

Etude de la cristallisation de nouvelles (vitro-)céramiques via une approche couplée in situ MET / DRX en température

CEMHTI – UPR3079 CNRS, Orléans

Résumé

Ce sujet de thèse porte sur l'étude des mécanismes de cristallisation de nouveaux matériaux hors-équilibre obtenus par cristallisation du verre ou du liquide fondu à haute température. Il permettra au candidat sélectionné d'acquérir une expertise dans le domaine des (vitro)céramiques, les mécanismes de cristallisation des verres et le formera à la caractérisation de nouveaux matériaux cristallins à propriétés diverses (optique, conductivité ionique, magnétique, etc.). L'approche combinera des méthodes de synthèses innovantes (nouveau banc de synthèse par lévitation aérodynamique et chauffage laser), la cristallographie sur poudre, l'imagerie haute résolution par microscopie électronique en transmission (plateforme campus MACLE) et des expériences in situ en température (DRX laboratoire et MET sur la plateforme MACLE). Le projet bénéficie de collaborations nationales (ANR CHATOFOR) et internationales établies pour les mesures de propriétés physiques spécifiques, de diffraction avancée et de synthèses particulières.

Contexte scientifique

La synthèse à l'état solide par cristallisation à partir du verre ou d'un liquide fondu permet d'accéder à de nouveaux matériaux inorganiques fonctionnels ne pouvant être isolés par voie conventionnelle (réaction à l'état solide). Au laboratoire CEMHTI, des verres précurseurs et des masses fondues de compositions diverses peuvent être synthétisées par un dispositif original de lévitation aérodynamique (méthode ADL) couplé à un chauffage par laser CO₂. Ces précurseurs sont ensuite cristallisés pour élaborer des céramiques d'oxydes très denses avec de nouvelles structures cristallines et/ou microstructures qui présentent des propriétés optiques et/ou de transport (conductivité ionique) (<https://www.youtube.com/watch?v=IVpsMoQF0lg>).

Cette approche a récemment été appliquée pour le développement de céramiques polycristallines transparentes, qui constituent une classe émergente de matériaux photoniques concurrençant la "technologie monocristalline" dans une large gamme d'applications optiques telles que les matériaux pour laser, les scintillateurs, les lentilles optiques et les armures transparentes. La compréhension des mécanismes mis en jeu durant la synthèse est primordiale afin de bien contrôler les microstructures finales obtenues. Récemment, nous nous intéressons à une approche in situ haute température dans le MET (jusqu'à 1200°C) afin de suivre et caractériser en direct les mécanismes de cristallisation mis en jeu ainsi que les phénomènes de mise en ordre. Des premières études prometteuses ont porté sur la cristallisation de nanocristaux de TiO₂ dans une matrice vitreuse de SiO₂ (10.1021/acs.cgd.3c00300), ainsi que sur la cristallisation homogène d'un verre de YAG. Le projet aura pour but de développer cette approche en couplant des expériences in situ en température en MET et en DRX afin d'explorer de nouveaux mécanismes. D'autre part, la synthèse de nouvelles phases via la cristallisation du verre conduit à des structures non référencées dont il est nécessaire de déterminer la structure, comme par exemple pour des oxydes Haute-Entropie. Dans le projet, une approche multi-techniques est envisagée en couplant les techniques de diffraction des rayons X et l'affinement Rietveld à la microscopie électronique en transmission analytique à haute résolution. L'imagerie HAADF-STEM et la cartographie STEM-EDS à l'échelle atomique offrent la possibilité de visualiser directement les occupations cationiques de sites cristallographiques multi-éléments et leur désordre. Dans le projet, il est envisagé de développer une approche plus quantitative via la simulation d'images HAADF-STEM et en continuant à approfondir la méthodologie de quantification de cartographies STEM-EDS en s'appuyant sur nos récents travaux sur le fitting en 2D comme développée pour la caractérisation de langasites Zn/Ga/Ge (10.1021/acs.inorgchem.2c01173). En complément, il est envisagé d'explorer l'approche de la 3D-ED

(electron diffraction) qui viendrait parfaire les informations fournies par la diffraction des rayons X mais de façon plus locale.

Objectifs et réalisation

Le travail de thèse consistera tout d'abord en une partie expérimentale et méthodologique afin de synthétiser de nouvelles compositions de verres qui par cristallisation congruente permet d'obtenir des (vitro-)céramiques d'intérêt. Pour ce faire, le candidat pourra s'appuyer sur une méthode de synthèse originale développée au laboratoire CEMHTI, permettant la vitrification de compositions relativement réfractaires : la lévitation aérodynamique associée au chauffage laser CO₂ (un nouveau banc de lévitation est actuellement développé au laboratoire).

