CEMHTI laboratory has developed an innovative synthesis process to obtain transparent ceramics: the full crystallization from a parent glass. This approach was used all along this work in order to synthesize new crystalline materials showing long-lasting luminescence properties. Three pseudo-binary systems have been studied: SrAl_2O_4 - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and CaAl_2O_4 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Among the principal results, it has been shown that $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ and $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ solid-solutions enable the modulation of long-lasting luminescence properties compared to those of their parent materials, respectively SrAl_2O_4 and BaAl_2O_4 . Moreover, two transparent and biphasic ceramics, composed of the two new $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ and $\text{Ba}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ solid-solutions, were synthesized. Finally, the study of a particular composition close to $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ showed the possibility to stabilize a new crystalline phase located in the volume of the sample using an original crystallization process caused by the nucleating agent role played by europium. This last result reinforces the interest of the CaAl_2O_4 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ pseudo-binary system in order to further synthesize large transparent ceramics via glass crystallization.

Keywords : ceramic, transparency, glass crystallization, long-lasting luminescence, structure determination



**CEMHTI-HT, UPR3079, 1d avenue de la
Recherche Scientifique, 45071 Orléans**