La deuxième partie des travaux portera sur la caractérisation en direct de différents types de mécanisme de cristallisation mis en jeu lors de la synthèse de ces nouvelles (vitro-)céramiques par une approche multi-technique couplant DSC, diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission en *in situ* en température. Il sera nécessaire de développer la méthodologie et le traitement des expériences *in situ* haute température menées dans le MET. Cette approche est tout à fait originale dans le domaine de l'obtention de (vitro-)céramiques par cristallisation d'un verre parent. D'autre part, cette voie de synthèse conduit souvent à l'obtention de nouvelles phases cristalline non référencées dont il est nécessaire (i) de déterminer la structure par diffraction des rayons X, neutrons et/ou électrons et (ii) d'étudier la nature et la morphologie des cristaux, des joints de grain, ou la présence de phases résiduelles/secondaires par microscopie électronique (MET et MEB EBSD). Le laboratoire CEMHTI dispose pour cela d'une forte expertise et d'un large éventail de techniques de caractérisation multi-échelles utilisables *in situ* en température (DRX, MEB, MET...) et de nombreuses méthodes spectroscopiques (RMN, Raman, EXAFS) pour déterminer la structure fine des céramiques synthétisées. Nous avons également accès à des installations synchrotron et neutrons pour mener à bien ces caractérisations structurales détaillées.

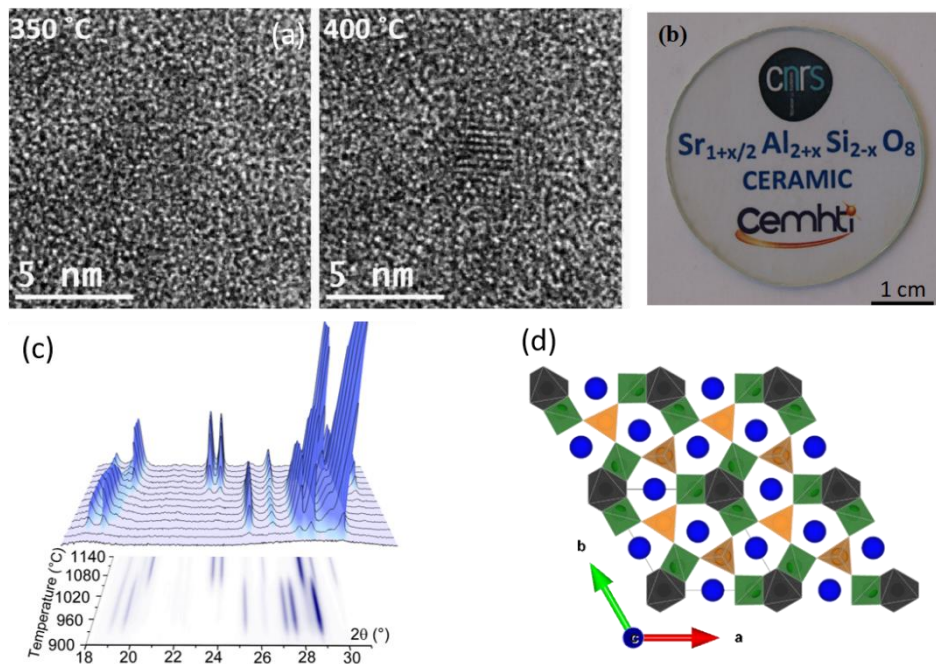


Figure. (a) Image MET *in situ* montrant la cristallisation dans le système SiO₂ - TiO₂; (b) Céramique transparente de type $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$; (c) DRX *in situ* en température de la cristallisation d'un verre de composition 35 BaO - 65 Al₂O₃; (d) Maille cristalline d'une langasite langasite Ca₃GaZn_{0.5}Ge_{4.5}O₁₄.

Equipements :

Le laboratoire CEMHTI dispose d'excellents équipements pour la synthèse, la caractérisation structurale et physique de matériaux céramiques ainsi qu'un accès aux instruments de la plateforme MACLE-CVL. Ceux-ci incluent :

- Lévitiation aérodynamique couplée au chauffage laser CO₂.
- Diffraction des rayons X sur poudre équipé pour les mesures in situ jusqu'à 2000 °C.
- Microscopie électronique à balayage (MEB FEG couplé EBSD)
- Microscopie électronique en transmission à résolution ultime (in situ jusqu'à 1200°C)
- Spectroscopies infrarouge et Raman à haute température.
- Spectroscopie RMN du solide à haut champ et haute température.
- Mesures d'impédance en température

Collaborations externes :

Le projet bénéficiera de collaborations nationales et internationales avec les laboratoires suivants :

- ISCR (Rennes) ANR CHATOFOR, développement de nouveaux chalcogénures pour application infra-rouge
- Utilisation des synchrotrons APS (Argonne - USA) et SOLEIL (Gif-sur-Yvette – France) ; les sources françaises et européennes de neutrons ILL (Grenoble), ESS (Suède) et ISIS (R-U).
- ICMS (Seville, Spain): caractérisation de propriétés optiques de nouveaux oxydes.

Profil souhaité du candidat :

Compétences attendues:

Master en sciences des matériaux ou équivalent avec un socle de connaissances en physique de la matière ou chimie physique.

Connaissances indispensables en structure et microstructure des oxydes cristallins et amorphes, expérience en élaboration.

Connaissance des techniques de microscopie, de DRX et d'analyses thermiques.

Notions attendues sur les mécanismes de cristallisation, de diffusion, de transformation de phases ainsi que plus généralement sur les (vitro-)céramiques.

Qualités attendues:

Gout pour l'expérimentation

Rigueur et soin expérimental et dans le traitement des données

Capable de gagner en autonomie

Esprit d'analyse et de synthèse, capacité à restituer, à travailler en équipe

Maîtrise de l'anglais lu, écrit et parlé

Gestion de projet, planification du travail

Aptitudes rédactionnelles et orales français

Références :

[1] Y. Tahan et al., Investigating the thermal decomposition of BP into B₁₂P₂ : experimental insights and kinetic modelling at high temperatures, *Acta Materialia*, 283(4), 120495 (2025)

[2] X. Fang et al., Realization of extreme nonstoichiometry in gadolinium aluminate garnets by glass crystallization synthesis, *Chemistry of Materials*, Vol. 36, (2024), p8555

- [3] W. Cao et al., Highly Nonstoichiometric YAG Ceramics with Modified Luminescence Properties, *Adv. Funct. Mat.*, 33, 2213418 (2023)
- [4] A. Zandonà et al., Crystallization Mechanism of Gel-Derived SiO₂-TiO₂ Amorphous Nanobeads Elucidated by High-Temperature In Situ Experiments, *Crystal Growth & Design*, 23, 4545 (2023).
- [5] H. Bazaoui et al., Stabilization of the Trigonal Langasite Structure in Ca₃Ga_{2-2x}Zn_xGe_{4+x}O₁₄ (0 ≤ x ≤ 1) with Partial Ordering of Three Isoelectronic Cations Characterized by a Multitechnique Approach, *Inorg. Chem.*, 61 9339 (2022)
- [6] I. Milisavljevic et al., Crystallization of glass materials into transparent optical ceramics', *International Materials Reviews*, Early View (2022)
- [7] C. Genevois et al., Emergence of A-Site Cation Order in the Small Rare-Earth Melilites SrREGa₃O₇ (RE = Dy–Lu, Y), *Inorganic Chemistry*, 60 12339 (2021).
- [8] W. Wisniewski et al., Macroscopic Orientation Domains Grown via Aerodynamic Levitation: A Path toward Single Crystals, *Crystal Growth & Design*, 21 3554 (2021).
- [9] J. Fan et al., *La₂Ga₃O₇.5: a metastable ternary melilite with a super-excess of interstitial oxide ions synthesized by direct crystallization of the melt*, *Chemistry of Materials*, 32 9016 (2020).
- [10] X. Ma et al., 'Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics', *Nature Communications*, 9 1175 (2018).
- [11] M. Boyer et al., 'First transparent oxide ion conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass', *Journal of Materials Chemistry A*, 6 5276-5289 (2018).
- [12] M. Boyer et al., *Enhanced transparency through second phase crystallization in BaAl₄O₇ scintillating ceramics*, *Crystal Growth & Design*, 16, 386 (2016).
- [13] K. Al Saghir et al., *Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics*, *Chemistry of Materials*, 27 508-514 (2015).
- [14] M. Allix et al., *Highly Transparent BaAl₄O₇ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass*, *Advanced Materials*, 24 5570-5575 (2012).

Contacts :

Cécile GENEVOIS : cecile.genevois@cnrs-orleans.fr

Michael PITCHER : michael.pitcher@cnrs-orleans.fr

CNRS - CEMHTI 1D, avenue de la recherche scientifique 45071 Orléans cedex 2, France

<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr>