



**HAL**  
open science

# La microscopie électronique en transmission appliquée au développement de nouvelles (vitro-)céramiques

Cécile Genevois

► **To cite this version:**

Cécile Genevois. La microscopie électronique en transmission appliquée au développement de nouvelles (vitro-)céramiques. Matériaux. Université d'Orléans, 2022. tel-04135961

**HAL Id: tel-04135961**

**<https://hal.science/tel-04135961v1>**

Submitted on 21 Jun 2023

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

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



# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ECOLE DOCTORALE  
ENERGIE – MATERIAUX – SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE : CEMHTI – UPR 3079

THESE D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES  
SPECIALITE : PHYSICOCHIMIE DES MATERIAUX

PAR CECILE GENEVOIS

**LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN  
TRANSMISSION APPLIQUEE AU DEVELOPPEMENT  
DE NOUVELLES (VITRO-)CERAMIQUES**

Soutenance prévue le **23 septembre 2022** devant le jury composé de :

## Rapporteurs :

Xavier SAUVAGE	Directeur de Recherche, CNRS, GPM, Rouen
Dominique POQUILLON	Professeure, CIRIMAT, Université de Toulouse
Nicolas MENGUY	Professeur, IMPMC, Sorbonne Université

## Examineurs :

Mathieu ALLIX	Directeur de Recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans
Muriel VERON	Professeure, SIMAP, Université de Grenoble
Samuel BERNARD	Directeur de Recherche, CNRS, IRCER, Limoges



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>1- Evolutions microstructurales de métaux et d'alliages en lien avec leurs propriétés.....</b>	<b>7</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>7</i>
<i>Soudage par friction malaxage (FSW) d'alliages métalliques.....</i>	<i>7</i>
<i>Etude des défauts dans les métaux et alliages pour le nucléaire.....</i>	<i>15</i>
<i>Etude microstructurale de matériaux à structure complexe.....</i>	<i>19</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>22</i>
<i>Sélection de publications.....</i>	<i>23</i>
<b>2- Etude de la cristallisation dans des verres d'oxydes : apport de la microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>25</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>25</i>
<i>Elaboration de nouvelles céramiques transparentes via un procédé innovant.....</i>	<i>26</i>
<i>Elaboration et maîtrise de la transparence de nouvelles céramiques.....</i>	<i>29</i>
<i>Autres matériaux composites : nouvelles vitrocéramiques transparentes.....</i>	<i>p49</i>
<i>Collaborations.....</i>	<i>p56</i>
<i>Sélection de publications.....</i>	<i>p58</i>
<b>3- Apport de la microscopie électronique en transmission pour la détermination structurale de nouvelles phases cristallines inorganiques.....</b>	<b>p59</b>
<i>Introduction.....</i>	<i>p59</i>
<i>Mise en ordre cationique dans de nouvelles céramiques transparentes de mélilite : SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.....</i>	<i>p59</i>
<i>YAG fortement non-stœchiométriques Y<sub>3+x</sub>Al<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>.....</i>	<i>p63</i>
<i>Collaborations.....</i>	<i>p68</i>
<i>Sélection de publications.....</i>	<i>p69</i>
<b>4- Perspectives.....</b>	<b>p71</b>
<i>Suivi in situ en température des mécanismes de cristallisation.....</i>	<i>p71</i>
<i>Développement de la MET haute résolution analytique pour la résolution de structure par une approche multi-technique.....</i>	<i>p73</i>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>p79</b>
<b>Annexe 1 Curriculum Vitae détaillée.....</b>	<b>p95</b>
<b>Annexe 2 Sélection de publications.....</b>	<b>p109</b>





# 1- Introduction Générale

Je suis Ingénieure de Recherche en Science des Matériaux et Caractérisation (BAP B), spécialisée en Microscopie Electronique en Transmission (MET), au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI, UPR 3079, Orléans), dirigé par Catherine Bessada. Depuis mon arrivée au laboratoire en mai 2013, suite à une NOEMI depuis le GPM de Rouen (Groupe de Physique des Matériaux), j'effectue mes travaux au sein de l'équipe « (Vitro-)céramiques innovantes : cristallisation, structure et corrosion » animée par Guy Matzen puis par Mathieu Allix. Ce nouveau poste a constitué une opportunité intéressante mais également un défi important à relever car il m'a demandée une certaine reconversion thématique.

Après une thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, intitulée « Genèse des microstructures lors du soudage par friction malaxage d'alliages d'aluminium de la série 2000 & 5000 et comportement mécanique résultant », réalisée au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM-Grenoble UMR 5614 de 2001 à 2004), j'ai poursuivi ma carrière académique au travers de contrats CDD effectués au CEA-Grenoble (2004-2005) puis à l'école des Mines de Saint-Etienne (2005-2007) sur des projets en lien fort avec le monde industriel. Ces projets portaient principalement sur la caractérisation de l'évolution microstructurale de métaux et d'alliages métalliques soumis à des sollicitations thermiques ou thermomécaniques comme lors de leur assemblage (soudage par friction malaxage, par point ou par diffusion) ou durant leur vie (réacteur à eau pressurisée, etc.), en lien avec la modification de leurs propriétés mécaniques. Par la suite, j'ai été recrutée au CNRS au sein du laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM-Rouen UMR 6634 de 2007 à 2013) en tant qu'Ingénieure de Recherche spécialisée en Microscopie Electronique en Transmission (BAP B : science des matériaux et caractérisation). Durant ces années, j'ai continué à travailler sur la caractérisation multi-échelle de l'évolution microstructurale de métaux et d'alliages métalliques lorsqu'ils sont soumis à diverses sollicitations thermiques ou thermomécaniques ou bien encore après irradiation. Dans la même logique, j'ai par la suite étudié des structures plus complexes comme les composants électroniques soumis à des stress électromagnétiques. Le but commun de ces études était de comprendre les mécanismes à l'origine des transformations microstructurales qui induisaient souvent une détérioration des propriétés physiques. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des expériences modèles simplifiées afin de décorrélérer les différents phénomènes mis en jeu. En résumé, le but était de comprendre les liens sollicitations extérieures / évolutions microstructurales / propriétés résultantes, ce que je m'appliquerai à développer dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Suite à mon arrivée au laboratoire CEMHTI et afin de me familiariser avec les thématiques de recherche de l'équipe « (Vitro-)céramiques innovantes : cristallisation, structure et corrosion », j'ai tout d'abord participé à des travaux de recherche portant sur le développement et la caractérisation de nouvelles (vitro-)céramiques transparentes à base d'oxydes, principalement pour des applications optiques et photoniques. Ces recherches s'appuyaient sur une voie tout à fait novatrice, développée au sein de l'équipe par M. Allix, la cristallisation complète et congruente d'un verre massif (par traitement thermique) pour l'obtention de céramiques transparentes. Par la suite, nous nous sommes intéressés à des systèmes plus complexes, notamment à des céramiques biphasiques qui peuvent conserver une bonne transparence à condition de bien maîtriser les microstructures via un contrôle précis des conditions de synthèse. Forte de mes expériences précédentes, c'est assez naturellement que j'ai initié une activité de recherche basée sur le développement et l'apport de la microscopie électronique en transmission (MET) dans le domaine analytique (imagerie STEM, spectroscopies EDS et EELS) pour la

compréhension d'une part des mécanismes mis en jeu durant la cristallisation et d'autre part de la relation microstructures /propriétés. En effet, la MET analytique permet d'accéder à des informations sur l'organisation microstructurale des différentes phases impliquées, qu'elles soient vitreuses ou cristallines, depuis l'échelle micronique jusqu'à l'échelle atomique. A cela peut également s'ajouter des informations d'ordre chimique et structurale. J'exposerai l'implication de cette approche MET analytique dans la synthèse et l'optimisation de nouvelles (vitro-)céramiques dans le second chapitre.

Lors de l'élaboration de (vitro-)céramiques par cristallisation de verres d'oxydes, ou bien directement à partir du liquide fondu, nous avons observé la possibilité de synthétiser de nouvelles phases cristallines hors-équilibre, notamment dans le cadre de l'utilisation d'un procédé original développé au laboratoire CEMHTI : la lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser CO<sub>2</sub>. Afin de déterminer la structure de ces nouvelles phases cristallines, une approche couplant des techniques de pointes (diffraction des rayons X et des neutrons, diffraction électronique, spectroscopies RMN et Raman notamment) a été utilisée en collaboration avec nos collègues spécialistes au sein du laboratoire. Certaines structures complexes peuvent présenter plusieurs polymorphes, de l'ordre ou du désordre structurale, des phénomènes de non-stœchiométrie, des sites à occupation mixte ou bien partiellement occupés, etc. Dans ce domaine, mon activité de recherche porte sur le développement d'approche MET analytique (imagerie STEM / EDS / EELS) à l'échelle atomique et de l'application de ces méthodes pour caractériser ces nouvelles structures. Cette activité a pris un véritable essor lors de l'arrivée en 2019 d'un MET corrigé de dernière génération, sur la plateforme MACLE-CVL (Centre Val de Loire), localisée sur le campus d'Orléans. Ce sont ces travaux que j'exposerai dans le troisième chapitre.

MET : Microscopie Electronique en Transmission  
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy  
EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy  
EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy  
RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

# **1- Evolutions microstructurales de métaux et d'alliages en lien avec leurs propriétés**

## **1-1 Introduction**

Comme son nom l'indique, la science des matériaux s'intéresse à tous les aspects en lien avec les matériaux, à savoir leur conception/élaboration, leur mise en forme/assemblage, leurs microstructures, leurs propriétés, leur dégradation ou encore leur impact environnemental.<sup>1</sup> Mais bien au-delà de seulement s'intéresser à ces domaines séparément les uns des autres, la science des matériaux c'est aussi et avant tout la définition des relations existantes entre la mise en œuvre, les structures et les propriétés des matériaux, qu'ils soient métalliques, organiques, minéraux ou encore composites. En effet, la conception des matériaux va directement être à l'origine de la microstructure développée via des phénomènes parfois multiples, complexes et interdépendants les uns des autres et cette microstructure va directement impacter les propriétés du produit final. Par conséquent, contrôler les propriétés passe par la maîtrise de la microstructure et donc le développement d'un mode de conception optimal. De plus, la demande permanente de nouveaux matériaux, avec des propriétés de plus en plus performantes et recherchées, nécessite de toujours avancer dans la compréhension et la maîtrise des mécanismes mis en œuvre durant la vie du matériau. C'est à travers cette démarche que j'ai commencé à travailler dans la recherche, en premier lieu dans le domaine des métaux et alliages puis en m'ouvrant sur d'autres types de matériaux.

## **1-2 Soudage par Friction Malaxage (FSW) d'alliages métalliques**

### **1-2-1 Caractérisation microstructurale**

Durant ma thèse au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM devenu le SIMaP, Grenoble), puis au cours du poste d'Ingénieure de Recherche que j'ai ensuite occupé à l'Ecole des Mines de St Etienne, j'ai travaillé sur le soudage par friction malaxage (friction stir welding ou FSW) d'alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 2000 (base Al-Cu), dans le cadre des allègements de structures de transport.

Les alliages de la série 2000 sont connus pour être difficilement soudables par voie classique (soudage laser ou à l'arc) et le principal moyen d'assemblage reste le rivetage. Ce processus présente de nombreux désavantages comme des jonctions hétérogènes, un surcroît de masse, ainsi qu'une concentration de contraintes au niveau des trous. Le soudage FSW a été développé par The Welding Institute (UK) en 1991.<sup>2</sup> L'originalité de ce procédé consiste à souder à l'état solide, ce qui supprime les défauts liés à la solidification (fissurations à chaud, précipitation fragilisante, etc), et conduit à de faibles contraintes résiduelles. Il devient alors possible d'assembler des alliages dits « difficilement soudables » comme ceux énoncés précédemment.<sup>3-10</sup> Le principe de soudage est simple, les deux tôles à souder sont mises en contact et solidement bridées. L'outil en rotation (400 à 1200 tr/min) pénètre la matière puis se déplace le long du joint à souder (100 à 1000 mm/min) (Fig.1.1.a-b). L'outil est composé d'un épaulement et d'un pion fileté qui va permettre le drainage de la matière en profondeur (Fig.1.1.a-c). Le pion en rotation plonge dans la matière par échauffement jusqu'à ce que l'épaulement vienne au contact des tôles. La pression exercée doit être suffisante pour que la chaleur produite par frottement entre l'épaulement et les tôles, puisse ramollir la matière. Le procédé n'est pas symétrique, on nomme « advancing side » le côté où les deux vecteurs vitesse

(rotation et translation) ont le même sens et « retreating side », le côté où leur sens est en opposition.

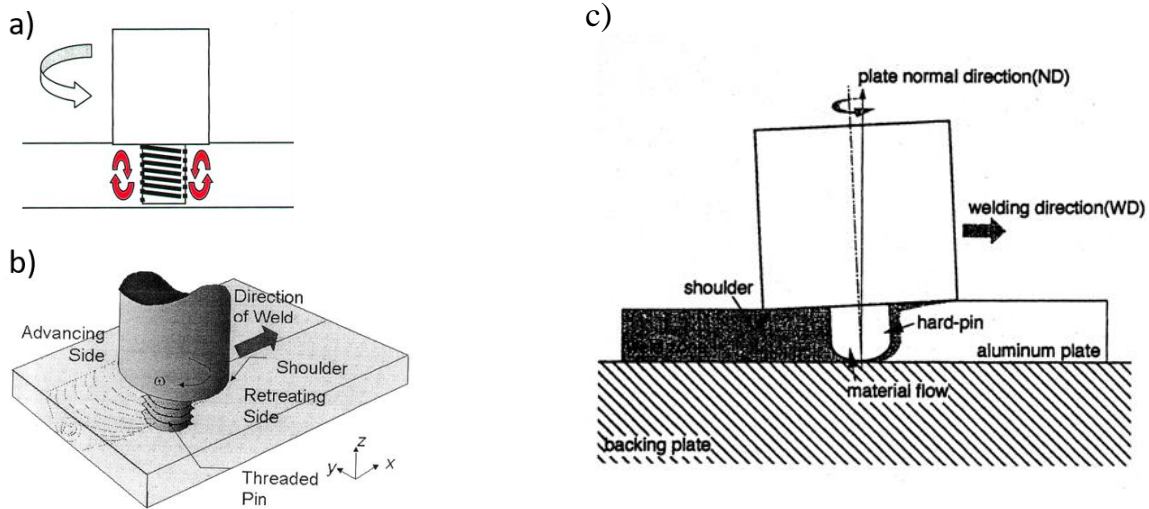


Figure.1.1 Représentation du soudage FSW (Friction Stir Welding). a) Drainage en profondeur de la matière grâce au filetage du pion. b) Schéma du procédé de soudage FSW : vue au-dessus.<sup>11</sup> c) Schéma du procédé de soudage FSW : coupe parallèle.<sup>12</sup>

Le soudage par friction malaxage combine donc étroitement les flux de chaleur et la déformation plastique, qui sont fonction de la géométrie de l'outil, des conditions de soudage, des propriétés du matériau à souder. Ces flux varient quand on s'éloigne du centre du pion et sont également légèrement différents entre « l'avancing side » et « la retreating side ». <sup>8,9</sup> La distribution complexe des paramètres température et déformation à travers la soudure, induit une évolution importante de la microstructure et donc des propriétés mécaniques locales et globales du joint soudé (Fig.1.2). <sup>8-11,13,13-15</sup> La soudure se compose de plusieurs zones dans lesquelles l'évolution microstructurale est contrôlée par l'interaction complexe entre la déformation plastique, la restauration, la cristallisation ainsi que de la précipitation homogène et hétérogène. En couplant de l'imagerie optique après attaque anodique et des profils de microdureté, j'ai pu mettre en évidence pour le joint soudé 2024T351 (base Al-Cu-Mg) quatre zones principales distinctes qui sont la Stir Zone (SZ) ou noyau, la Thermo-Mechanically Affected Zone (TMAZ), la Heat Affected Zone (HAZ), le Métal de base (BM) et montrer que la zone faible se situait au niveau de la TMAZ (Fig.1.2). <sup>6,10,16</sup>

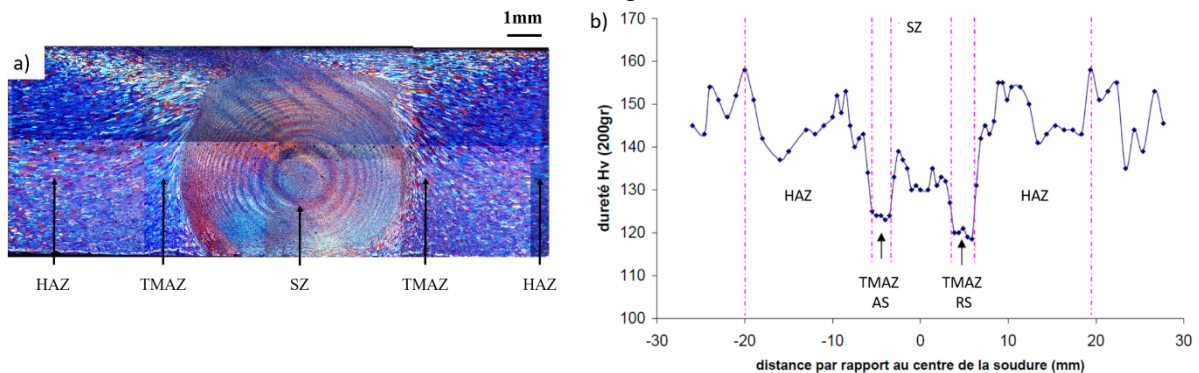


Figure.1.2 a) Cartographie par microscopie optique des différentes zones constituant un joint soudé 2024T351 (coupe transverse) après attaque anodique. b) Profil de microdureté Vickers du joint soudé 2024T351. L'avancing side (AS) est à gauche et la retreating side (RS) à droite.<sup>4,17</sup>

## 1-2-2 Relation microstructure – propriétés mécaniques

Dans un premier temps, afin de caractériser finement la microstructure des joints soudés d'alliages de la série 2000, j'ai combiné diverses techniques de microscopie telles que la microscopie optique et la technique Electron Back Scattering Diffraction (EBSD) pour la structure granulaire, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour les intermétalliques et la Microscopie Electronique en Transmission (MET) pour les éléments nanométriques (dispersoïdes, précipitation fine, dislocations). Pour cela j'ai utilisé plusieurs modes en MET comme le Weak-Beam (deux ondes) pour mettre en évidence les dislocations et le couplage imagerie champ clair / champ sombre / diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) pour déterminer l'état de précipitation. Je me suis ainsi attachée à définir la nature de la phase durcissante, son degré de cohérence avec la matrice grâce aux relations d'orientation, sa taille, sa distribution mais également le caractère homogène ou hétérogène de l'état de précipitation. Grâce à la complémentarité de ces techniques, j'ai pu dresser un portrait de l'état microstructurale de chacune des zones (Figure.1.3) et avoir une première idée de certains phénomènes à l'origine de cette microstructure parfois assez complexe.

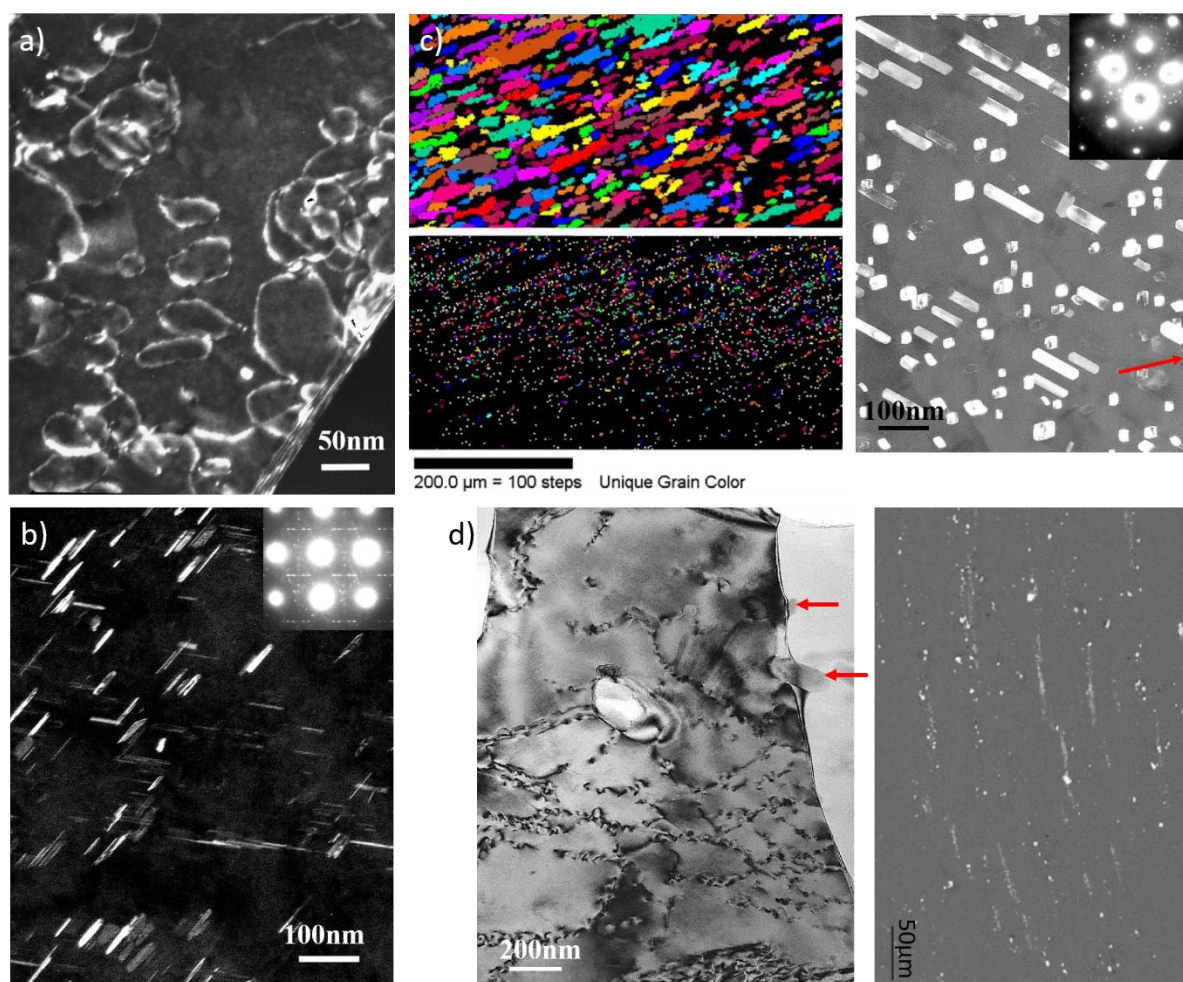


Figure.1.3 Etat de la microstructure dans les différentes zones d'un joint soudé 2024T351 a) Dislocations dans le métal de base, imagées par MET en condition Weak Beam Dark Field. b) Précipitation fine  $S'(S)$  ( $Al_2CuMg$ ) dans la HAZ, image MET champ sombre centré sur la position  $(011)_\alpha$  et cliché SAED en axe de zone  $[001]_\alpha$  en encart. c) Structure granulaire dans la TMAZ, analysée par EBSD (gros grains au-dessus et petits grains en-dessous) et précipitation hétérogène de  $S'(S)$  sur dispersoïdes (flèche rouge). Image MET en champ sombre



*centré sur la position (011)<sub>a</sub> et cliché SAED en axe de zone [001]<sub>a</sub> en encart. d) Ancrage des joints de grain par des dispersoïdes (flèches rouges) dans la SZ (image MET champ clair). Image MEB d'intermétalliques broyés par le passage du pion et formant des queues de comète.*<sup>4,17</sup>

Sachant que pour les alliages à durcissement structural comme la série 2000, les propriétés mécaniques sont très dépendantes de l'état de la précipitation fine, j'ai mené une analyse plus quantitative selon une approche originale, en couplant d'une part la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour cartographier la fraction volumique des précipités à travers le joint soudé et la SAXS et la MET pour remonter à la distribution de leur taille (Figure.1.4).<sup>4,18</sup> Je ne présenterai pas dans ce mémoire la méthodologie suivie qui est détaillée dans différents documents.<sup>4,17</sup> Dans la série des alliages 2000, c'est-à-dire de base Al-Cu, la phase durcissante qui précipite dépend de la concentration en cuivre mais également de la présence d'autres éléments d'alliage.<sup>19</sup> Parmi les alliages que j'ai pu étudier (2198, 2024, 2219) nous pouvons trouver les phases  $\theta$ ,  $\Omega$  et T1 qui sont de type Al<sub>2</sub>Cu, ou S de type Al<sub>2</sub>CuMg. Par la suite je me focaliserai sur l'alliage 2024 dont la précipitation durcissante est la phase S (Al<sub>2</sub>CuMg).<sup>20,21</sup> Dans l'exemple donné ci-dessous pour le joint soudé 2024T351 (murrissement à température ambiante), l'état de précipitation varie beaucoup entre les différentes zones. L'état T351 signifie qu'avant soudage, l'alliage a été remis en solution, trempé puis mûri à température ambiante. Par conséquent, dans le métal de base (BM) la précipitation dominante se compose de zones GPB (Guinier-Preston-Bagaryatskii) qui se trouve être le premier stade de précipitation et qui se présente sous forme de nanodomains enrichis en cuivre et en magnésium. L'évolution est ensuite complexe à travers la HAZ où nous pouvons voir une nette diminution de la population de zones GPB au profit de précipités semi-cohérents de type S'(S) et qui se présentent sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets comme vue en Figure 1.3.b, c. L'épaisseur de ces précipités S'(S) augmente de façon significative dans la TMAZ, là où les propriétés mécaniques deviennent les plus faibles. Puis dans la SZ, les zones GPB redeviennent l'état de précipitation dominant.

J'ai ensuite suivi une approche similaire pour les joints soudés 2024T6, c'est-à-dire avec un alliage qui a été traité thermiquement afin d'atteindre le maximum de dureté (précipités fins S'(S)) avant soudage. Le but était de voir l'effet de l'état initial sur les propriétés finales du joint soudé. Il en résulte une plus grande différence de dureté entre le métal de base et la zone faible, ce qui localise d'avantage la déformation dans la zone faible (TMAZ) lors des tests de traction. De même, j'ai caractérisé des joints soudés 2024T351 traités thermiquement type T6 post-soudage dans le but de savoir si un tel traitement pouvait améliorer les propriétés finales.<sup>4,22</sup> Dans ce cas, j'observe une croissance notable de la taille des précipités S'(S) dans la TMAZ principalement, ce qui accentue d'avantage la diminution de la dureté.

Grâce à l'ensemble des données microstructurales, j'ai pu calculer chacune des contributions au durcissement, à savoir le durcissement lié à l'aluminium pur, à la solution solide (SS) grâce aux éléments d'alliage, à la taille des grains via la loi de Hall-Petch et à la précipitation zones GPB et S'(S). Ceci m'a permis de modéliser l'évolution de la limite élastique à travers le joint soudé et de comparer les résultats aux limites élastiques locales obtenues par des essais de traction effectués sur des micro-éprouvettes prélevées dans chacune des zones constituant le joint soudé (Figure.1.5).<sup>4</sup> J'ai ainsi pu mettre en évidence que les variations les plus importantes sont contrôlées par l'état de précipitation S'(S), qui devient la principale contribution au durcissement entre 5 et 10 mm à partir du centre du joint soudé. La limite élastique la plus faible se situe dans la TMAZ là où nous observons la plus faible contribution des zones GPB et une forte augmentation de la taille des précipités S'(S) qui deviennent donc faiblement durcissant.

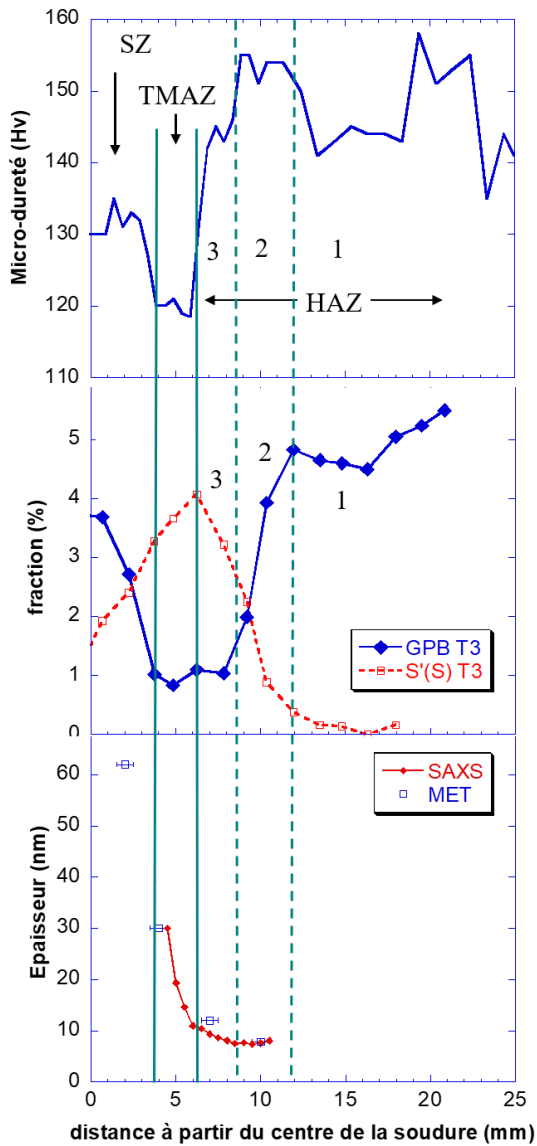


Figure.1.4 Evolution de la microdureté et de l'état de précipitation (fraction volumique des précipités type GPB et S'(S) et de l'épaisseur des précipités S'(S)) à travers un demi joint soudé 2024T351.<sup>17</sup>

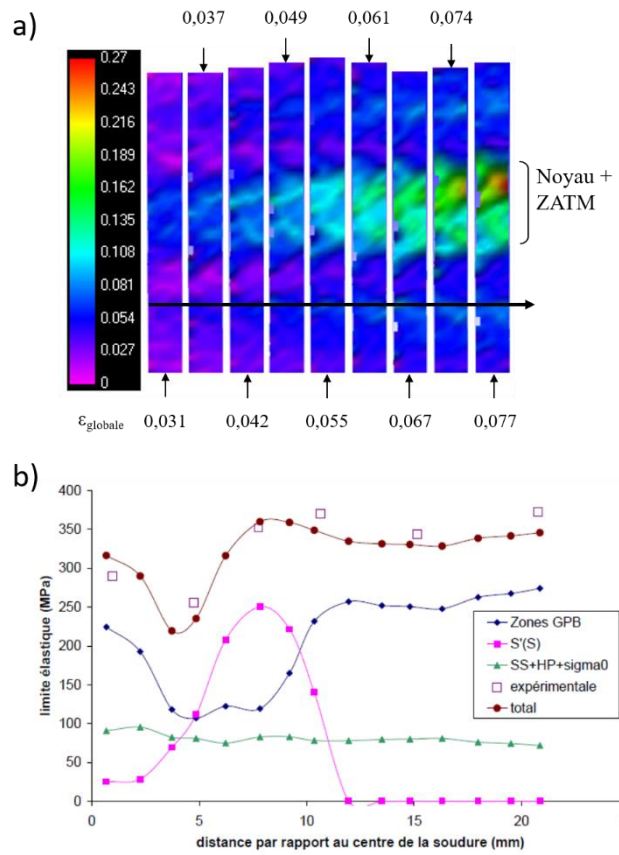


Figure.1.5 a) Cartographie du champ de déformation lors d'un essai de traction sur le joint soudé 2024T351. b) Comparaison de la limite élastique totale modélisée à partir des différentes contributions au durcissement et de la limite élastique locale obtenue par traction de micro-éprouvette. (SS : Solution solide, HP : Hall Petch,  $\sigma_0$  : contribution de l'aluminium, précipités zones GPB et S'(S)). Joint soudé 2024T351.<sup>17</sup>

### 1-2-3 Détermination du couplage déformation – précipitation mis en jeu durant le soudage FSW

Comme nous venons de le voir, le soudage par friction malaxage (FSW) entraîne d'importantes modifications des microstructures du métal de base. Le couplage complexe entre la déformation plastique et les conditions thermiques fait intervenir de nombreuses interactions entre la déformation, la restauration, la recristallisation et la précipitation. Afin de mieux appréhender ces différents mécanismes nous avons utilisé des expériences modèles en nous appuyant sur des essais statiques tels que des traitements isothermes dans un bain de sel sur des échantillons préalablement déformés ou non et des essais en dynamique soit par compression à chaud (machine Geeble) soit par torsion à chaud. Bien que ces essais ne soient pas exactement



équivalents aux cycles thermiques et thermomécaniques qui s'opèrent durant le soudage FSW, ils permettent, couplés à des observations microstructurales et des mesures de dureté, de dresser une cartographie des mécanismes mis en jeu dans les différentes zones des joints soudés étudiés.<sup>23</sup>

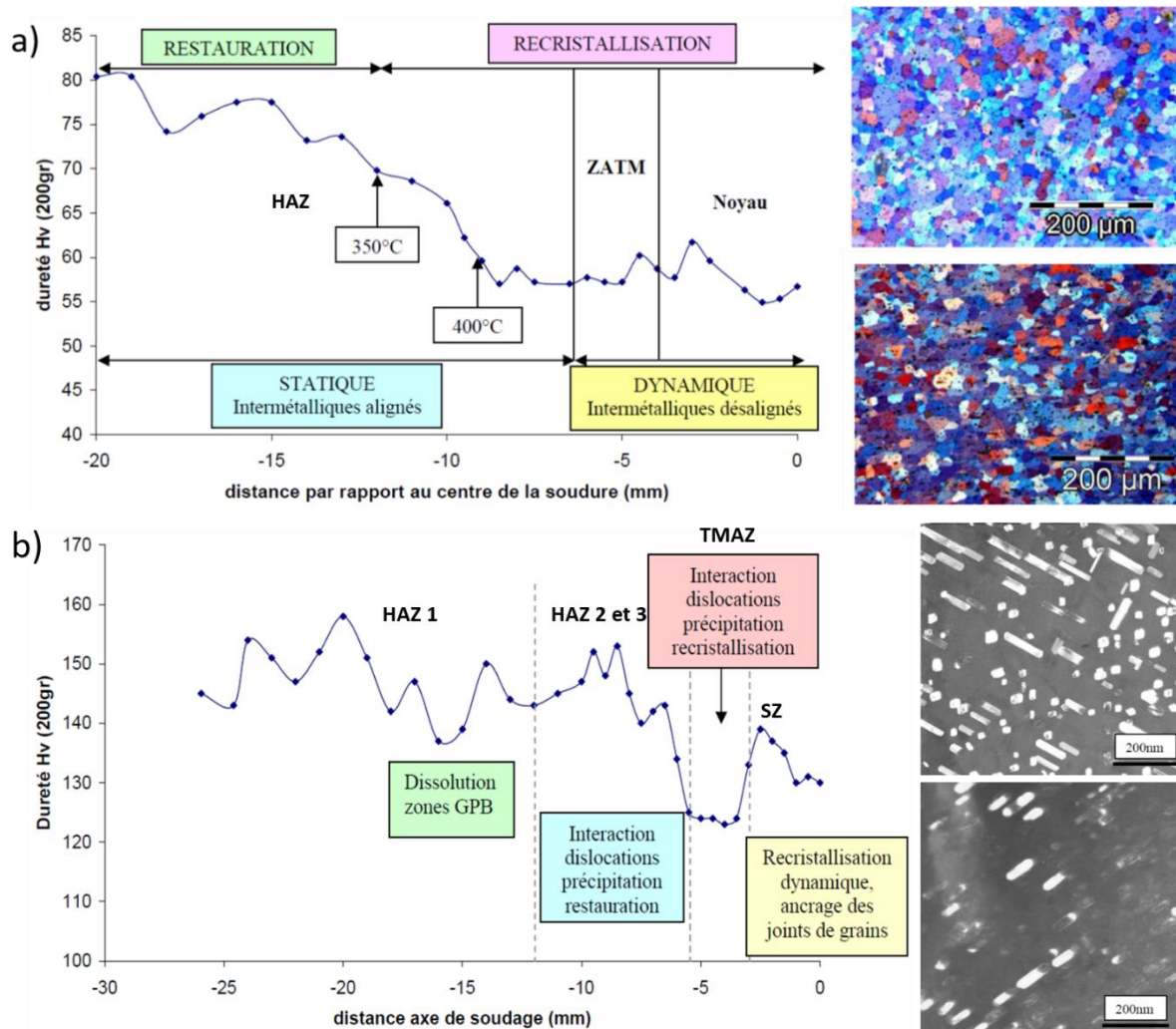


Figure.1.6 a) Cartographie des processus de restauration-recristallisation statiques et dynamiques se produisant dans le joint soudé 5251H14. Images par microscopie optique après attaque anodique de la SZ (ou noyau) du joint soudé 5251H14 (en haut) et d'un échantillon de 5251H14 (Métal de Base) recuit 5s à 450°C en bain de sel. b) Cartographie des interactions entre déformation (dislocations) – précipitation – restauration – recristallisation dans un joint soudé 2024T351. Images MET en champ sombre centré sur la position  $(011)_\alpha$  en axe de zone  $[001]_\alpha$ , des précipités  $S'(S)$  dans la TMAZ du joint soudé 2024T351 (en haut) et d'un échantillon de 2024T351 (Métal de base) déformé de 50% à 350°C par compression à chaud (Gleeble).<sup>17,23</sup>

En parallèle, afin de découpler le comportement plastique et les effets de la précipitation, j'ai étudié un alliage à durcissement par écrouissage, le 5251 (Al-Mg), en faisant l'hypothèse que son comportement plastique à chaud était similaire à celui de l'alliage 2024 (Al-Cu-Mg), alliage à durcissement structural. En comparant les microstructures et les duretés obtenues après des traitements thermiques statiques, à celles du joint soudé de ce même alliage, j'ai pu cartographier la répartition des phénomènes de restauration, de recristallisation statique et

dynamique (Figure.1.6.a). Cela m'a permis par la suite de mieux comprendre le comportement de l'alliage 2024 et notamment de mettre en lumière (Figure.1.6.b) :

- L'évolution de l'état de précipitation dans les zones non déformées avec une faible augmentation de la température. (HAZ 1)
  - L'accélération de la cinétique de précipitation hétérogène par la présence de dislocations dans les zones où la déformation et la température sont faibles. En effet, la cinétique de restauration étant lente, la population de dislocations présente favorise la précipitation hétérogène. (HAZ 2 et 3)
  - Par contre, la précipitation fine S'(S) a tendance à bloquer le mouvement des dislocations, ce qui freine les phénomènes de restauration-recristallisation. (HAZ 2 et 3)
  - Toutefois, avec l'élévation de la température, la précipitation fine S'(S) devient plus grossière et donc moins efficace, les dislocations peuvent de nouveau glisser et les phénomènes de restauration-recristallisation sont de nouveau activés. (TMAZ)
  - Il faut aussi noter l'effet de la précipitation sur l'ancrage des joints de grains recristallisés, ce qui freine la croissance granulaire selon un phénomène d'ancrage Zener. (SZ)
- En conclusion, la microstructure dépend de la cinétique de création et d'annihilation des dislocations ainsi que de la cinétique de germination-croissance des précipités.

#### **1-2-4 Soudage hétérogène par FSDB (Fiction Stir Diffusion Bonding)**

Lors de mon entrée au CNRS en qualité d'ingénieure de recherche en science des matériaux et caractérisation (BAP B), j'ai intégré le laboratoire Groupe de Physique des Matériaux à Rouen et me suis spécialisée en Microscopie Electronique en Transmission. Cette technique est tout à fait adaptée à l'exploration de nanostructures en couplant de l'imagerie à des informations analytiques par spectroscopie EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et structurales via la diffraction électronique.

J'ai pu continuer à travailler sur la thématique du soudage en voie solide dans le cadre d'une collaboration avec M. Girard, B. Huneau et G. Racineux de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique de l'école Centrale de Nantes. Le but de ce projet portait sur le soudage de différents types de métaux et d'alliages entre eux en configuration bord à bord. En effet, de nombreux domaines tels que le transport, l'industrie de l'électronique et l'aérospatial ont un intérêt certain à ce type d'assemblage. La grande difficulté réside dans le fait de trouver des paramètres de soudage qui puissent être adaptés aux deux types d'alliages à assembler, mais également de déterminer quel alliage sera placé en advancing side, sachant qu'ils peuvent présenter des propriétés très différentes tant du point de vue chimique, mécanique que thermique. Ces paramètres sont entièrement dépendants du couple d'alliages qu'il faut assembler. Deux cas de figures peuvent être envisagés. Soit les propriétés sont assez proches, comme pour deux alliages d'aluminium auquel cas le pion est placé à l'interface des deux tôles, ce qui conduit à un étroit mélange des deux alliages. Dans la littérature des études montrent des joints sans défaut et avec de bonnes propriétés mécaniques.<sup>24-27</sup> Soit les propriétés des deux alliages sont très différentes, auquel cas l'assemblage devient plus complexe comme pour les couples aluminium/acier<sup>28-30</sup> ou aluminium/cuivre<sup>26,31,32</sup>. Le couple aluminium/cuivre peut être très intéressant lorsque de bonnes propriétés de conduction thermique ou électrique, ou encore une résistance à la corrosion sont recherchées. Cependant, à cause d'une grande conductivité thermique, le cuivre est souvent difficile à souder par voie conventionnelle et pour les mêmes raisons, le soudage du couple aluminium/cuivre par FSW conduit souvent à des joints présentant des fractures, des cavités ou à la formation d'une épaisse couche d'intermétalliques fragilisants (IMCs). Afin de contourner ces difficultés, nous avons entièrement positionné le pion fileté dans la plaque d'aluminium qui est placée en retreating side et la jonction se fait par

un effet d'interdiffusion entre les deux métaux grâce à l'apport thermique par friction, sans qu'il y ait mélange entre les deux. Ce procédé est appelé Friction Stir Diffusion Bonding (FSDB) (Figure.1.7).<sup>33,34</sup>

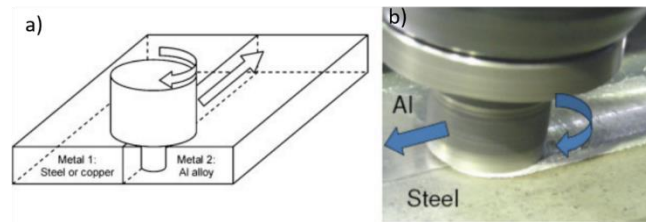


Figure.1.7 a) Schéma représentant le procédé FSDB b) Photo prise durant l'assemblage d'une plaque d'aluminium et d'une plaque d'acier par FSDB.<sup>33</sup>

Dans le cas du soudage d'une plaque d'aluminium (1050-H16) avec une plaque de cuivre (Cu-b1), nous avons obtenu une jonction des deux plaques avec la formation d'une fine couche d'intermétalliques (IMCs) d'environ 200nm d'épaisseur (Figure.1.8.a). Le diagramme de phase Al-Cu (Figure.1.8.b) est assez complexe car il comporte comportant de nombreuses phases répertoriées dans la littérature. Dans le but de déterminer précisément la nanostructuration de cette couche intermédiaire, j'ai couplé l'imagerie TEM et la diffraction électronique (SAED) à des analyses par spectroscopie EDS (Figure.1.8). Ainsi, j'ai pu établir que cette fine couche d'IMCs était en réalité composée de deux sous-couches (Figure.1.8.a) dont l'une située du côté aluminium a une composition proche de 64at% Al – 36at% Cu, tandis que la seconde située du côté du cuivre donne une composition proche de  $\approx$  61-70at% Cu – 30-39at% Al (Figure.1.8.c). L'indexation de clichés de diffraction électronique en axe de zone a permis de déterminer que la sous-couche située côté aluminium était composée de grains de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta$ ) tandis que du côté cuivre c'est la phase  $\text{Al}_4(\text{Al,Cu})_1\text{Cu}_8$  ( $\gamma$ ) qui se forme (Figure.1.8.d et e). Ce type de soudure a donné de bons résultats en traction en atteignant 82MPa en résistance à la rupture (UTS), c'est-à-dire 60% de celle obtenue pour la plaque d'aluminium. La rupture se produit soit au niveau de l'interface entre les deux plaques, soit du côté de l'aluminium.

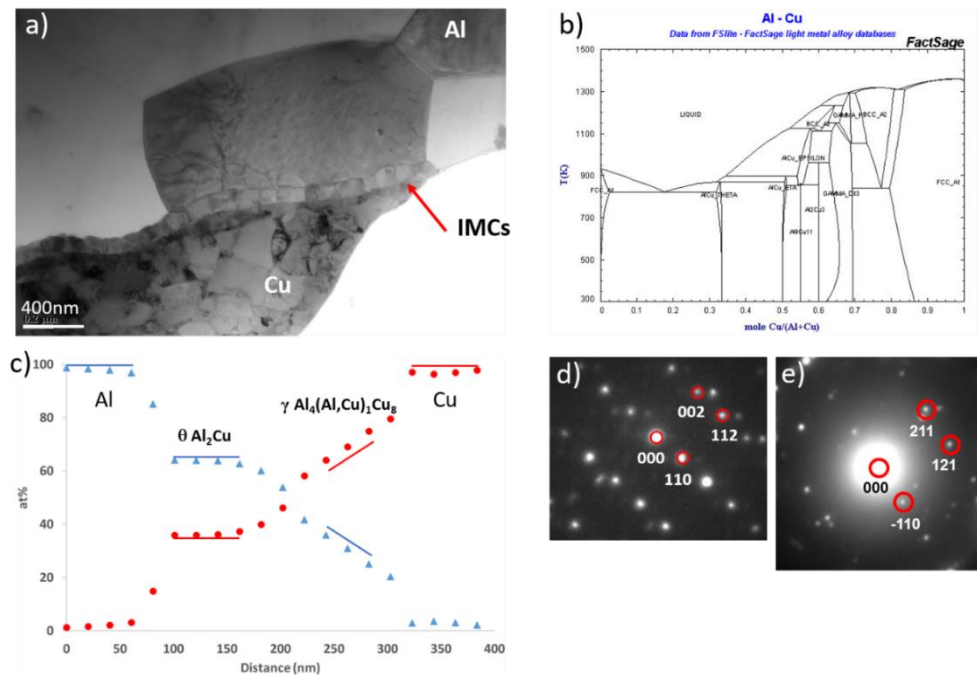


Figure.1.8 a) Image MET champ clair de l'interface soudée entre une plaque d'aluminium et une plaque de cuivre. b) Diagramme de phase Al-Cu obtenu avec le logiciel FactSage. c) Profil de l'évolution de la composition chimique à travers le joint soudé entre une plaque d'aluminium

*et une plaque de cuivre, obtenu par pointé STEM-EDS. d-e) Clichés de diffraction en aire sélectionnée (SAED) d) d'un grain contenu dans la couche IMCs (intermétalliques) du côté de l'aluminium et indexé avec la phase  $Al_2Cu$  ( $\theta$ ) selon l'axe de zone  $[1\bar{1}0]$  et e) d'un grain contenu dans la couche IMCs (intermétalliques) du côté du cuivre et indexé avec la phase  $Al_4(Al,Cu)_1Cu_8$  ( $\gamma$ ) selon l'axe de zone  $[11\bar{3}]$ .*

## **1-3 Etude des défauts dans les métaux et alliages pour le nucléaire**

### **1-3-1 Introduction**

Comme nous avons pu le voir précédemment, les défauts d'empilement et plus particulièrement les populations de dislocations jouent un rôle non négligeable sur les propriétés mécaniques des métaux et des alliages. Dans le domaine des matériaux pour le nucléaire, il apparaît que les défauts tels que les dislocations, les joints de grain ou les cavités/bulles sont des éléments clés à étudier pour mieux appréhender leur temps de vie sous conditions extrêmes. La microscopie électronique en transmission est un outil tout à fait adapté à la visualisation et caractérisation de ce genre de défauts, en particulier les dislocations pour lesquelles il est possible de définir leur type (vecteur de Burgers) en suivant des règles d'extinctions bien précises. Durant mon poste au GPM à Rouen j'ai pu travailler sur cette thématique avec l'équipe « Matériaux du Nucléaire » sur des aciers utilisés dans des réacteurs soumis à une irradiation neutronique. Aujourd'hui je poursuis ces travaux avec l'équipe DEFIR au CEMHTI à Orléans sur le tungstène, matériau choisi pour recouvrir le divertor des réacteurs de fusion de type ITER.

### **1-3-2 Etude des dislocations induites par irradiation**

Durant la thèse d'A. Etienne, qui s'est déroulée dans le cadre du laboratoire commun EDF-CNRS EM<sup>2</sup>VM, nous nous sommes intéressés aux aciers 304 recuit et 316 écroui (Fe-Cr-Ni) qui sont utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée. Ces aciers subissent une irradiation neutronique en température entre 280 et 380°C. Ces conditions conduisent à une perte de résistance à la corrosion et une augmentation de la limite élastique dues à l'accumulation de défauts tels que des boucles de dislocation de Franck fautées, qui bloquent le mouvement des dislocations et donc la déformation du matériau. Il en résulte un durcissement et une augmentation de la sensibilité à la corrosion, ce qui peut conduire à la fracture du matériau.<sup>35</sup> De nombreux modèles prédictifs, comme le modèle multi-échelle (MSM Multi-Scale Modelling), ont été développés et nécessitent une validation expérimentale.<sup>36,37</sup> Cependant, l'irradiation sous neutrons rend les échantillons radioactifs, ce qui complexifie les procédures de sécurité pour leur caractérisation et limite le nombre d'expériences. Pour ces raisons, l'irradiation par ions est utilisée couramment comme expérience modèle, ce qui permet de produire des cascades de déplacements tout en contrôlant les paramètres (température, dose, temps...) sans induire de radioactivité.<sup>38-40</sup> Même si ces expériences modèles ne sont pas exactement équivalentes à une irradiation sous neutrons, notamment parce que les paramètres de cascade ne sont pas les mêmes, elles permettent toutefois d'appréhender les effets de l'irradiation sur les matériaux et d'en comprendre les phénomènes résultants tel que le gonflement, la fatigue ou les ségrégations chimiques.<sup>41-43</sup>

Dans l'étude effectuée sur les aciers 304 et 316, les échantillons sous forme de lames minces ont été irradiés aux ions  $Fe^+$  à 350°C à différentes doses in situ dans un MET (plateforme JANNuS – CSNSM – Orsay et Madrid).<sup>44</sup> Par la suite, l'évolution de la population de dislocations a été caractérisée par Microscopie Electronique en Transmission (MET) afin de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement dus à l'irradiation. En effet, cette

technique sensible à la distorsion des mailles cristallines, permet non seulement de visualiser les défauts structuraux tel que les dislocations, de mesurer leur taille et leur densité, mais elle permet également de remonter à leur vecteur de Burgers afin d'identifier les familles présentes. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des conditions d'orientation bien spécifiques en lien avec la structure du matériau mais aussi la nature des dislocations.<sup>45</sup> En combinant différentes conditions d'extinction en mode imagerie faisceau faible, soit en champ clair, soit en champ sombre, j'ai pu « allumer » ou « éteindre » certaines familles et ainsi remonter à leur vecteur de Burgers. Dans les aciers, les défauts d'irradiation sont souvent des boucles de dislocation de Franck fautées situées dans les plans  $\{111\}$  dont le vecteur de Burgers est de type  $a_0/3 \langle 111 \rangle$ .<sup>45-47</sup> En suivant l'évolution de ces boucles en fonction de la dose, il a été possible de mettre en évidence une augmentation de leur diamètre moyen et densité jusqu'à une dose de 1.25dpa avant d'atteindre la saturation (Figure.1.9).<sup>44</sup> En comparant ces résultats avec la littérature, nous avons pu montrer que l'irradiation par ions reproduisait bien l'évolution des boucles et donc pouvait apporter des données expérimentales intéressantes pour alimenter les modèles prédictifs développés.<sup>45,48,49</sup>

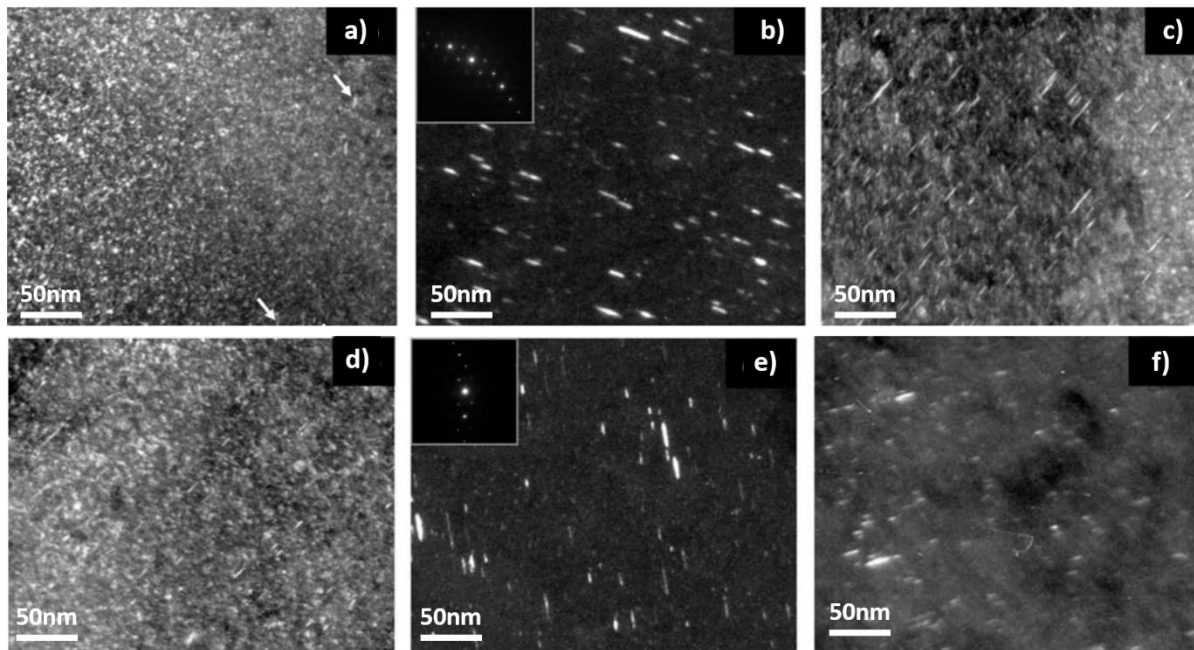


Figure.1.9 Images MET en mode faisceau faible champ sombre (WBDF) des boucles de Franck fautées dans l'échantillon SA 304 SS irradié à 350°C a) 1dpa b) 1.25dpa c) 5dpa et dans l'échantillon CW 316 SS irradié à 350°C d) 1dpa e) 1.25dpa f) 5dpa.<sup>44</sup>

### 1-3-3 Ségrégations chimiques

L'irradiation peut également conduire à des processus de ségrégation / précipitation / appauvrissement en éléments d'alliages au niveau des joints de grains et des boucles de dislocations produites par irradiation. Ces variations localisées de compositions chimiques peuvent modifier certaines propriétés du matériau comme par exemple induire un durcissement par la présence de précipités ou une diminution de la résistance à la corrosion dans le cas d'appauvrissements des joints de grains en chrome dans les aciers Fe-Cr. Les aciers ferritiques / martensitiques riches en chrome sont candidats comme matériaux de structure pour les réacteurs Gen-IV ou les futurs réacteurs de fusion.<sup>50,51</sup> C'est pourquoi des alliages modèles Fe-Cr sont très étudiés afin de mettre en évidence les phénomènes précédemment cités et mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.<sup>52-55</sup> Dans le cadre d'une collaboration avec E. Meslin (CEA Gif-sur-Yvette), des alliages modèles Fe-Cr avec différentes teneurs en Cr ont été



caractérisés afin de mettre en évidence les enrichissements locaux en chrome au niveau des boucles de dislocations produites par irradiation. Pour cela nous avons utilisé une approche complémentaire entre l'imagerie STEM-LAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – Low Angle Annular Dark Field) couplée à de l'analyse EDS et des mesures par sonde atomique tomographique (APT), technique parfaitement adaptée à la détection de nano-objets et donnant des informations chimiques en 3D.<sup>56</sup> Le STEM-LAADF peut s'apparenter au STEM-ADF, c'est-à-dire que les électrons collectés par le détecteur ont diffracté à petit angle c'est-à-dire compris entre 20 et 60mrad. Les images ainsi obtenues montrent un contraste de diffraction, ce qui permet de visualiser les défauts comme les boucles de dislocations. Nous avons ainsi mis en évidence un enrichissement systématique en Cr aux abords des boucles de dislocation avec une teneur pouvant varier entre 23 et 35 at%, résultats en accord avec les 22at% de Cr trouvés par APT (Figure1.10). En effet, de par leur nature les dislocations induisent une distorsion locale des mailles de la matrice, permettant ainsi à des atomes d'éléments d'alliage de taille différente de celle du Fer (l'atome de Cr est légèrement plus grand que le Fe), de ségréger et de former des enrichissements locaux. Il peut en découler la formation de précipités riches en Cr qui peuvent modifier les propriétés du matériau.

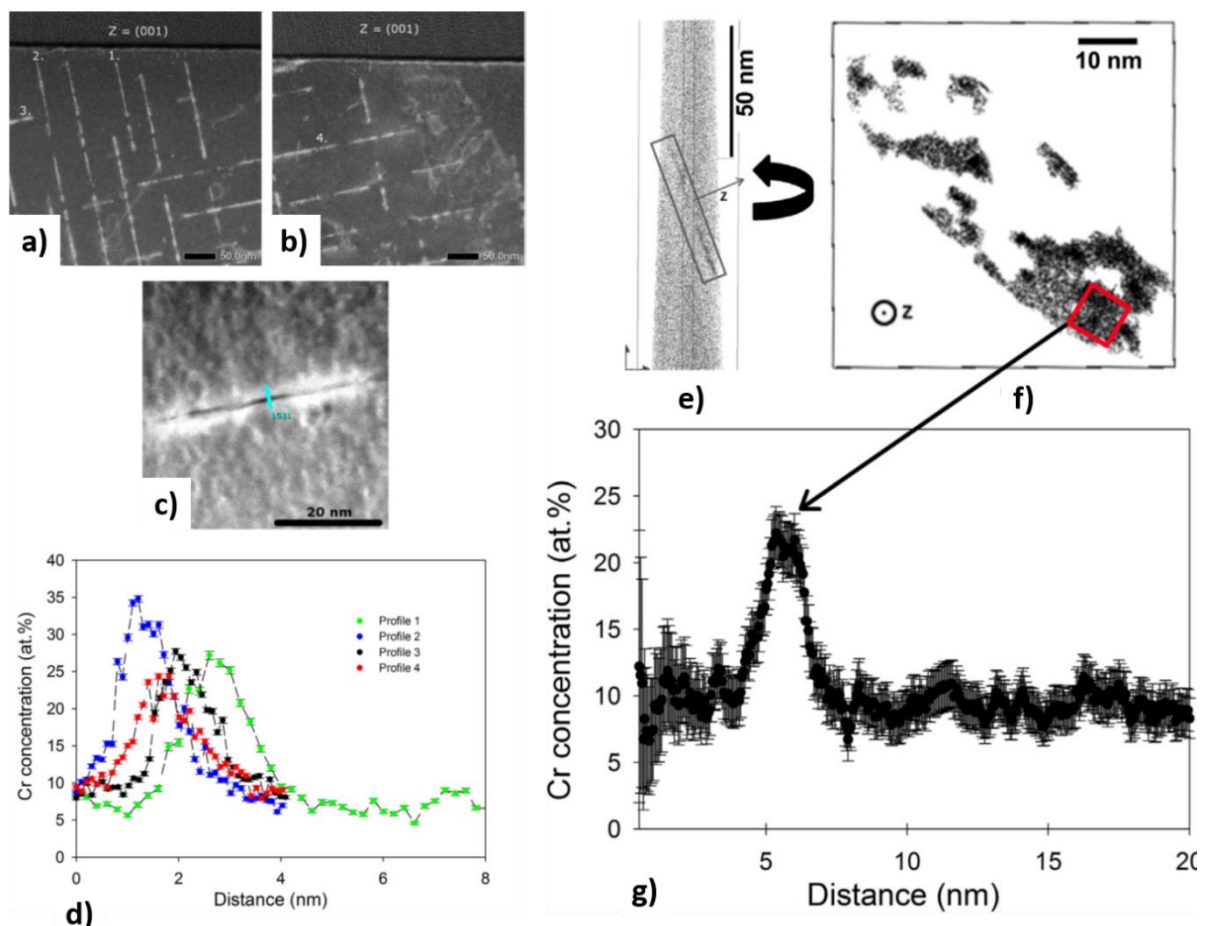


Figure.1.10 Fe11Cr, irradié aux ions Fe+ à 45 dpa, avec 58 ppm He/dpa. a et b) Images STEM-LAADF de boucles de dislocations de type  $a\langle 100 \rangle$ , grain orienté selon l'axe de zone [001]. c et d) Localisation du profil EDS transverse à la boucle de dislocation n°3 (ligne bleue). Profil de concentration en Cr à travers différentes boucles de dislocation. Etude par sonde atomique tomographique (APT) du même échantillon. e) Reconstruction 3-D de la position des atomes de Cr dans l'échantillon. La boucle de dislocation se trouve dans le rectangle. f) Région enrichie en Cr dans le plan d'habitat de la boucle de dislocation. g) Profil en Cr obtenu dans le rectangle indiqué sur l'image e).<sup>56</sup>

### 1-3-4 Etude des défauts lacunaires

Les dislocations ne sont pas les seuls défauts induits lors de l'irradiation, les cavités et bulles sont également des éléments dont il faut tenir compte car ils peuvent entre autres conduire aux phénomènes de pulvérisation et de gonflement. Dans le cadre du projet EUROFUSION (équipe DEFIR-CEMHTI), nous avons étudié la formation et le devenir des défauts lacunaires dans le tungstène, candidat qui a été choisi pour recouvrir certaines parois en contact avec le plasma créé dans un réacteur de fusion nucléaire de type TOKAMAK (projet ITER).<sup>57</sup> En effet, grâce à sa haute température de fusion, sa haute conductivité thermique et son faible rendement de pulvérisation, le tungstène semble adapté pour résister aux conditions extrêmes qui règnent dans les futurs réacteurs de fusion. Le matériau est soumis à une irradiation neutronique sous des hauts flux d'Hélium et d'Hydrogène avec une température pouvant atteindre 1780K. Ces conditions peuvent alors conduire à la formation de bulles ; mais également engendrer des défauts structuraux comme des boucles de dislocation et des défauts lacunaires. La MET est une technique tout à fait adaptée à l'étude et la caractérisation (taille et densité) de ces défauts pour une taille  $\geq 1$ nm tandis que pour des défauts lacunaires de taille plus petite, de la monolacune à des amas de 30 lacunes, c'est la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) que nous avons utilisé.<sup>58-61</sup> Afin de reproduire l'environnement auquel est soumis le matériau, des expériences modèles ont été conduites à l'aide de lames minces de différentes puretés qui ont été irradiées par des ions  $W^+$  de manière in situ dans un MET sur la plateforme JANNuS – Orsay, sous différentes températures et fluences. Ces échantillons ont été observés par MET après irradiation puis après des traitements thermiques ex situ successifs afin de caractériser l'évolution de ces défauts (Figure.1.11) ainsi que l'effet de la pureté du matériau.<sup>57</sup> Ces résultats ont ensuite pu être utilisés pour calibrer les modèles prédictifs en cours de développement.

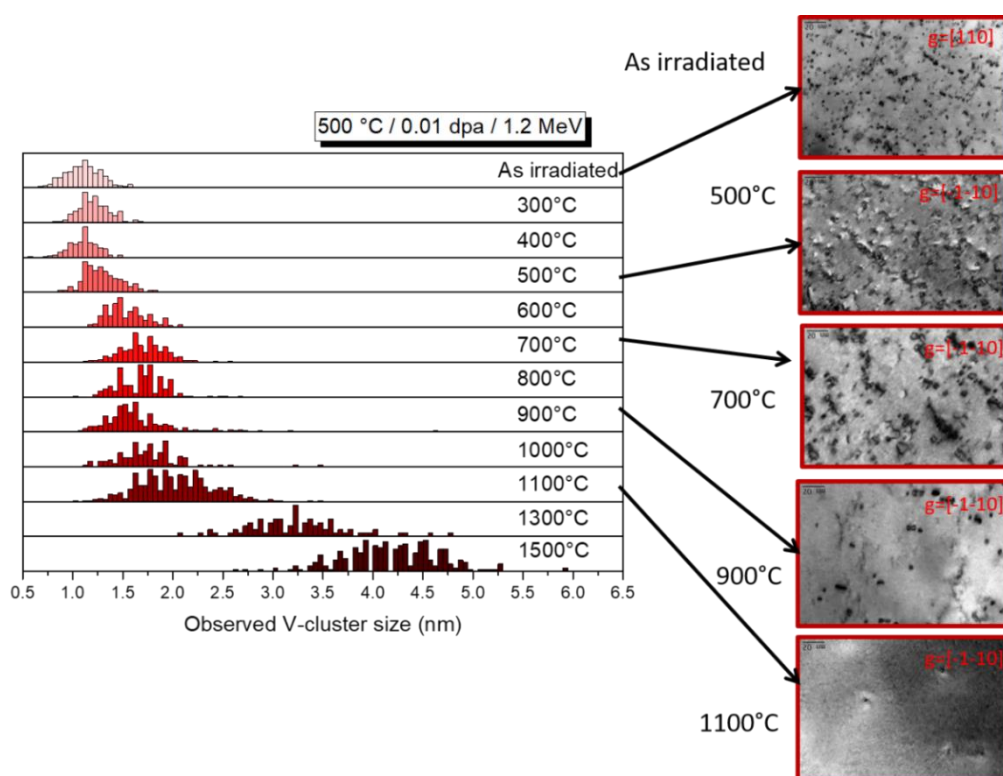


Figure.1.11 Evolution de la taille de la population des cavités en fonction de la température de recuit ex situ, d'une lame mince d'un échantillon de W irradié in situ dans un MET (plateforme JANNuS) aux ions  $W^+$  (0.01dpa / 1.2MeV) à 500°C. Images MET en mode faisceau faible champ clair (WBBF) des boucles de dislocations après irradiation et recuits ex situ d'une heure à 500 – 700 – 900 – 1100°C.

## **1-4 Evolution microstructurale de transistors soumis à un stress électromagnétique**

### **1-4-1 Introduction**

Nous avons vu qu'à partir d'un alliage homogène, les conditions de température et de déformation pouvaient conduire à la formation de clusters ou de nanoprecipités via la ségrégation d'éléments d'alliages. Ces structures, bien que nanométriques, jouent un rôle important sur les propriétés de ces matériaux et particulièrement sur les propriétés mécaniques. Qu'en est-il dans le cas de structures composites micrométriques composées d'une multitude de domaines nanométriques de compositions très différentes ? Ces architectures parfois très complexes conduisent à une multiplication des interfaces et donc à une exposition potentiellement importante aux phénomènes d'interdiffusions. C'est le cas des matériaux en multicouches<sup>62-67</sup> ou pour la microélectronique.<sup>68-71</sup> Dans ces cas une étude à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission prend tout son sens, en couplant différents modes d'imageries (TEM, STEM-HAADF, STEM-LAADF) et de spectroscopies (EDS, EELS, EFTEM).

HAADF : High Angle Annular Dark Field

EFTEM: Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

### **1-4-2 Etude de la défaillance dans le domaine de la microélectronique**

Durant mon poste au GPM – Rouen j'ai travaillé avec l'équipe ERDEFI sur les problématiques de défaillance et de fiabilité de composants électroniques embarqués, type transistor de puissance. Pour cela, les composants sont testés sur des bancs de vieillissement en conditions opératoires et couplés à des mesures électriques ; la zone défaillante est alors localisée par Photon Emission Microscopy (PEM) avant d'être prélevée par FIB sous forme de lame mince. L'analyse microstructurale est l'un des points clés dans la compréhension des mécanismes et des éléments à l'origine des défaillances rencontrées. La première difficulté réside dans le fait que la composition et l'organisation initiale de ces structures sont souvent peu connues car les fabricants divulguent peu d'informations. La caractérisation de la structure initiale est pourtant incontournable si l'on veut comprendre les modifications qui sont à l'origine des défaillances. Cette structure multi-échelle se compose d'un agencement d'éléments à l'échelle micrométrique (Figure.1.12.a), eux même composés de multiples couches et zones allant de quelques dizaines de nanomètres au nanomètre (Figure.1.12.b). Se succèdent également des zones amorphes et cristallines, composées d'éléments très lourds (Au, Pt, etc), de métaux de transitions (Ni, Ti) et d'éléments légers (O, N, ...), parfois en tant qu'élément principal ou alors en faible quantité (quelques atomes %), voire sous forme de « pollution » (Figure.1.12 et 14). Il est alors nécessaire de faire une étude préalable minutieuse et pour cela j'ai couplé différents modes d'imagerie, en contraste de diffraction (MET), en contraste chimique (STEM-HAADF : Z-contraste) ou bien les deux (STEM-LAADF). A cela s'ajoutent différents types de spectroscopies et de cartographies (EDS, EELS et EFTEM) en fonction des éléments d'intérêt. En comparant alors les microstructures avant et après défaillance, nous avons pu localiser les modifications qui ont eu lieu afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu.



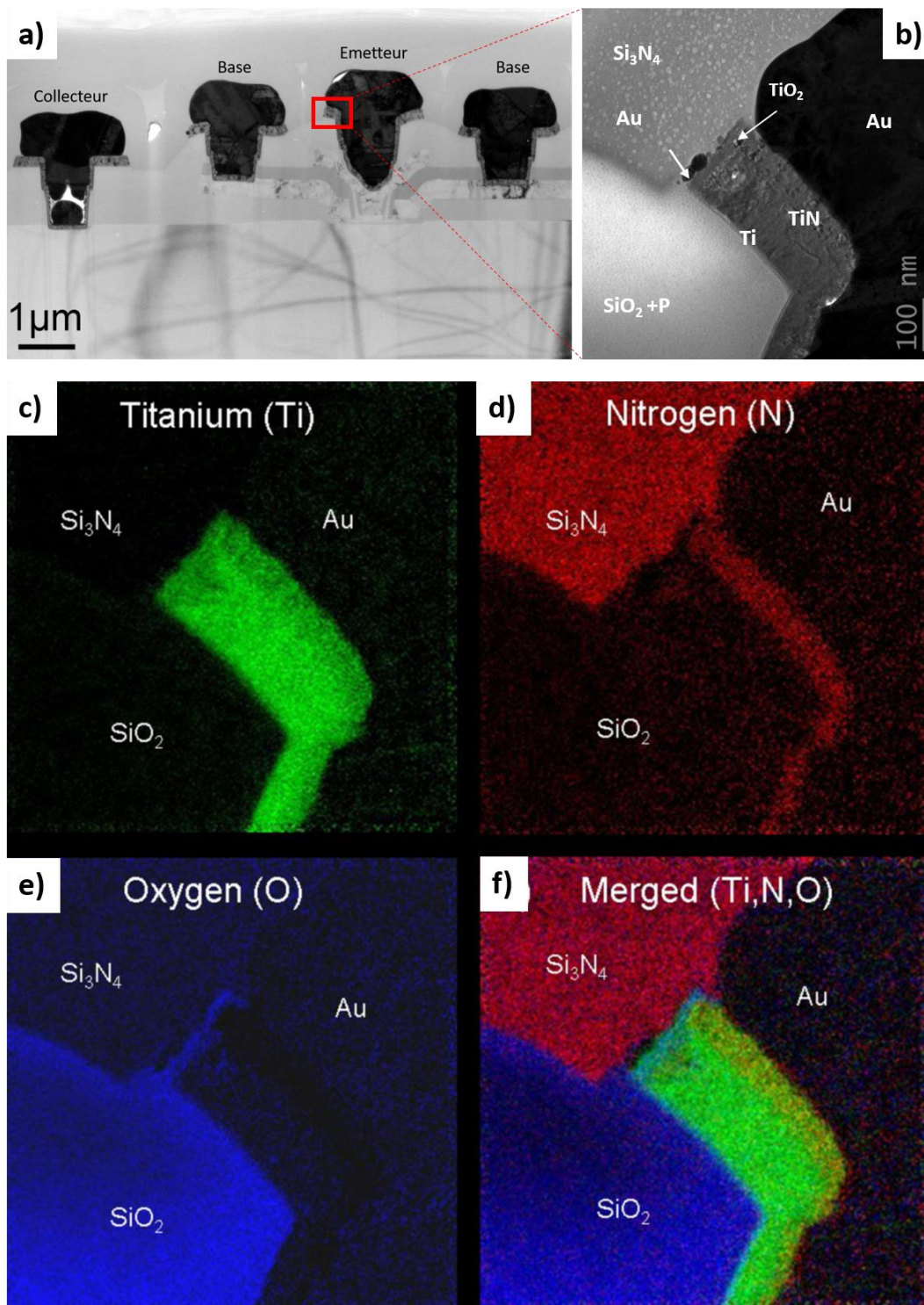


Figure.1.12 Transistor TBH SiGe (transistor bipolaire à hétérojonction) avant stress. a et b) Image en mode TEM de l'organisation du transistor et zoom sur la partie émetteur. c-f) Images élémentaires en mode EFTEM du Ti (vert), N (rouge), O (bleu) et superposition associée.<sup>69</sup>

Lors de l'étude de la dégradation des contacts Au-Ti dans des transistors TBH SiGe (Transistor Bipolaire à Hétérojonction) soumis à un stress électromagnétique sous champ, nous avons mis en évidence que des défauts d'interface initialement présents jouaient un rôle déterminant dans l'accélération de la dégradation des structures lors des stress imposés.<sup>68,69</sup> Tout d'abord, la rupture de la couche protectrice de TiN combinée à une augmentation locale de la température et de fortes densités de courant au niveau des coins, entraînent une migration de l'or le long de

l'interface, ce qui augmente la résistivité (Figure.1.13).<sup>72</sup> D'autre part, la présence de fluor introduit lors de la fabrication (déposition, attaque, etc) réagit avec la couche de Ti qui se dégrade et provoque également une augmentation de la résistivité du film.<sup>73</sup>

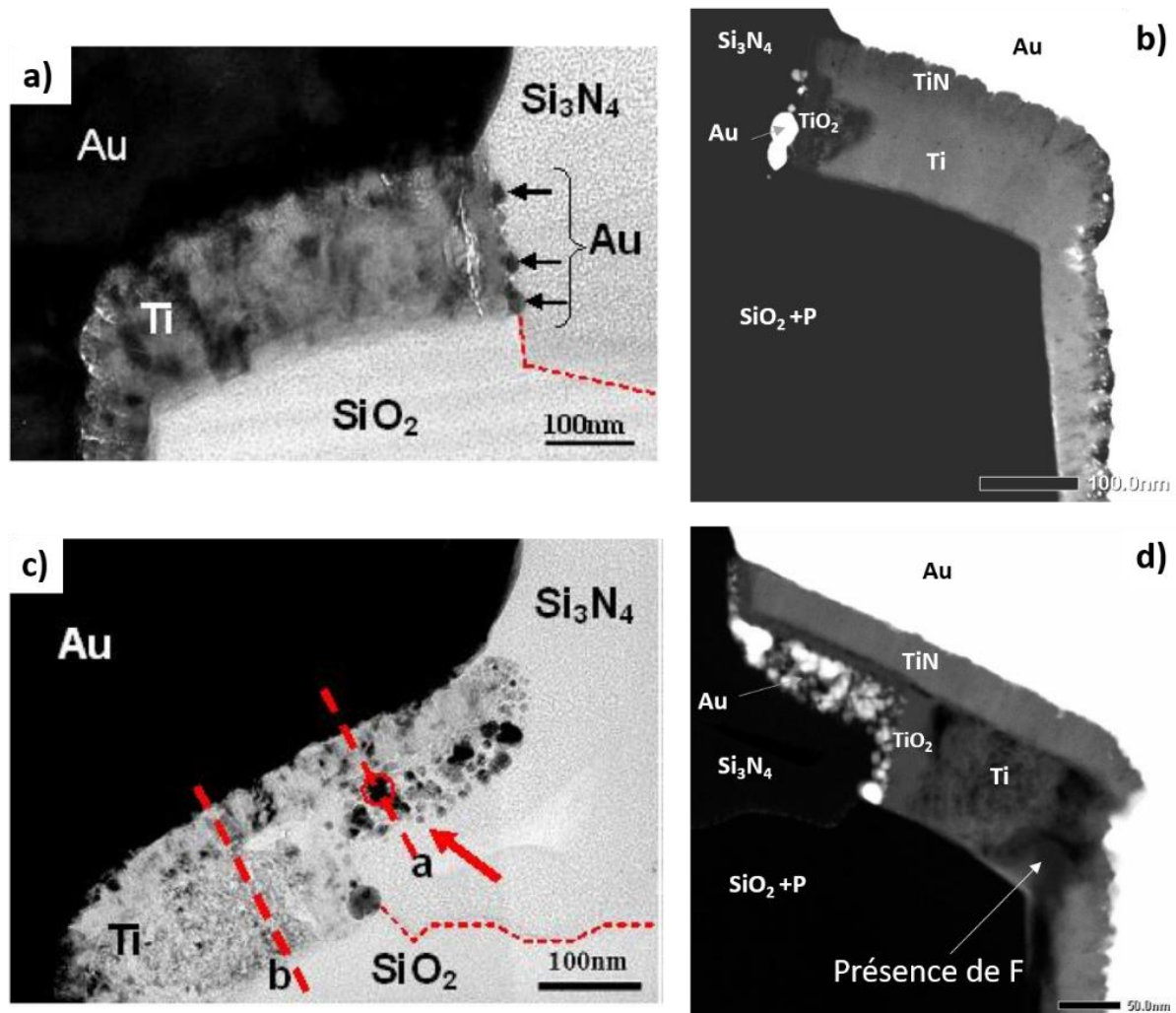


Figure.1.13 Emetteur d'un TBH SiGe (transistor bipolaire à hétérojonction). a) et b) Images en mode TEM et en mode STEM-HAADF (Z-contraste) avant stress électromagnétique. c et d) Images en mode TEM et en mode STEM-HAADF (Z-contraste) après 30min de stress sous champ électromagnétique.<sup>69</sup>

Dans le cas du projet AUDACE qui portait sur l'étude des transistors AlGaIn/GaN, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une très fine couche (1-2nm) d'oxyde de nickel entre la couche Ni et AlGaIn (Figure.1.14.a et b). Ce film sert en fait de barrière pour empêcher la diffusion du nickel dans l'AlGaIn comme on peut le voir sur les Figures.1.14.c et d.<sup>74</sup> Durant le vieillissement sous RF-pulsé, la température augmente, particulièrement au niveau des coins, ce qui provoque une dégradation du contact Schottky en modifiant la couche de nickel et en favorisant la diffusion de l'or. En effet, la couche de nickel présente un faciès qui devient très irrégulier avec localement parfois une disparition complète. Ce phénomène conduit à une évolution de la nature du contact qui passe d'un type Ni/NiOx/AlGaIn à un contact Au/NiOx/AlGaIn (Figure.1.14.a, e, f). Des mesures électriques ont montré une augmentation de la tension de pincement  $V_p$  causée par l'interdiffusion de l'or et du nickel au niveau de la jonction Schottky, ce qui aura un effet sur la tension de drain et sur la puissance de sortie de l'amplificateur.



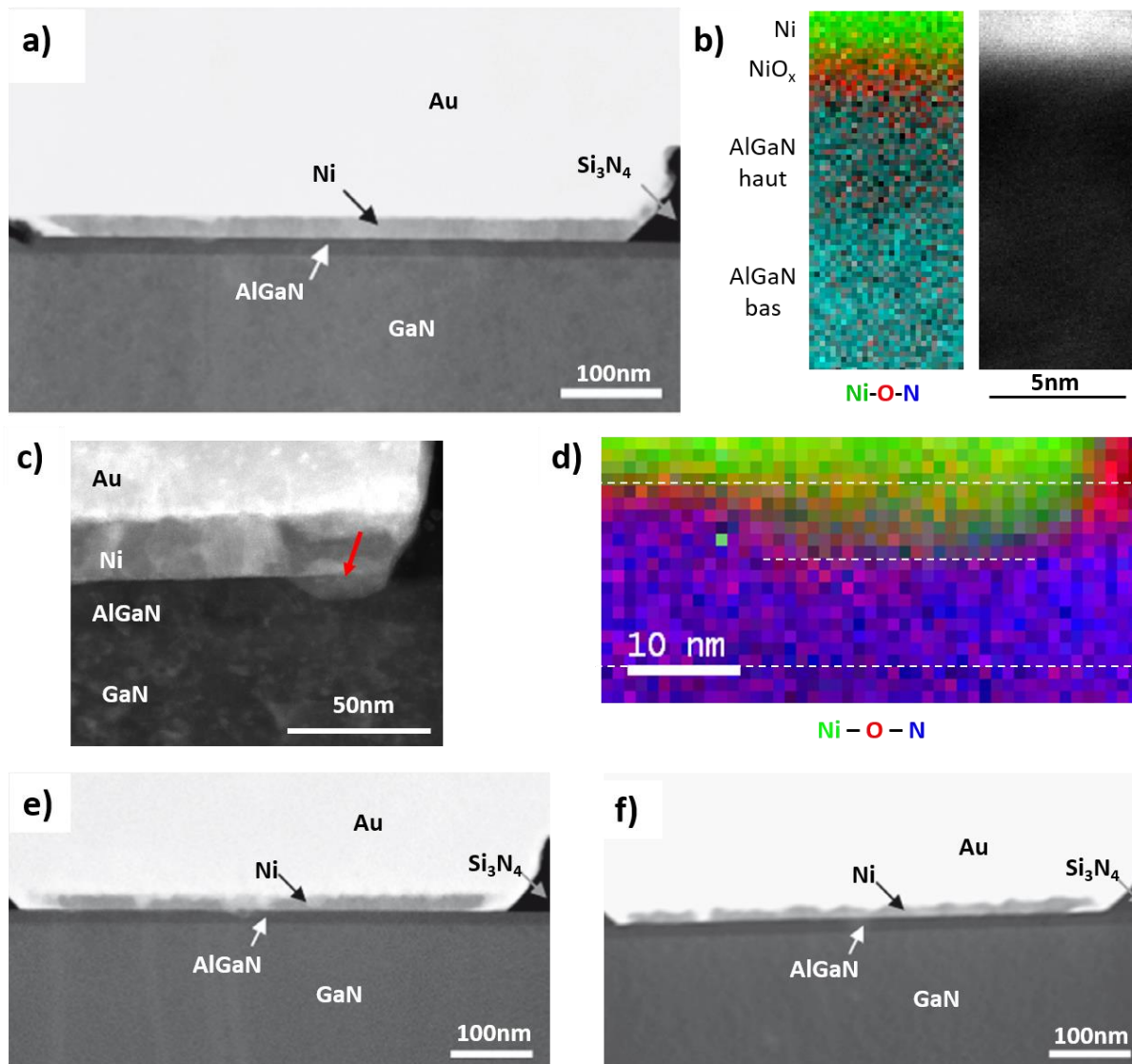


Figure.1.14 a) Contact Schottky d'un transistor AlGaN/GaN de type HEMT (High Electron Mobility Transistor). Images en mode STEM-HAADF (Z-contraste). b) Cartographie par spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) de l'interface Ni / AlGaN et mise en évidence d'une couche nanométrique NiOx. c et d) Image en STEM-LAADF et cartographie élémentaire par EELS des éléments Ni (vert), O (rouge) et N (bleu) au niveau de l'interface Ni / AlGaN présentant un défaut avec diffusion de nickel suite à l'altération de la nanocouche de NiOx. e) et f) Evolution de la morphologie du contact Schottky après différents temps de test sur banc de vieillissement RF-pulsé (jusqu'à 4000h).<sup>71</sup>

## 1-5 Conclusion

En conclusion, ce chapitre illustre l'importance de la caractérisation fine des évolutions de la micro/nanostructure d'alliages en lien avec leurs conditions d'élaboration, d'assemblage et d'utilisation afin d'appréhender la modification des propriétés de ces matériaux. Pour cela, il est parfois nécessaire de passer par des matériaux modèles et/ou des simulations simplifiées des sollicitations auxquelles ils sont soumis pour précisément d'écrire les mécanismes à l'origine des évolutions micro/nanostructurales. La microscopie électronique en transmission, en lien avec d'autres techniques comme la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS), la sonde atomique tomographique (APT) ou bien encore la spectroscopie d'annihilation des positons (PAS), joue un rôle déterminant dans le domaine de la caractérisation de ces structures. C'est

en effet une technique très versatile qui permet d'allier différents modes d'imagerie à de la diffraction électronique ou bien encore à différents types de spectroscopies. Je peux donc ainsi coupler des informations sur l'organisation du matériau, à des données structurales et de composition chimique.

Bien que la plupart des sujets présentés dans ce chapitre ne font plus parties de mon quotidien, cette approche basée sur une caractérisation multi-échelle grâce à l'utilisation de techniques complémentaires et complétée par des études modèles pour aider à une meilleure compréhension des cas réels, m'a non seulement permis d'enrichir mes connaissances et mes compétences mais également de modeler ma façon d'appréhender la recherche.

## 1-6 Sélection de publications

Ci-dessous sont proposées quelques publications sélectionnées pour illustrer ce chapitre. Les publications indiquées en bleu sont fournies en annexe.

**Genevois, C.; Deschamps, A.; Denquin, A.; Doisneau-cottignies, B.** Quantitative Investigation of Precipitation and Mechanical Behaviour for AA2024 Friction Stir Welds. *Acta Materialia* **2005**, *53* (8), 2447–2458.

**Deschamps, A.; Genevois, C.; Nicolas, M.; Perrard, F.; Bley, F.** Study of Precipitation Kinetics: Towards Non-Isothermal and Coupled Phenomena. *Philosophical Magazine* **2005**, *85* (26–27), 3091–3112.

**Genevois, C.; Deschamps, A.; Vacher, P.** Comparative Study on Local and Global Mechanical Properties of 2024 T351, 2024 T6 and 5251 O Friction Stir Welds. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *415* (1), 162–170.

**Genevois, C.; Fabrègue, D.; Deschamps, A.; Poole, W. J.** On the Coupling between Precipitation and Plastic Deformation in Relation with Friction Stir Welding of AA2024 T3 Aluminium Alloy. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *441* (1), 39–48.

**Girard, M.; Huneau, B.; Genevois, C.; Sauvage, X.; Racineux, G.** Friction Stir Diffusion Bonding of Dissimilar Metals. *Science and Technology of Welding and Joining* **2010**, *15* (8), 661–665.

**Genevois, C.; Girard, M.; Huneau, B.; Sauvage, X.; Racineux, G.** Interfacial Reaction during Friction Stir Welding of Al and Cu. *Metall Mater Trans A* **2011**, *42* (8), 2290.

**Etienne, A.; Hernández-Mayoral, M.; Genevois, C.; Radiguet, B.; Pareige, P.** Dislocation Loop Evolution under Ion Irradiation in Austenitic Stainless Steels. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, *400* (1), 56–63.

**Kuksenko, V.; Pareige, C.; Genevois, C.; Cuvilly, F.; Roussel, M.; Pareige, P.** Effect of Neutron-Irradiation on the Microstructure of a Fe–12at.%Cr Alloy. *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *415* (1), 61–66.

**Kuksenko, V.; Pareige, C.; Genevois, C.; Pareige, P.** Characterisation of Cr, Si and P Distribution at Dislocations and Grain-Boundaries in Neutron Irradiated Fe–Cr Model Alloys of Low Purity. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *434* (1), 49–55.

**Bhattacharya, A.; Meslin, E.; Henry, J.; Pareige, C.; Décamps, B.; Genevois, C.; Brimbal, D.; Barbu, A.** Chromium Enrichment on the Habit Plane of Dislocation Loops in Ion-Irradiated High-Purity Fe–Cr Alloys. *Acta Materialia* **2014**, *78*, 394–403.

**Hu, Z.; Desgardin, P.; Genevois, C.; Joseph, J.; Décamps, B.; Schäublin, R.; Barthe, M.-F.** Effect of Purity on the Vacancy Defects Induced in Self-Irradiated Tungsten: A Combination of PAS and TEM. *Journal of Nuclear Materials* **2021**, *556*, 153175.

- Belmeguenai, M.; Genevois, C.; Zighem, F.; Roussigné, Y.; Chérif, S. M.; Westerholt, K.; El Bahoui, A.; Fnidiki, A.; Moch, P.** Transmission Electron Microscopy and Ferromagnetic Resonance Investigations of Tunnel Magnetic Junctions Using Co<sub>2</sub>MnGe Heusler Alloys as Magnetic Electrodes. *Thin Solid Films* **2014**, *551*, 163–170.
- Belmeguenai, M.; Tuzcuoglu, H.; Zighem, F.; Chérif, S.-M.; Roussigné, Y.; Westerholt, K.; Moch, P.; Bahoui, A. E.; Genevois, C.; Fnidiki, A.** Magnetization Dynamics in Co<sub>2</sub>MnGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co Tunnel Junctions Grown on Different Substrates. *Sensor Letters* **2013**, *11* (11), 2043–2048.
- El Bahoui, A.; Genevois, C.; Juraszek, J.; Bordel, C.; Ledue, D.** Structural and Magnetic Properties of (Fe/Mn) Exchange-Biased Multilayers. *Physica B: Condensed Matter* **2013**, *416*, 45–50.
- Mouton, I.; Lardé, R.; Talbot, E.; Cadel, E.; Genevois, C.; Blavette, D.; Baltz, V.; Prestat, E.; Bayle-Guillemaud, P.; Barski, A.; Jamet, M.** Composition and Morphology of Self-Organized Mn-Rich Nanocolumns Embedded in Ge: Correlation with the Magnetic Properties. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112* (11), 113918.
- Alaeddine, A.; Genevois, C.; Kadi, M.; Cuvilly, F.; Daoud, K.** Degradation of Au–Ti Contacts of SiGe HBTs during Electromagnetic Field Stress. *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *26* (2), 025003.
- Alaeddine, A.; Genevois, C.; Chevalier, L.; Daoud, K.** STEM Nanoanalysis of Au/Pt/Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interfacial Defects and Reactions during Local Stress of SiGe HBTs. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 574.
- Cojocar-Miréidin, O.; Cadel, E.; Blavette, D.; Mangelinck, D.; Hoummada, K.; Genevois, C.; Deconihout, B.** Atomic-Scale Redistribution of Pt during Reactive Diffusion in Ni (5% Pt)–Si Contacts. *Ultramicroscopy* **2009**, *109* (7), 797–801.
- Denis, P.; Dherbécourt, P.; Latry, O.; Genevois, C.; Cuvilly, F.; Brault, M.; Kadi, M.** Robustness of 4H-SiC 1200V Schottky Diodes under High Electrostatic Discharge like Human Body Model Stresses: An in-Depth Failure Analysis. *Diamond and Related Materials* **2014**, *44*, 62–70.
- Fonder, J.-B.; Chevalier, L.; Genevois, C.; Latry, O.; Duperrier, C.; Temcamani, F.; Maanane, H.** Physical Analysis of Schottky Contact on Power AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT after Pulsed-RF Life Test. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52* (9), 2205–2209.

## 2- Etude de la cristallisation dans des verres d'oxydes : apport de la microscopie électronique en transmission

### 2-1 Introduction

A mon arrivée au laboratoire CEMHTI en 2013, j'ai intégré l'équipe « Verre d'Oxydes : Vitrification, Cristallisation ». Cette équipe travaillait entre autres sur la synthèse de nouvelles (vitro-)céramiques transparentes à base d'oxydes pour des applications optiques. Les matériaux transparents cristallins trouvent différentes applications comme lasers de puissance ou ceux utilisés dans le médical, lentilles optiques, scintillateurs ou bien encore comme armures transparentes.<sup>75-80</sup> Dans le domaine de l'optique, la transparence du matériau est une propriété importante, elle permet par exemple d'induire une émission de lumière plus intense car en volume en minimisant la diffusion multiple qui empêche la lumière de ressortir, contrairement aux matériaux opaques dont seules les surfaces sont actives.<sup>80</sup> Les (vitro)céramiques polycristallines présentent de nombreux avantages tels que la possibilité d'élaborer des formes complexes ou des pièces de grandes tailles, elles peuvent également accepter un fort taux de dopage en ions actifs et avoir une bonne tenue mécanique.<sup>81,82</sup> Néanmoins, la synthèse de (vitro-)céramiques transparentes n'est pas simple car de multiples facteurs peuvent être à l'origine de la perte de transparence.<sup>83,84</sup> Notre but étant de supprimer les défauts au sein même du matériau, tel que les porosités, les joints de grains, la rugosité de surface ou encore la présence de phase secondaire, qui sont à l'origine d'une perte de transparence par diffusion de la lumière (Figure.2.1).

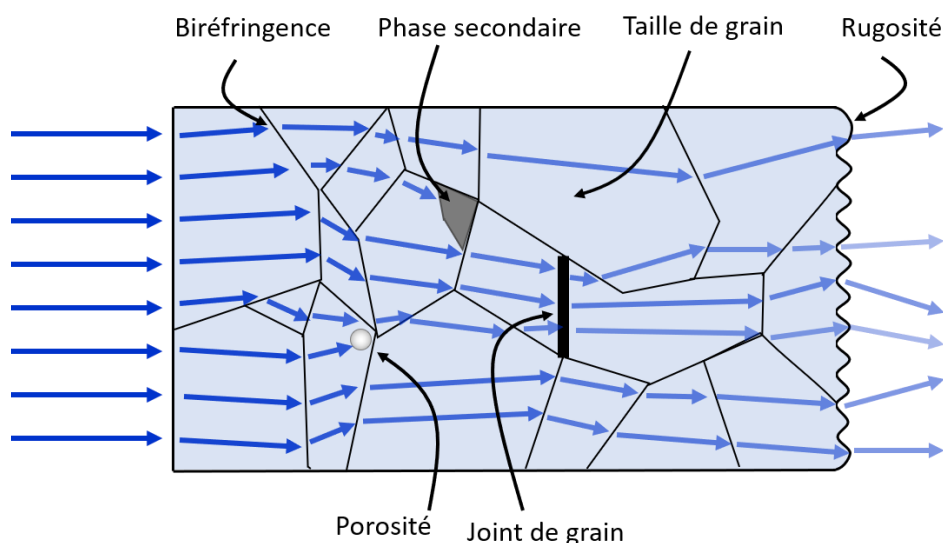


Figure.2.1 Schéma des principaux phénomènes à l'origine de la perte de transparence par diffusion dans une céramique polycristalline.

De plus, il apparaît qu'une structure cristalline isotrope est un cas idéal à privilégier car elle permet d'avoir une faible différence d'indice de réfraction selon les 3 directions et donc une faible biréfringence, ce qui favorise la synthèse d'un matériau polycristallin transparent. Cependant, il est plus commun de rencontrer des structures anisotropes avec une biréfringence non négligeable, il est alors nécessaire de trouver des voies pour développer la transparence. La taille de grain est également un facteur important dans le contrôle de la transparence. En effet, Rayleigh<sup>85</sup> et Mie<sup>86</sup> ont mis en évidence que la taille des particules dispersées dans un milieu joue sur la transparence et qu'elles doivent être bien plus petites que la longueur d'onde de la

lumière incidente ou bien que les indices de réfractions des particules et du milieu doivent être très proches. La transmission réelle linéaire RIT s'écrit

$$RIT = T_{th} \exp \left\{ -3\pi^2 \frac{\Delta n^2 \cdot r \cdot d}{n^2 \cdot \lambda} \right\}$$

Avec  $T_{th}$  la transmittance maximale théorique qui peut s'écrire  $T_{th} = \frac{2n}{(n^2+1)}$  avec  $n$  l'indice de réfraction moyen,  $2r$  la taille de grain,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda$  la longueur d'onde incidente et  $\Delta n$  la biréfringence.<sup>83</sup>

## 2-2 Elaboration de nouvelles céramiques transparentes par cristallisation complète du verre massif

### 2-2-1 Procédé innovant développé au CEMHTI

Il existe plusieurs voies de synthèse de céramiques transparentes, chacune comportant des avantages et des inconvénients. Par exemple, les monocristaux présentent des propriétés optiques remarquables mais sont souvent limités en termes de taille, forme, taux de dopage et leur synthèse peut être difficile.<sup>87</sup> Une autre technique très utilisée est la méthode de frittage de poudres qui a l'avantage de pouvoir mener à de grandes pièces avec des formes complexes mais dont le procédé haute température et haute pression peut être complexe, notamment afin d'éliminer les porosités entre les grains, sachant que 0.1% de porosité résiduelle peut rendre une céramique opaque.<sup>88-90</sup> Ce procédé donne de très bons résultats avec des oxydes isotropes (système cubique) qui ne présentent donc pas de biréfringence comme  $ZrO_2$ <sup>91</sup>, des sesquioxides ( $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  ...) <sup>92-94</sup>,  $MgAl_2O_4$ <sup>95-97</sup> ou encore le YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) et ses dérivés.<sup>98-100</sup> Des céramiques polycristalline transparentes d' $Al_2O_3$  (symétrie hexagonale) ont également été rapportées en maîtrisant une taille de grains submicrométrique afin d'éviter la diffusion de la lumière.<sup>84</sup>

Au laboratoire CEMHTI, une approche innovante a été développée : la synthèse de céramiques transparentes à partir de la cristallisation complète d'un verre massif. Le passage par le verre permet un fort taux de dopage pour des applications de luminescence par exemple et d'éviter les problèmes de porosité résiduelle à conditions que la densité du verre et de la phase cristalline soient proches (1-2%). De plus, selon la température de recuit de cristallisation, le fait de travailler sur un matériau ramolli est propice pour ne pas induire de porosité. Le procédé consiste d'abord en l'élaboration du verre massif. Pour cela, l'ensemble des précurseurs sont mélangés dans de l'éthanol à l'aide d'un mortier en agate afin de bien homogénéiser le système, puis le tout est séché. Par la suite un des deux procédés de vitrification suivants est utilisé selon le système étudié : soit un four de trempe haute température ( $T_{max}=1700-1750^\circ C$ ), soit la lévitation aérodynamique assistée par un chauffage laser  $CO_2$  (ADL) (Figure.2.2). Dans le cas de la voie par four, le mélange des précurseurs est préalablement mis dans un creuset en Pt/Rh et introduit dans le four. Une fois la fusion atteinte le creuset est trempé à l'air ou à l'eau pour vitrifier le mélange. Les pièces de verres ainsi obtenues peuvent mesurer plusieurs centimètres. Si nous utilisons la technique ADL, le mélange des précurseurs est pressé sous forme de pastille puis un morceau est mis en sustentation à l'aide d'un gaz (argon,  $O_2$ , etc.) ce qui permet d'éviter tout contact avec un contenant et donc les effets de contamination par diffusion ou bien de cristallisation hétérogène par contact. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à la fusion grâce à deux lasers  $CO_2$  couplés, un en haut et un en bas. Par cette technique, une température supérieure à  $2500^\circ C$  peut être atteinte en contrôlant la puissance des lasers. La trempe s'effectue simplement en coupant le chauffage laser, les vitesses de trempe peuvent alors atteindre



plusieurs centaines de °C/s et permettre de vitrifier des compositions difficilement accessibles en four de trempe. Le verre final obtenu est ensuite cristallisé complètement (céramique) ou partiellement (vitrocéramique) par un simple traitement thermique en four de recuit. Afin de conserver la transparence, il est nécessaire que la densité de la phase cristalline soit proche de celle du verre massif afin de minimiser des problèmes de fissuration à la cristallisation, ce qui rendrait le matériau opaque. De même, si nous voulons éviter la formation de phases secondaires, il est nécessaire que le système choisi cristallise de façon congruente, c'est-à-dire que le verre ait la même composition que la phase cristalline finale.

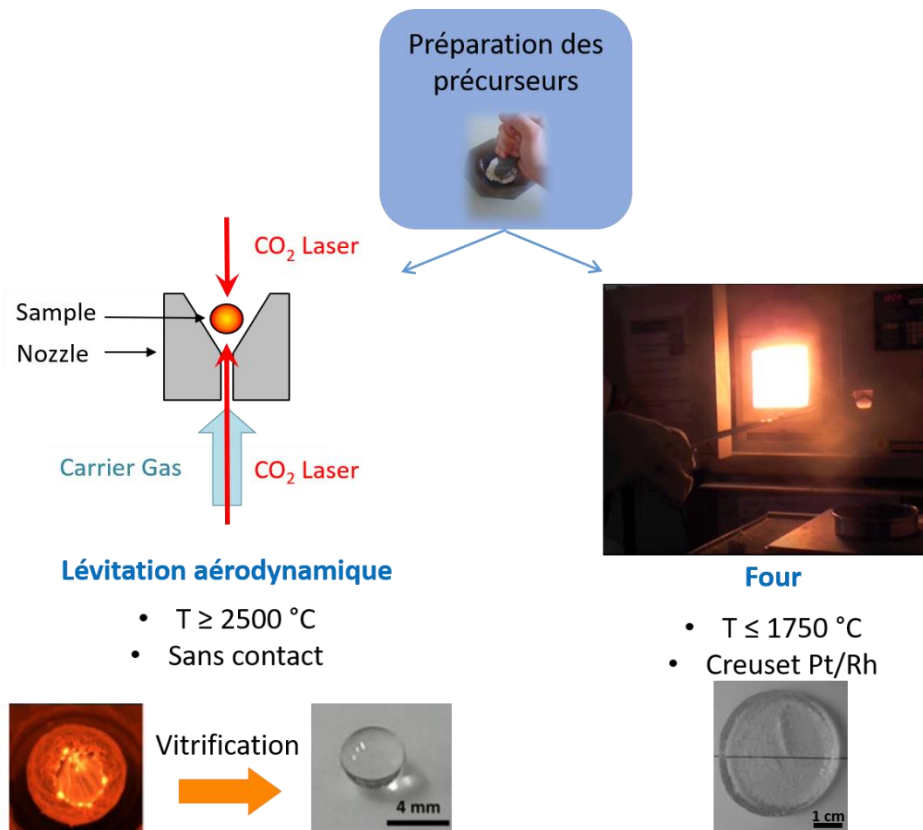


Figure.2.2 Voies de synthèse du verre parent. A gauche : Synthèse par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser. A droite : Synthèse du verre en four de trempe.

### 2-2-2 Premières céramiques polycristallines transparentes

Les travaux précurseurs menés dans le cadre de la thèse de S. Alahraché (2011),<sup>101</sup> puis de K. Al Saghir (2014)<sup>102</sup> ont permis la découverte et la synthèse de plusieurs céramiques polycristallines transparentes obtenues par cristallisation complète et congruente d'un verre massif. Parmi ces céramiques j'ai choisi de détailler un cas isotrope,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  de symétrie cubique, puis un cas anisotrope,  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  de symétrie orthorhombique.

#### Céramiques transparentes à symétrie cubique : $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$

L'efficacité et l'intérêt de cette voie de synthèse a pu être démontré sur les systèmes de symétrie cubique  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  et  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ .<sup>103</sup> En effet, les structures à symétrie cubique sont isotropes, permettant d'atteindre de haut niveau de transparence dans le domaine du visible car elles sont non biréfringentes. Les verres peuvent être obtenus par ADL par fusion/trempe depuis une température proche de  $1800^\circ\text{C}$  et les céramiques transparentes après recuit de 2h de ces verres à  $850^\circ\text{C}$  pour  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  et  $750^\circ\text{C}$  pour  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ . Nous avons noté l'absence de porosité, la



présence de joints de grains fins et une taille de grains micrométrique qui ne dégrade pas la transparence grâce à l'absence de biréfringence. Pour  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , la transmittance maximale atteinte est de 87% dans le domaine visible, soit la transmittance maximale théorique qui peut être observée jusqu'à  $6\mu\text{m}$  dans l'infrarouge (Figure.2.3). Une fois dopé avec  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$ , ce matériau présente des propriétés de luminescence dans le domaine visible et infrarouge. De plus, la dureté de la céramique polycristalline est nettement supérieure à celle du verre de même composition.

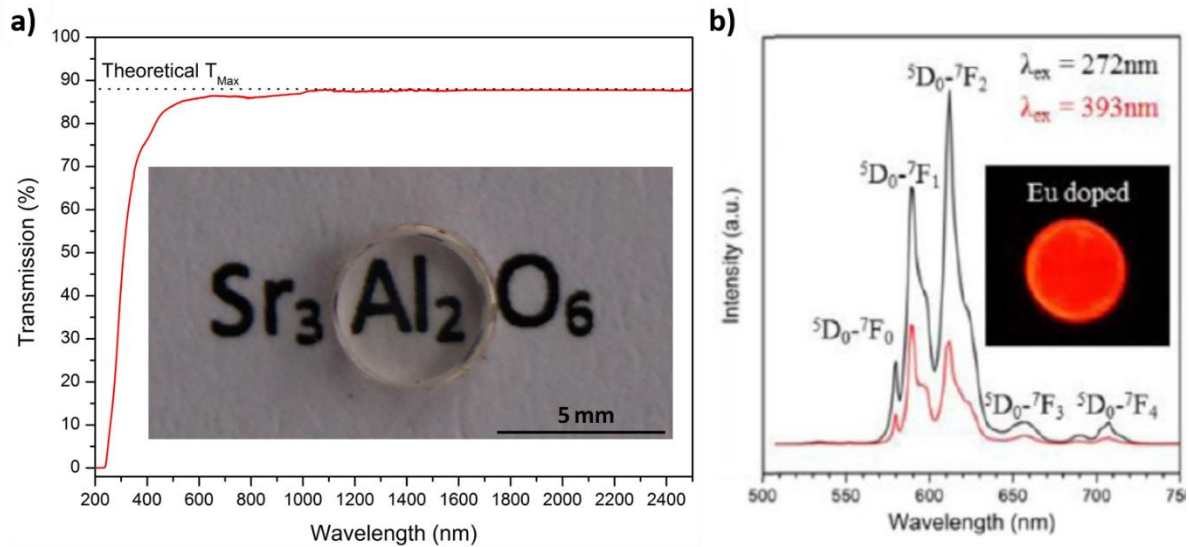


Figure.2.3 a) Courbe de transmittance et photographie de la céramique transparente  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  en rouge comparée à la transmittance maximale théorique. b) Emission dans le visible et le proche infrarouge de la céramique transparente  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ .<sup>103</sup>

### Système BaO – $\text{Al}_2\text{O}_3$

Durant la thèse de S. Alahraché, le système BaO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a également été exploré, notamment la composition  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  pour laquelle une céramique transparente a pu être obtenue par cristallisation complète du verre de même composition, ce qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet (Figure 2.4.a).<sup>104,105</sup> Ce nouveau matériau n'avait jusqu'alors pas été synthétisé par voie solide. Le verre est obtenu sous forme de bille d'environ 5mm par ADL puis une fois recuit selon des conditions appropriées, permet l'obtention d'une céramique qui montre une bonne transparence (Figure 2.4.d). La phase cristalline  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  existe sous la forme de deux polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  selon les conditions de recuit que l'on impose au verre parent, (cristallisation de 2h à  $1000^\circ\text{C}$  pour la phase  $\alpha$  et de 24h à  $1100^\circ\text{C}$  pour la phase  $\beta$ ). Les modèles structuraux de ces deux polymorphes ont été déterminés en couplant des données de diffraction électronique (définition des paramètres de maille et des groupes d'espace possibles) à des données de diffraction des rayons X sur poudre (Figure 2.4.b et c). Il est surprenant que bien que les structures soient orthorhombiques (donc anisotropes) avec des tailles de grains micrométriques, le matériau présente une bonne transparence lors de la cristallisation. Afin de mieux comprendre pourquoi, une approche couplée MEB – MET - DRX – RMN a été menée. Elle met en évidence une absence de porosité grâce au procédé de cristallisation du verre et de fins joints de grains. De plus, cette phase cristalline métastable se décompose à partir de  $1300^\circ\text{C}$  ce qui exclut la synthèse par voie solide. La biréfringence des deux polymorphes de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  a été calculée par DFT (Density Functional Theory), par F. Fayon de l'équipe MatRMag, à partir des modèles structuraux déterminés par affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre. Elle apparaît assez faible ( $\approx 0.01$ ), ce qui montre que malgré une anisotropie de structure

(orthorhombique), les polymorphes de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  sont peu anisotropes optiquement et les céramiques correspondantes peuvent donc montrer une bonne transparence en l'absence de porosité (Figure 2.4.e). De plus, dopé à l'euprémium  $\text{Eu}^{2+}$ , le polymorphe  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  montre des propriétés de scintillation proches de  $\text{CsI}:\text{Tl}$  en émettant fortement dans le bleu après une excitation sous UV.

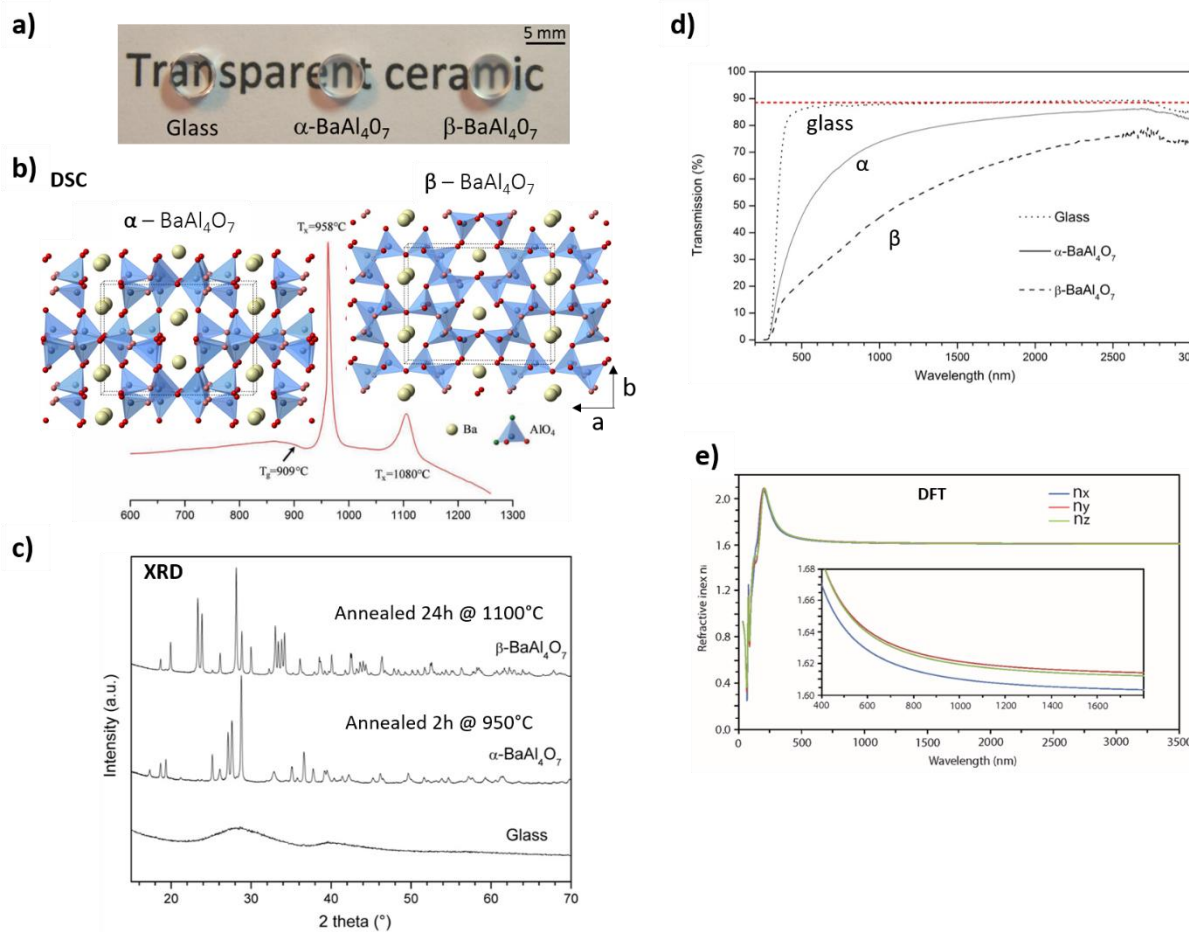


Figure 2.4 a) Photographie du verre et des céramiques polycristallines  $\alpha\text{-BaAl}_4\text{O}_7$  et  $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ . b) Courbe de DSC du verre de composition  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  et observation de la transition vitreuse  $T_g$  et des pics de cristallisation des polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ . c) Diffractogrammes RX du verre et des polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  obtenus après cristallisation. d) Courbes de transmittance du verre et des deux polymorphes comparées à la transmittance maximale théorique en rouge. e) Indices de réfractifs  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  calculés par DFT pour le polymorphe  $\alpha$ .<sup>105</sup>

## 2-3 Elaboration et maîtrise de la transparence de nouvelles céramiques

Comme nous l'avons vu précédemment, de multiples facteurs peuvent affecter la transparence d'un matériau, tels que la présence de porosité, de phases secondaires ou de défauts, la taille des grains si la phase cristalline est anisotrope par exemple. Afin de bien analyser l'organisation de la microstructure dans ces céramiques, la microscopie électronique en transmission est alors un outil de choix puisqu'elle apporte des informations, depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle atomique, non seulement sur la composition chimique mais également sur la structure du matériau. Via le contrôle de cette microstructure il est alors possible de maîtriser la transparence, c'est ce que je présenterai dans ce paragraphe à travers les phénomènes de désordre local et de l'introduction d'une seconde phase.

### 2-3-1 Contrôle de la transparence par le désordre structural

Les premières céramiques transparentes obtenues par cristallisation complète et congruente à partir d'un verre massif ont montré les possibilités de cette voie de synthèse. Cependant, les composés  $\text{Sr}_3(\text{Ga}/\text{Al})_2\text{O}_6$  et  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  ne peuvent pas être synthétisés par fusion/trempe dans un four classique car soit le point de fusion est supérieur à la température maximale du four, soit la vitesse de refroidissement dans ces conditions n'est pas suffisante. Ces phases peuvent par contre être élaborées par ADL, cependant la taille des pièces est alors fortement limitée à quelques millimètres. Afin de faciliter la formation du verre, l'utilisation de silice est toute indiquée car c'est un élément formateur du réseau vitreux. Durant la thèse de K. Al Saghir (2014), le domaine  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  a été exploré et des pièces de verre de plusieurs centimètres ont ainsi pu être obtenues dans le domaine de compositions  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) qui correspond à une nouvelle solution solide (Figure 2.5.a).<sup>102</sup> Par un simple traitement thermique du verre massif, il est ainsi possible d'obtenir de larges pièces de céramiques transparentes de plusieurs centimètres (Figure 2.5.c). Pour la composition  $x = 0,2$ , la transmittance mesurée atteint la transparence maximale théorique (90.1% pour  $n = 1.59$ ) dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et ce malgré une symétrie hexagonale de la phase cristalline, i.e. un effet de biréfringence est attendu (Figure 2.5.b).<sup>106</sup> Néanmoins le degrés de transparence varie avec la composition (Figure 2.5.d), ce qui suggère des différences microstructurales et/ou structurales au sein de la nouvelles solution solide. C'est au cours de cette thèse que j'ai intégré le CEMHTI et commencé à travailler sur différents sujets en apportant une compétence en microscopie électronique en transmission (MET) et plus particulièrement des informations analytiques notamment par imagerie STEM haute résolution et en spectroscopies associées (EDS et EELS).

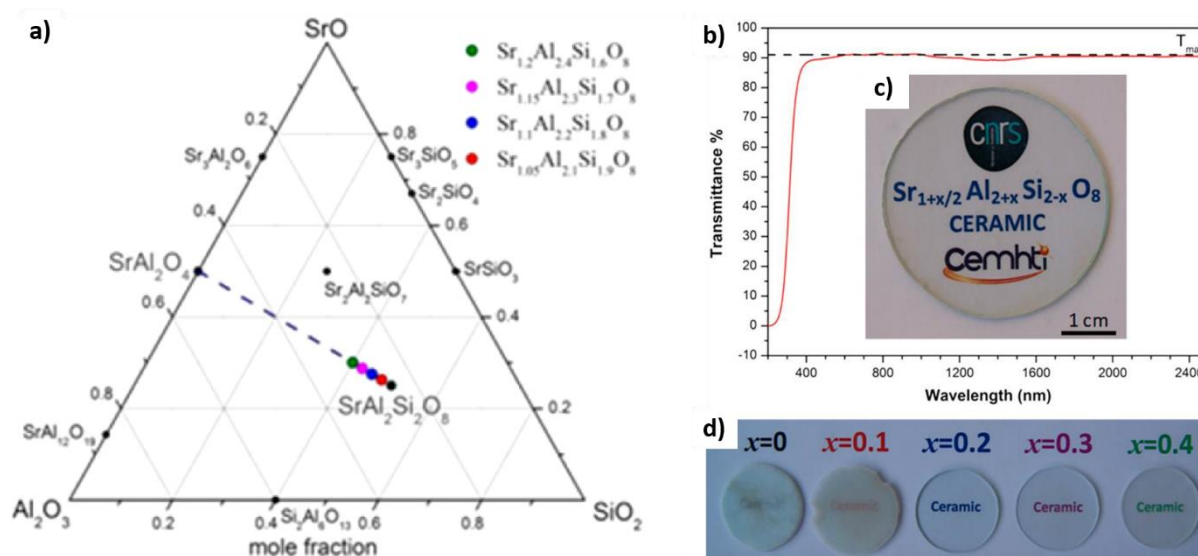


Figure.2.5 a) Diagramme ternaire SrO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et positionnement de la solution solide  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). b) Courbe de transmittance de la composition  $x = 0,2$ . c) Photographie de la céramique transparente de composition  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  pour  $x = 0,2$ . d) Photographies des céramiques transparentes  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ).<sup>106</sup>

L'étude de la microstructure de la solution solide  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) a montré que la taille des grains de ces céramiques est largement micrométrique mais le procédé de synthèse par un intermédiaire vitreux favorise l'absence de porosités à condition que la densité du verre et de la phase cristalline soient très proches (Figure 2.6.a). Le phénomène de cristallisation s'amorce en surface de l'échantillon préparé sous forme de disque et la croissance progressive



des grains vers le cœur explique la forme colonnaire des grains. Une orientation préférentielle de la cristallisation a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X sur matériaux massifs et l'imagerie STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field) a montré que les joints de grains sont non seulement très fins, de l'ordre de quelques distances atomiques, mais également faiblement désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui limite le phénomène de diffusion de la lumière (Figure 2.6.b et c).

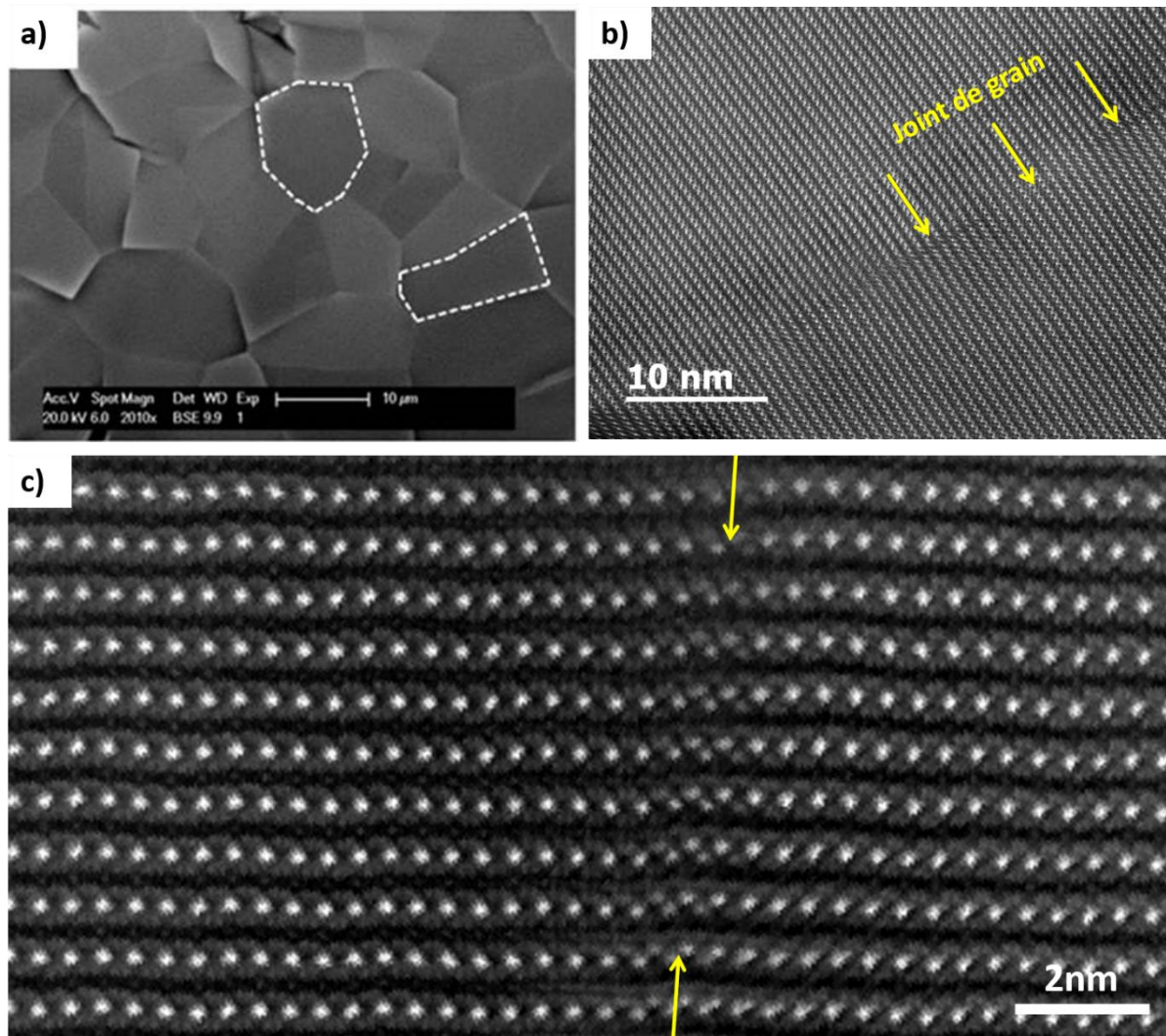


Figure.2.6 a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la céramique  $Sr_{1.1}Al_{2.2}Si_{1.8}O_8$ . b) Image STEM-HAADF d'un joint de grain faiblement désorienté dans la céramique  $Sr_{1.1}Al_{2.2}Si_{1.8}O_8$ . Sa position est indiquée par des flèches jaunes. c) Image STEM-HAADF à l'échelle atomique de ce même joint de grain. Les deux grains ont une orientation proche de l'axe de zone  $[010]$ .<sup>106</sup>

Cependant, les microstructures des échantillons de la solution solide  $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) sont très comparables et n'expliquent donc pas les différences de transparence. Une étude couplée diffraction électronique et diffraction des rayons X sur poudre a été conduite afin de déterminer la structure de la phase cristalline (Figure 2.7.a). La solution solide présente une symétrie hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mcm$  avec  $a \approx 5.2 \text{ \AA}$  et  $c \approx 15.2 \text{ \AA}$ ) dérivée de la phase  $SrAl_2Si_2O_8$ . La substitution progressive d'une partie des  $Si^{4+}$  par des  $Al^{3+}$  conduit à la création d'un site cristallographique supplémentaire Sr2 partiellement occupé qui assure l'électronneutralité (Figure 2.7.b-d). Plus l'écart à la stoechiométrie  $SrAl_2Si_2O_8$  est important, i.e. lorsque  $x$  augmente, plus l'occupation du site Sr2 augmente.

L'imagerie STEM-HAADF (Z-contraste) à la résolution atomique permet de visualiser ces sites supplémentaires Sr2 partiellement occupés, lorsque la céramique est orientée selon l'axe de zone [010] (Figure 2.7.e). Selon cette orientation, les trois types de sites, Sr1, Sr2 et  $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$  ne se superposent pas et il est possible de localiser distinctement sur l'image les colonnes atomiques formées par les trois types de sites. Les sites Sr1 (2b site) sont entièrement remplis par des atomes de strontium qui est l'élément le plus lourd ( $Z_{\text{Sr}}=38$ ), c'est pourquoi ce sont les points les plus brillants sur l'image STEM-HAADF (points verts dans la structure). Au contraire, les sites  $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$  sont constitués des éléments les plus légers ( $Z_{\text{Al}}=13$  et  $Z_{\text{Si}}=14$ ) et apparaissent gris sur l'image (points bleus dans la structure). Quant aux sites Sr2, ils sont certes également occupés par du Strontium mais avec une occupation bien moindre que celle des sites Sr1 (10% pour la composition  $x=0,2$ ). Ils apparaissent donc bien moins brillants (cercles verts dans la structure). Ces observations confirment le modèle établi par diffraction des RX sur poudre et montrent une distribution homogène des sites Sr2.

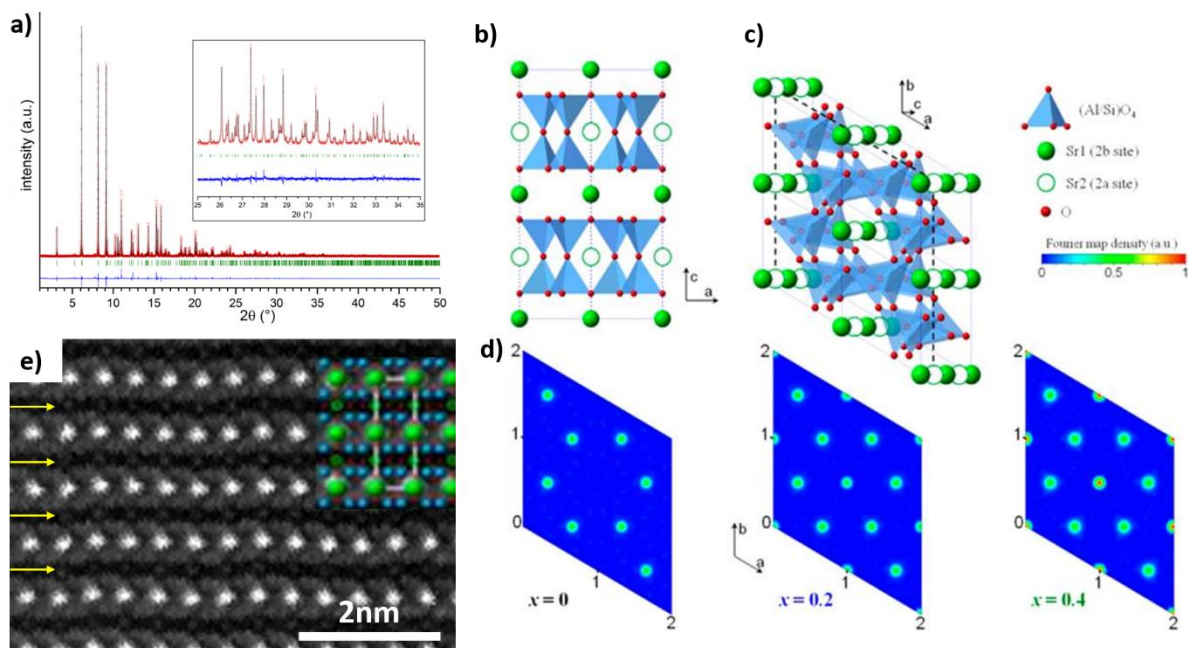


Figure.2.7 a) Affinement Rietveld de données synchrotron sur poudre pour la céramique  $\text{Sr}_{1.1}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_8$  ( $x=0,2$ ). b-c) Représentations de la structure selon l'orientation [010] et [001]. d) Cartes de Fourier différence des céramiques  $x=0$  ;  $0,2$  et  $0,4$  (section à  $z=0,25$ ) montrant l'apparition d'un site Sr supplémentaire quand  $x \neq 0$ . e) Image STEM-HAADF à l'échelle atomique de la céramique  $x=0,2$  orientée selon l'axe de zone [010]. La structure correspondante est ajoutée en encart en haut à droite et les flèches jaunes pointent les sites Sr2 supplémentaires partiellement occupés.<sup>106</sup>

L'affinement des données de diffraction X sur poudre a ainsi permis de déterminer un modèle moyen et de connaître l'occupation des sites mixtes  $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ , ainsi que du site supplémentaire partiellement occupé Sr2, pour différentes compositions de la solution solide  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). Cependant, afin de calculer la biréfringence par DFT (Density functional theory) de ces matériaux, il est nécessaire de connaître les environnements locaux, informations obtenues grâce à la spectroscopie RMN du solide (collaboration avec F. Fayon) (Figure 2.8). Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et MQMAS  $^{27}\text{Al}$  ont permis de caractériser le désordre local des sites tétraédriques de la structure en sondant les différents types d'environnements du silicium (unités  $Q_m^4$  avec m le nombre d' $\text{AlO}_4$  liés à  $\text{SiO}_4$ ) et de l'aluminium (unités  $q_n^4$  avec n

le nombre d' $\text{AlO}_4$  liés à  $\text{AlO}_4$ ) (Figure 2.8.a). En couplant ces résultats aux informations structurales obtenues par affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre, des modèles structuraux ont pu être définis et leur biréfringence calculée par DFT pour différentes compositions, c'est-à-dire différents rapports Al/Si (Figure 2.8.b). Nous avons ainsi montré qu'une augmentation du désordre structural contrôlé par le choix de la composition nominale (substitution Al/Si et Sr supplémentaire) dans la solution solide  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) permettait d'abaisser la biréfringence. Pour un rapport Al/Si optimisé ( $x=0,2$ ), la biréfringence devient minimale, ce qui explique la transparence remarquable atteinte pour cette composition bien que ces matériaux soient anisotropes (Figure 2.8.c).

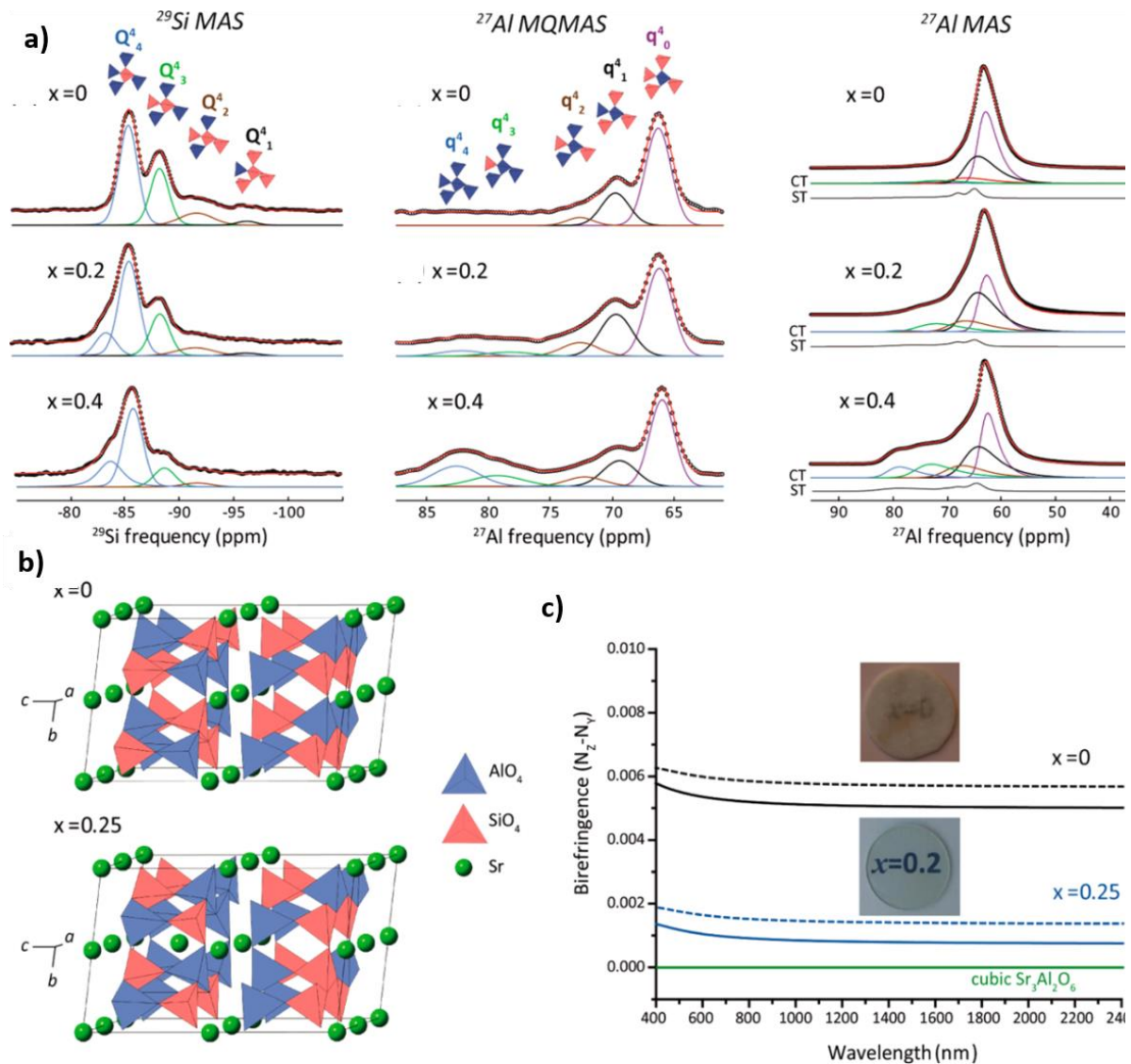


Figure.2.8 a) Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et MQMAS  $^{27}\text{Al}$  montrant l'évolution du désordre local en fonction de  $x$  (substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ). b) Modèles structuraux déterminés pour les compositions  $x=0$  et  $x=0,25$ . c) Courbes de biréfringence calculées à partir des modèles structuraux pour  $x=0$  et  $x=0,25$ .<sup>106</sup>

Bien que les résultats obtenus pour  $\text{Sr}_{1.1}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_8$  soient remarquables, la température de vitrification est assez élevée (1700-1750°C), ce qui entraîne une diffusion du platine provenant du creuset vers le verre. Cette pollution, si elle devient trop importante, empêche l'obtention d'une pièce de céramique transparente à cause d'une cristallisation hétérogène qui se forme à



partir des cristaux de platine. Afin d'abaisser la température de vitrification, la substitution partielle ou totale de l'alumine par de l'oxyde de gallium a été explorée durant le stage de Master de F. Vayer (2017) que j'ai encadré. Nous avons montré qu'une substitution partielle abaisse modérément la température de vitrification (environ 1700°C) et surtout favorise la formation d'un second polymorphe monoclinique  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   $I_{2/c}$ . A contrario, la substitution totale permet cette fois une forte diminution de la température de vitrification (1450-1500°C), ce qui donne accès à de larges pièces de verre sans risque de diffusion de platine. Après traitement thermique la phase qui cristallise se base maintenant sur  $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  pseudo-orthorhombique  $P_{21/a}$ . L'étude des possibilités de ce système est en cours dans le cadre de la thèse d'A. Ridouard (2019-2022).

### 2-3-2 Contrôle de la transparence par l'introduction d'une phase secondaire

#### Céramique transparente biphasique : $\text{BaAl}_4\text{O}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$

Nous avons vu au début de ce chapitre que la céramique transparente  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  dopée  $\text{Eu}^{2+}$  montrait des propriétés de scintillation (émission dans le bleu, voir partie 2.2.2 Système  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Cependant, la température d'obtention du verre de même composition est très élevée, c'est pourquoi dans le cadre de la thèse de M. Boyer (2016), nous avons cherché à faciliter l'élaboration de cette céramique.<sup>107</sup> La composition  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  correspond à  $x=33.33$  dans le système  $x\text{BaO} - (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ , juste en bordure du domaine vitrifiable par ADL (Figure.2.9.a).<sup>108</sup> Afin d'abaisser la température de fusion et de vitrification, un excès d'oxyde de baryum a été introduit dans la composition initiale. En explorant le domaine de compositions  $x\text{BaO} - (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $33.33 \leq x \leq 39$ ), nous avons alors pu synthétiser différentes céramiques (Figure.2.9.b) bien que la température de fusion du mélange reste toujours trop importante pour élaborer les verres par four conventionnel. De manière surprenante ces céramiques montrent une transparence supérieure à celle du composé stœchiométrique  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ .

Par diffraction des rayons X, nous avons vérifié que la cristallisation de ces échantillons était complète. Elles sont composées de deux phases cristallines,  $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$  et  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , dont la proportion de cette dernière augmente avec la composition nominale en oxyde de baryum (Figure.2.9.c). Il apparaît donc possible de synthétiser des céramiques biphasiques de composition  $(100-z) \text{BaAl}_4\text{O}_7 - z \text{BaAl}_2\text{O}_4$  ( $0 < z \leq 45$ ) dont la transparence augmente avec l'ajout de  $\text{BaO}$ , jusqu'à atteindre un maximum pour  $x = 35$ , c'est-à-dire  $z = 15$  (Figure.2.9.d). Ce résultat est inattendu puisque la coexistence de deux phases anisotropes ( $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  est de symétrie orthorhombique et  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  de symétrie hexagonale) est à éviter si l'on veut obtenir une céramique transparente.

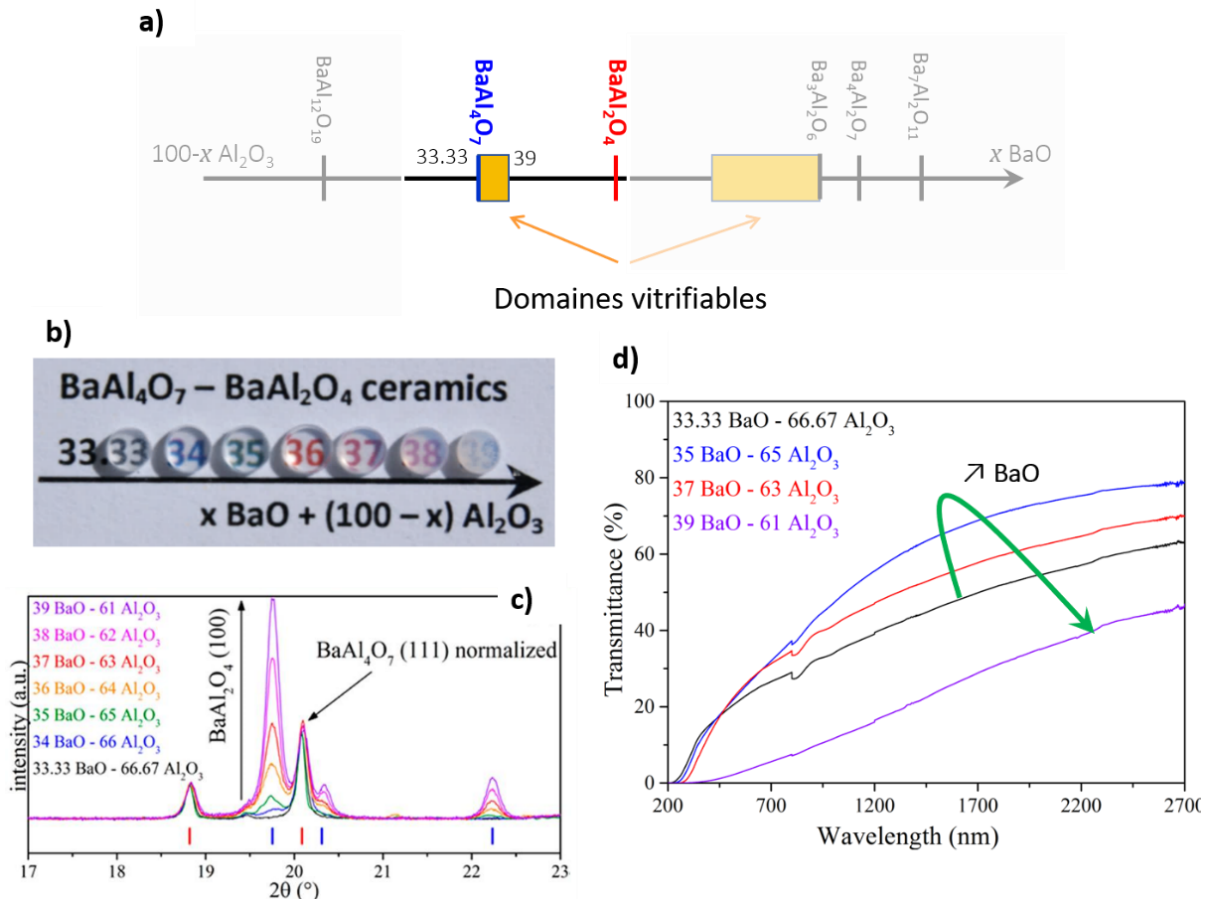


Figure.2.9 a) Schéma des domaines vitrifiables dans le système  $BaO - Al_2O_3$ . b) Photographie des différentes céramiques biphasiques transparentes synthétisées dans le domaine  $33.33 \leq x \leq 39$  du système  $xBaO - (100-x)Al_2O_3$ . c) Diffractogrammes des rayons X des différentes céramiques montrant la coexistence de deux phases cristallines  $BaAl_4O_7$  et  $BaAl_2O_4$  (normalisation par rapport au pic (111) de  $BaAl_4O_7$ ). d) Courbes de transmittance des céramiques biphasiques transparentes synthétisées.<sup>109</sup>

A partir des micrographies MEB des différentes céramiques, la distribution de la taille des grains de  $BaAl_4O_7$  montre qu'un faible ajout de  $BaO$  entraîne une diminution drastique de la taille des grains par rapport à la composition stœchiométrique  $BaAl_4O_7$  ( $33.33 BaO - 66.67 Al_2O_3$ ), en passant d'une taille moyenne de  $7.2\mu m$  ( $\sigma=4.4$ ) pour  $x=33.33$  à  $1.4\mu m$  ( $\sigma=1.4$ ) pour  $x=34$  (Figure.2.10.a). Nous avons également noté une nette diminution de la dispersion en taille qui se traduit par la disparition des très gros grains qui sont à l'origine de phénomènes de diffusion de la lumière et donc d'une perte de transparence (Figure.2.10.a). Par la suite, j'ai effectué une étude des céramiques par la microscopie électronique en transmission afin de mieux comprendre le rôle de la phase secondaire  $BaAl_2O_4$  sur le contrôle de la microstructure et le gain en transparence.



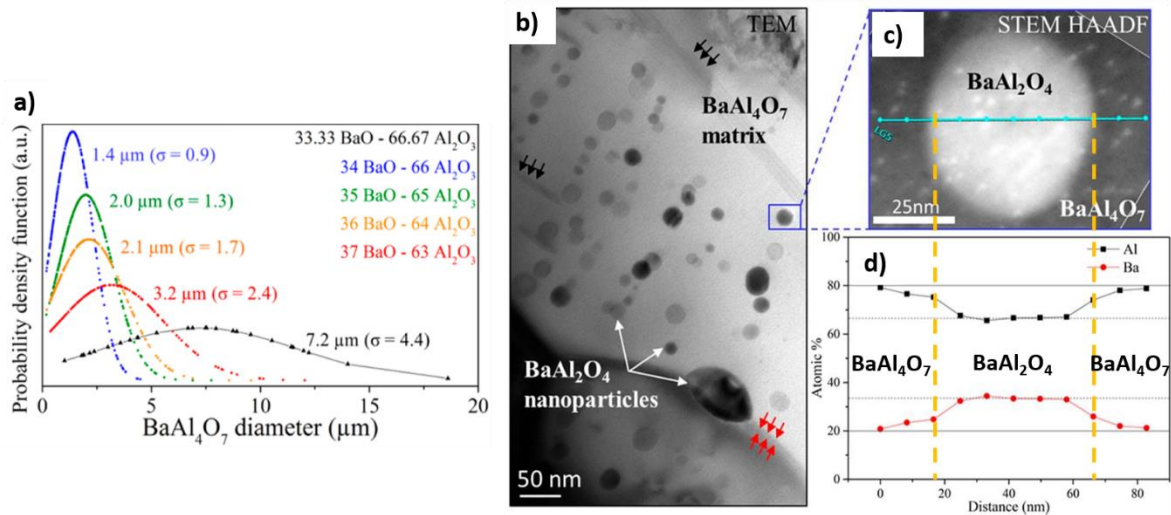


Figure.2.10 a) Distribution de la taille de grains de  $BaAl_4O_7$  dans les différentes céramiques. b) Image TEM en champ clair de la céramique 36BaO – 64 $Al_2O_3$  montrant la dispersion des nanoparticules de  $BaAl_2O_4$  dans les grains de  $BaAl_4O_7$  et aux joints de grains. Les flèches indiquent l'emplacement de fautes d'empilements. c) Image STEM-HAADF d'une nanoparticule de  $BaAl_2O_4$ . d) Profils élémentaires par STEM-EDS des cations Ba (rouge) et Al (noir) à travers une nanoparticule de  $BaAl_2O_4$ .<sup>109</sup>

La phase  $BaAl_2O_4$  se trouve localisée principalement à l'intérieur des grains de  $BaAl_4O_7$ , sous forme de nanoparticules (25-50nm) avec une disposition particulière « en ligne » (Figure.2.10.b et Figure.2.11.b). Pour rappel, en imagerie STEM-HAADF plus une phase est dense ou de numéro atomique moyen élevé, plus elle apparaîtra claire. C'est la raison pour laquelle les nanoparticules de  $BaAl_2O_4$  ( $\bar{Z} \approx 16.3$ ) sont plus claires que le grain de  $BaAl_4O_7$  ( $\bar{Z} \approx 13.7$ ). Un profil élémentaire des cations, Ba et Al, par STEM-EDS mesuré à travers la matrice et une nanoparticule confirme parfaitement la composition de  $BaAl_4O_7$  et  $BaAl_2O_4$  respectivement et la présence d'interfaces bien franches (Figure.2.10.c-d). A la vue de ces résultats tout à fait en accord avec les données obtenues par diffraction des rayons X, nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas de solution solide dans cette partie du système BaO –  $Al_2O_3$ . Nous pouvons également noter la présence de quelques plus grosses particules de  $BaAl_2O_4$  au niveau des joints de grains (Figure.2.10.b et 2.11.c). Cette différence de taille peut être expliquée par une plus grande quantité de BaO rejeté aux joints de grains lors de la cristallisation ainsi que par une vitesse de diffusion intergranulaire plus importante qu'au sein même d'un grain.

En couplant des observations en MET et de la DRX in situ en température, un modèle du mécanisme de cristallisation a pu être élaboré. La diffraction des rayons X nous indique que lors du chauffage du verre, le premier évènement est la cristallisation simultanée des phases  $\alpha$ - $BaAl_4O_7$  et  $BaAl_2O_4$  ( $T=920^\circ C$ ), puis aux alentours de  $1050^\circ C$   $\alpha$ - $BaAl_4O_7$  (polymorphe basse température) se transforme en  $\beta$ - $BaAl_4O_7$  (polymorphe haute température) sans avoir d'incidence sur la phase  $BaAl_2O_4$  (Figure.2.11.a). Lors de la cristallisation de  $BaAl_4O_7$ , des échanges s'opèrent au niveau du front de cristallisation avec un appauvrissement en  $Al_2O_3$  et un enrichissement en BaO, qui a été introduit en excès dans la composition nominale par rapport à la composition stœchiométrique (Figure.11.c). Lorsque la teneur en BaO à l'interface verre/grain devient critique, une cristallisation spontanée de nanoparticules de  $BaAl_2O_4$  se produit. C'est cette cristallisation en front de croissance des grains de  $BaAl_4O_7$  qui conduit à cette organisation en ligne des nanoparticules de  $BaAl_2O_4$ . Par la suite, le grain de  $BaAl_4O_7$  continue de croître en passant au-delà des nanoparticules de  $BaAl_2O_4$ , qui se retrouvent à l'intérieur du grain.

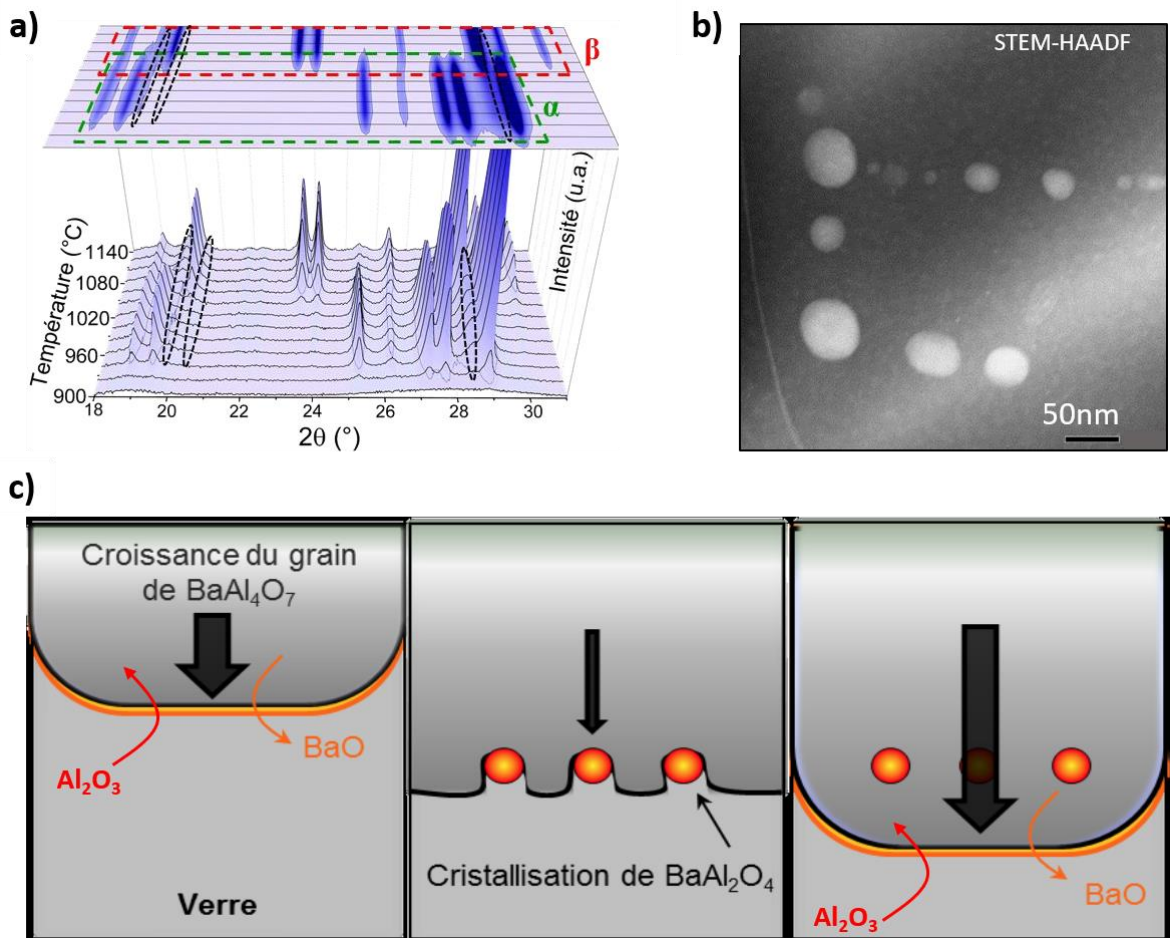


Figure.2.11 a) DRX in situ en température d'un verre de composition 35 BaO – 65 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les rectangles verts et rouges ainsi que les ellipses noires correspondent respectivement à la cristallisation des polymorphes α et β-BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> et de la phase BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. b) Image STEM-HAADF de nanoparticules alignées de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (claires) dans un grain de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (gris). c) Schémas du mécanisme de cristallisation « en ligne » des nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans un grain de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> en train de croître.<sup>109</sup>

Si l'on regarde à plus haute résolution en MET les nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on note la présence de moirés (alternance de franges sombres et claires) qui traduit l'existence d'une certaine cohérence entre les réseaux de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la matrice BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, avec la présence de contraintes élastiques (Figure.2.12.a).<sup>110</sup> En effet, sur une vue plus agrandie au niveau de l'interface nanoparticule/matrice, les plans cristallographiques du grain de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> orienté selon l'axe de zone [1̄46] sont en cohérence avec les plans cristallographiques de la nanoparticule BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> orientée selon l'axe de zone [1̄11] (Figure.2.12.a-c). Si l'on regarde d'un peu plus près la valeur des distances inter-réticulaires en lien avec ces orientations, on voit que la différence est suffisamment faible pour permettre cette continuité de réseau mais suffisamment importante pour s'accompagner de contraintes élastiques.

$$d_{(22\bar{1})\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7} = 3,10\text{\AA} // d_{(12\bar{1})\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,19\text{\AA}$$

$$d_{(2\bar{1}1)\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7} = 3,80\text{\AA} // d_{(1\bar{1}2)\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,95\text{\AA}$$

$$d_{(410)\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7} = 3,00\text{\AA} // d_{(211)\text{BaAl}_2\text{O}_4} = 3,19\text{\AA}$$

C'est cet aspect de cohérence entre les deux phases qui va limiter le phénomène de diffusion de la lumière malgré la présence d'une seconde phase dans le matériau.

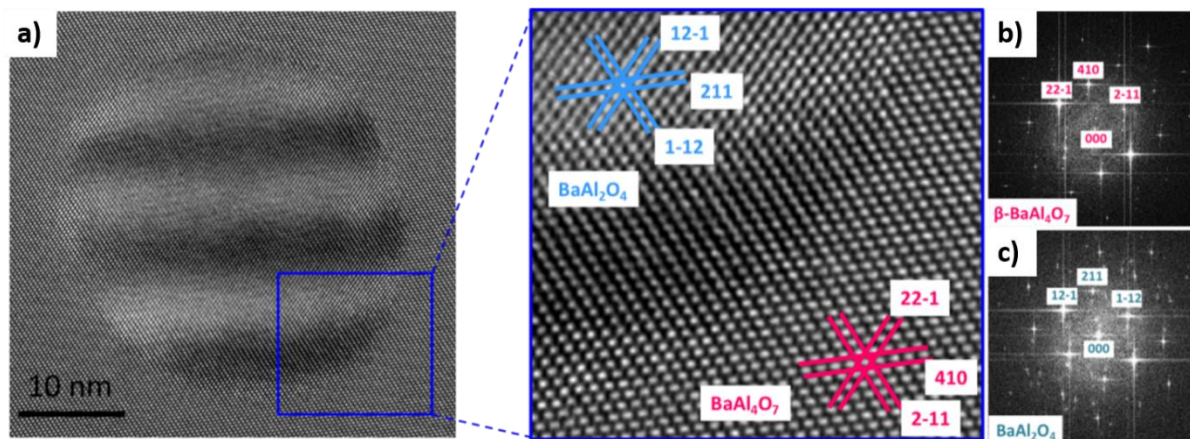


Figure.2.12 a) Micrographie MET haute résolution d'une nanoparticule de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  orientée selon l'axe de zone  $[\bar{1}11]$  dans un grain de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  orienté selon l'axe de zone  $[\bar{1}46]$  dans une céramique de composition  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$ . b) et c) Transformée de Fourier (FFT) de la matrice  $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$  et de la nanoparticule de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  respectivement.<sup>109</sup>

Cependant, cette cristallisation partiellement cohérente des deux phases ne suffit pas à expliquer la diminution drastique de la taille de grain de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ . Pour cela il faut repartir de la cristallisation des nanoparticules de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  en front de croissance des grains de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  qui vont engendrer un phénomène d'ancrage Zener et freiner fortement le front d'avancée.<sup>111</sup> Ce phénomène, très étudié dans le domaine des métaux et alliages,<sup>112,113</sup> et que j'ai pu rencontrer lors des études que j'ai menées sur le soudage FSW (voir partie 1.2), se traduit dans le cas présent par la disparition du front de cristallisation qui entre en contact avec la nanoparticule de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dans un premier temps, ce qui va induire un gain d'énergie (Figure.2.13). Pour que le front de cristallisation continue d'avancer, il est alors nécessaire de recréer ce morceau d'interface, ce qui coûte beaucoup d'énergie au système et freine considérablement la vitesse d'avancée et donc entrainer la diminution de la taille des grains observée sur les images MEB.<sup>114</sup> C'est ce phénomène qui explique l'augmentation de 20% de la transmittance normalisée entre la composition stœchiométrique  $33.33\text{BaO}-66.67\text{Al}_2\text{O}_3$  et la composition  $34\text{BaO}-66\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure.2.14.a).

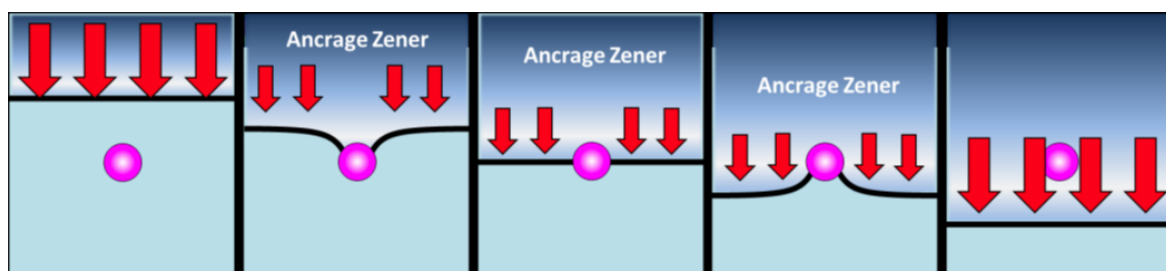


Figure.2.13 Schéma du mécanisme de l'ancrage Zener induit par la présence d'une nanoparticule lors de l'avancée du front de cristallisation.



Pour une fraction volumique de phase secondaire ( $f$ ) inférieure à 10%, la pression d'ancrage Zener totale peut s'écrire  $P_Z = \frac{3}{2} \gamma \frac{f}{r}$  avec  $\gamma$  l'énergie du joint de grain,  $f$  la fraction volumique des particules et  $r$  leur rayon.<sup>111,115</sup> Comme nous avons pu le voir, une faible addition de BaO par rapport à la composition 33.33BaO-66.67Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation de nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui induisent une forte pression de Zener et diminuent considérablement la taille moyenne des grains de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Pour de plus fortes concentrations en BaO, la fraction volumique en nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> augmente rapidement (15% pour la composition 35BaO-65Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), il faut alors tenir compte de l'effet de la distance interparticulaire sur la courbure du front de cristallisation.<sup>114,116</sup> En effet, le nombre de nanoparticules devenant important, elles sont très rapprochées les unes des autres, ce qui diminue le rayon de courbure du front de cristallisation et donc l'efficacité de l'ancrage Zener. De plus, avec l'augmentation de la teneur en BaO, la taille des nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> croît également (Figure.2.14.b) et elles perdent de la cohérence avec la matrice de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Figure.2.14.c), ce qui entraîne également une diminution de l'effet d'ancrage Zener et donc une moindre diminution de la taille moyenne des grains de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Figure.2.14.a).<sup>116,117</sup> Au final, l'ensemble de ces modifications microstructurales conduit à une perte progressive de transmittance (Figure.2.14.a).

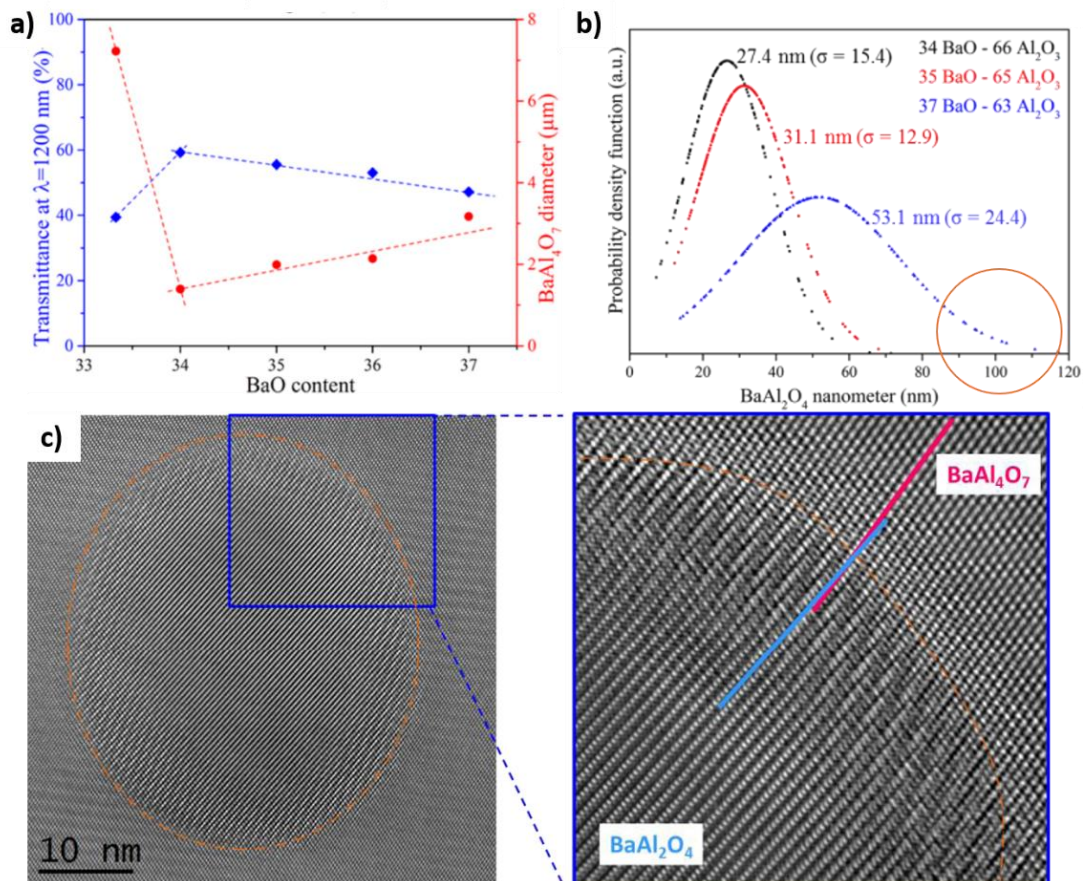


Figure.2.14 a) Evolution de la transmittance à 1200 nm et du diamètre moyen des grains de BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> en fonction de la quantité de BaO dans le verre parent. b) Distribution de la taille des nanoparticules de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. c) Image Haute-Résolution TEM d'une nanoparticule de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> montrant la perte de cohérence avec la matrice BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Dans le cadre d'une collaboration avec C. Dujardin de l'Institut Lumière Matière de Lyon, les propriétés de scintillations des céramiques du système  $\text{BaAl}_4\text{O}_7\text{-BaAl}_2\text{O}_4$  dopé 0.5% $\text{Eu}^{2+}$  ont été mesurées et comparées à celles de la céramique  $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7 : 0.5\%\text{Eu}^{2+}$ . Il en résulte que la céramique  $34\text{BaO-66Al}_2\text{O}_3$  présente des propriétés comparables à  $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ . Par conséquent, l'ajout modéré de BaO a permis d'augmenter la transparence de ces matériaux tout en conservant de bonnes propriétés de scintillations. A l'avenir, le procédé original d'introduction d'une quantité contrôlée de phase secondaire afin de diminuer la taille des cristallites et d'améliorer la transparence pourrait être envisagé dans d'autres systèmes dans le cadre du développement de matériaux pour l'optique.

### 2-3-3 Autres céramiques biphasiques transparentes

#### Système $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

L'étude du système  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  lors de la thèse de K. Al Saghir (2014)<sup>102</sup> et du travail post-doctoral d'A. Fernandez-Carrion (2015),<sup>118</sup> a montré l'existence de deux solutions solides. La première,  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  dont la structure moyenne dérive de celle du polymorphe hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Ces compositions nous ont permis d'élaborer de grandes pièces de céramiques hautement transparentes par cristallisation complète et congruente du verre massif (voir partie 2.3.1). Les céramiques ainsi élaborées présentent une très haute transparence grâce à une orientation préférentielle des grains et à l'introduction d'un désordre chimique et structural contrôlé. Cependant, la synthèse de ce verre reste toutefois difficile car nous sommes en limite de température (1750°C) pour une synthèse en four conventionnel, ce qui conduit à des problèmes de pollution par diffusion de platine provenant du creuset ou bien encore d'inhomogénéité chimique due à une trop grande viscosité du liquide à cette température. La seconde solution solide mise en évidence a pour formule  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  avec une structure moyenne qui s'apparente à celle du polymorphe hexagonal de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .<sup>102,118</sup> La phase  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  présente deux polymorphes, un monoclinique stable à température ambiante avec des propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante remarquables une fois dopé  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ <sup>119,120</sup> et un autre polymorphe hexagonal peu étudié car non-stable à température ambiante mais dont les propriétés de luminescence persistante seraient encore meilleures.<sup>121</sup> Par l'ajout de  $\text{SiO}_2$  à la composition  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , K. Al Saghir et A. Fernandez-Carrion ont montré l'existence de la solution solide  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  dans laquelle un désordre chimique et une cristallisation orientée ont également été identifiés. Ils permettent d'expliquer le faible effet de biréfringence observé dans ce matériau.<sup>118,122</sup> De plus, c'est le passage par la cristallisation du verre qui a permis de stabiliser la forme hexagonale dérivée du polymorphe hexagonal de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Une fois dopée, la solution solide  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  présente des propriétés de luminescence persistante.<sup>118,123,124</sup> Cependant, la synthèse du verre nécessite de recourir à l'ADL. Afin de travailler dans un système dont les températures de fusion et de vitrification soient plus basses et donc faciliter la synthèse de grandes pièces, le pseudo-binaire (1-X)  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{X BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  a été exploré par C. Monteiro (2019) au cours de sa thèse.<sup>125</sup> La synthèse du verre parent peut être obtenue en four conventionnel pour le domaine  $0,4 \leq X \leq 0,8$  avec une température d'élaboration minimale pour la composition  $X = 0,5$  (Figure.2.15). L'analyse par DRX sur poudre des céramiques obtenues après cristallisation à 1050°C du verre parent a mis en évidence l'existence de deux solutions solides,  $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$  et  $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ . Pour la composition  $X=0,5$  on note la présence des deux solutions solides en simultané.



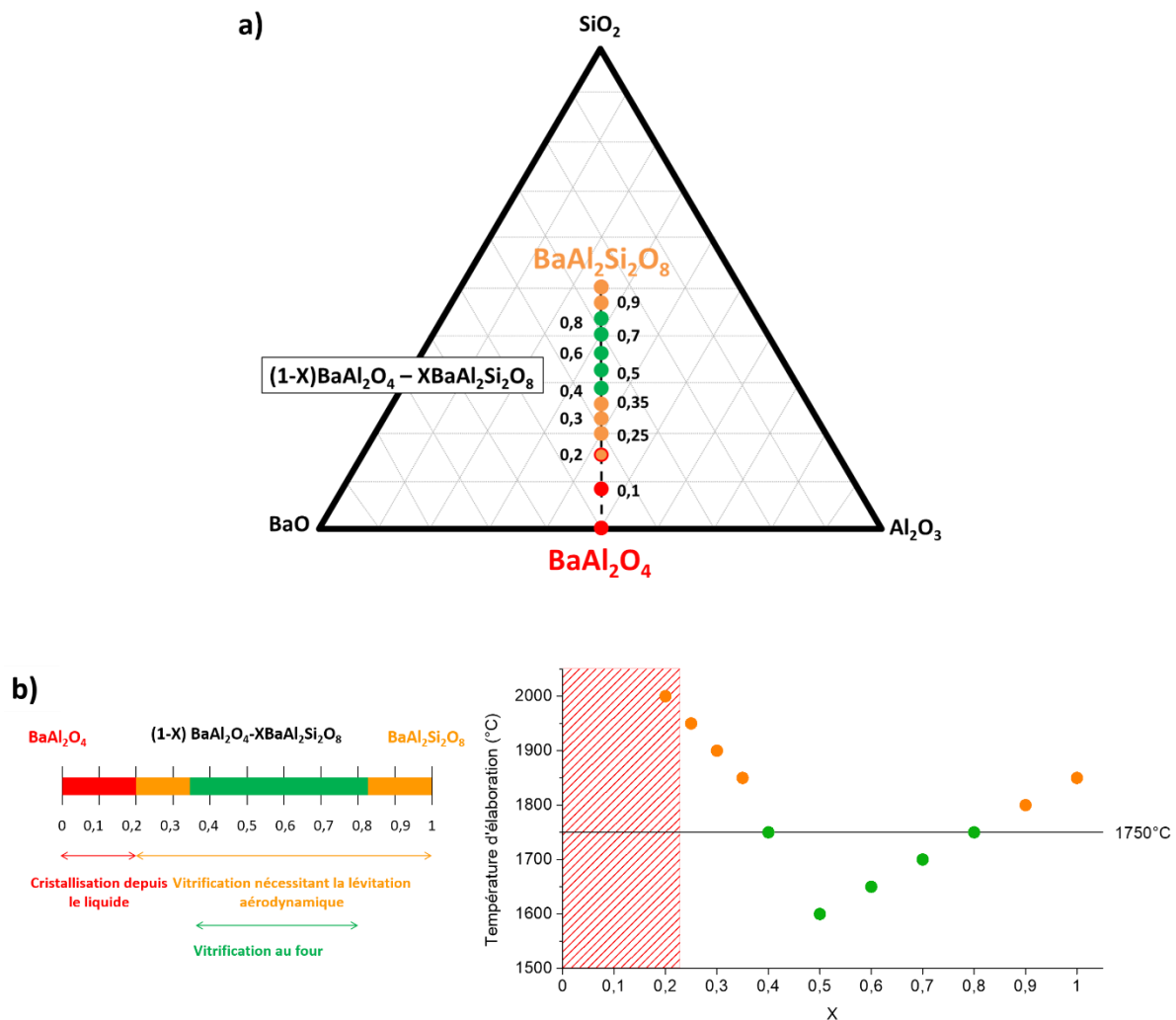


Figure.2.15 a) Diagramme ternaire  $BaO - SiO_2 - Al_2O_3$  et positionnement du pseudo-binaire  $BaAl_2O_4 - BaAl_2Si_2O_8$ . b) Représentation des températures d'élaborations des compositions étudiées le long du pseudo-binaire  $BaAl_2O_4 - BaAl_2Si_2O_8$ .

La structure moyenne de chacune des solutions solides a été déterminée en combinant de la diffraction électronique et des affinements de diffractogrammes des rayons X sur poudre en laboratoire et synchrotron, puis observée par STEM-HAADF à la résolution atomique. La solution solide  $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$  existe dans le domaine  $0,2 \leq X \leq 0,3$  et présente une structure moyenne proche de la structure moyenne hexagonal  $P\bar{6}2c$  de la solution solide  $Sr_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$ .<sup>118</sup> La substitution d' $Al^{3+}$  par des  $Si^{4+}$  conduit à un désordre structural avec la création de sites mixtes Al/Si et des lacunes de  $Ba^{2+}$  pour compenser les charges (Figure.2.16). Une étude comparable a été menée sur la solution solide  $Ba_{1+y/2}Al_{2+y}Si_{2-y}O_8$   $0,8 \leq X < 1$  dont la structure moyenne est similaire à celle de  $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$   $P63/mcm$ .<sup>106</sup> Dans cette solution solide, la substitution de  $Si^{4+}$  par des  $Al^{3+}$  conduit à un désordre chimique et structural avec la création de sites mixtes Al/Si et d'un site supplémentaire  $Ba^{2+}$  partiellement occupé  $Ba_2$  (Figure.2.17). Dans le domaine de composition  $0,3 < X < 0,8$  on note la présence conjointe des deux solutions solides en plus ou moins grande proportion.

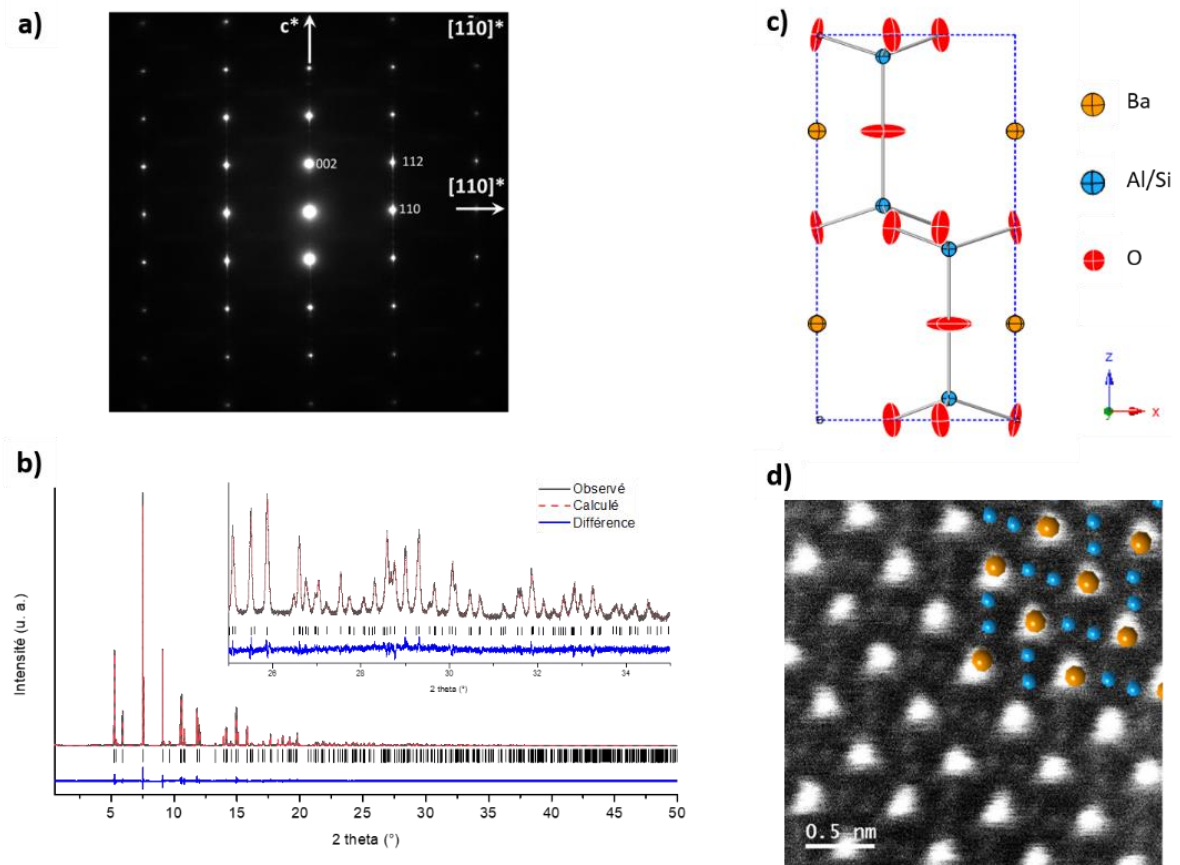


Figure.2.16 a) SAED selon l'orientation  $[1\bar{1}0]$  de la céramique  $X=0,2$ . b) Affinement Rietveld de données synchrotron pour la céramique  $X=0,2$ . c) Modèle structural  $P6_2c$  de la solution solide  $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$ . d) Image STEM-HAADF à la résolution atomique selon l'orientation  $[010]$  de la céramique de composition  $X=0,3$  (colonne atomique de Ba en orange et de Al/Si en bleu).

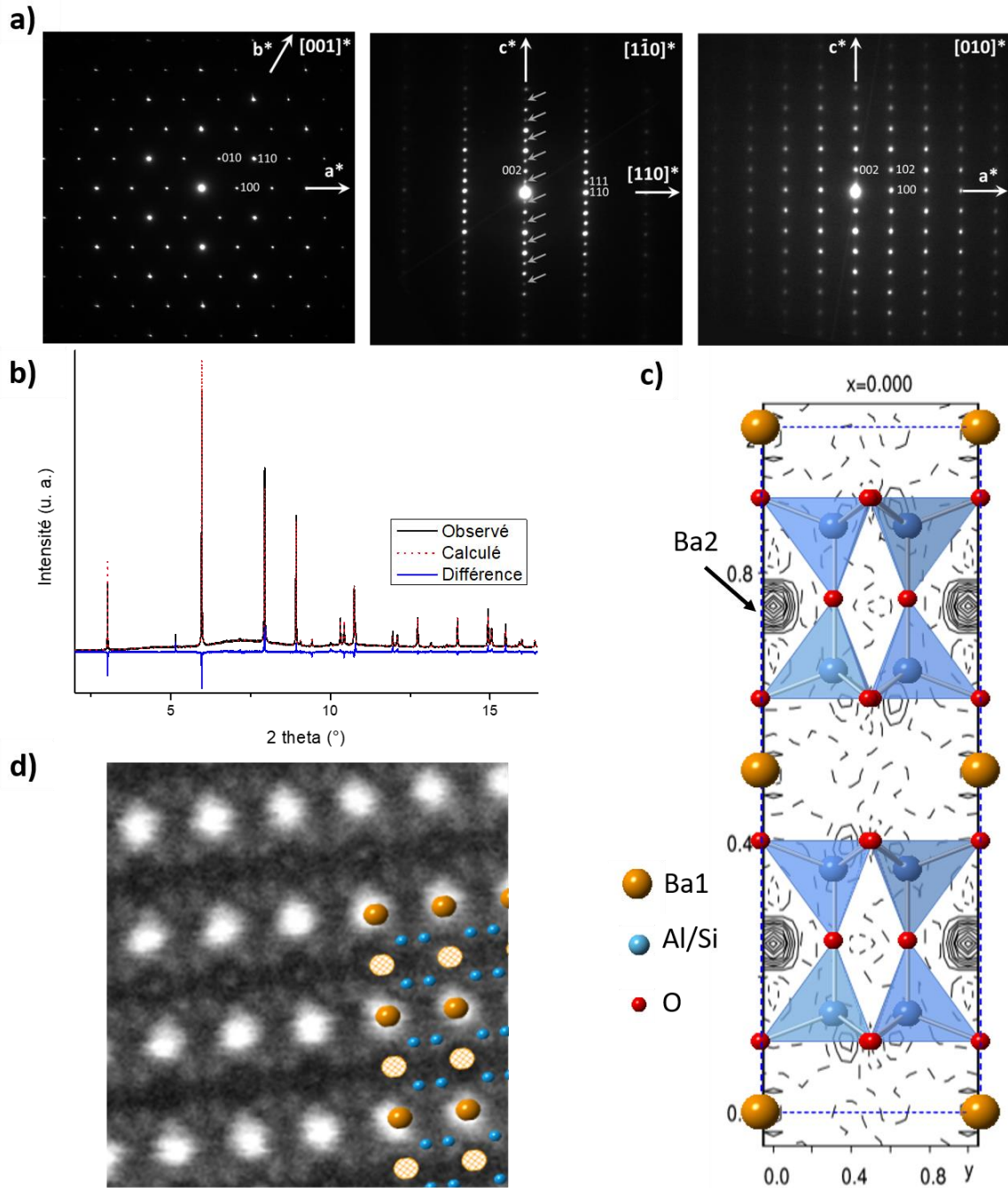


Figure.2.17 a) SAED selon les orientations  $[001]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[010]$  de la céramique  $X=0,8$ . b) Affinement Rietveld de données synchrotron pour la céramique  $X=0,8$ . c) Modèle structural  $P63/mcm$  de la solution solide  $Ba_{1+y/2}Al_{2+y}Si_{2-y}O_8$ . d) Image STEM-HAADF à la résolution atomique selon l'orientation  $[110]$  de la céramique de composition  $X=0,8$  (colonne atomique de Ba1 en orange, de Ba2 en orange hachuré et de Al/Si en bleu).<sup>125</sup>

Dans le domaine de la solution solide  $Ba_{1-y/2}Al_{2-y}Si_yO_4$ , des céramiques transparentes ont pu être synthétisées pour les compositions  $X=0,25$  et  $0,3$  (Figure 2.18.a). Bien que la structure soit hexagonale, leur transparence remarquable peut être expliquée par l'effet d'une croissance cristalline orientée et d'une diminution de la biréfringence due au désordre introduit par la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Si^{4+}$ . Plus étonnant encore, des céramiques biphasiques transparentes de composition  $X=0,35$  et  $0,4$  ont pu être obtenues (Figure 2.18.a). Malgré la présence d'une

phase secondaire de symétrie hexagonale ( $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ), leur transparence reste remarquable. Une étude plus approfondie de leur microstructure, par MET, montre un enchevêtrement nanométrique des deux phases cristallines (Figure 2.18.c). Des observations à l'échelle atomique selon l'orientation  $[010]$  mettent en lumière une cohérence des deux réseaux selon l'axe  $a$ , accommodation rendue possible par la souplesse chimique et structurale que permettent les solutions solides.

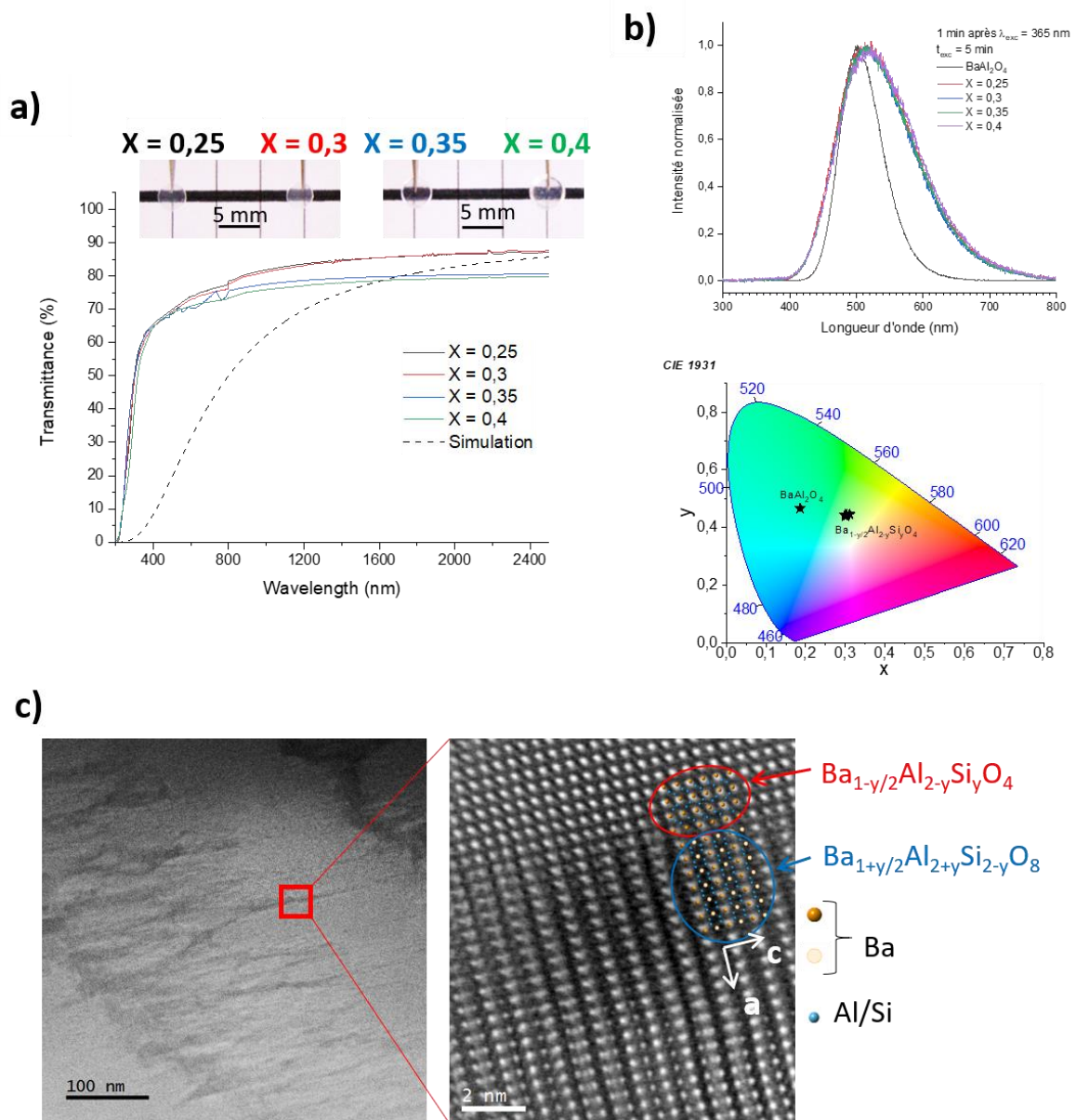


Figure.2.18 a) Courbes de transmittance pour les céramiques monophasiques  $X=0,25$  et  $0,3$  ( $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$ ) et biphasiques  $X=0,35$  et  $0,4$  ( $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4 + \text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$ ). En encart les photographies des céramiques transparentes. b) En haut - Spectres d'émission en luminescence persistante après une excitation de 5min à 365nm, des compositions  $X=0 - 0,25 - 0,3 - 0,35 - 0,4$  dopées  $1\text{Eu}^{2+}/2\text{Dy}^{3+}$ . En bas - Report dans un diagramme CIE (Commission Internationale de l'éclairage) des couleurs émises par les échantillons ( $X=0 - 0,25 - 0,3 - 0,35 - 0,4$ ) en luminescence persistante. c) Images HRSTEM-HAADF, selon l'orientation  $[010]$ , de la céramique biphasique  $X=0,4$ . La phase sombre correspond à  $\text{Ba}_{1+y/2}\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{2-y}\text{O}_8$  (structure ajoutée en encart bleu) et la phase claire à  $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$  (structure ajoutée en encart rouge).

Dans le cadre d'une collaboration avec B. Viana de l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) et de la thèse de V. Castaing, les quatre compositions précédentes ( $X=0,25 - 0,3 - 0,35 - 0,4$ ) ont été co-dopées avec les cations  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$  et des mesures de luminescence persistante ont été menées. Les spectres d'émission obtenus sont tout à fait comparables à celui de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  avec cependant un élargissement de la bande d'émission, ce qui cause un léger glissement vers le blanc de la couleur émise (Figure 2.18.b). Les résultats sont identiques pour les quatre compositions, ce qui laisse penser que la phase secondaire ( $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ) ne participe pas à l'émission. Le rendement mesuré pour ces quatre compositions semble également meilleur que  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  grâce à un mécanisme de luminescence différent causé par la substitution  $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$  et la création de lacunes de  $\text{Ba}^{2+}$ .

Bien que ces résultats soient encourageants, seul le verre de composition  $X=0,4$ , qui conduit à une céramique biphasique, peut être synthétisée en four commercial. Il faut pour cela monter à la température limite de  $1750^\circ\text{C}$  comme pour  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  (partie 2.3.1). De plus, les résultats sont très mitigés car les grandes pièces perdent de leur transparence après cristallisation. Pour améliorer ces limitations, un autre système est en cours d'exploration,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Il pourrait également être envisagé d'autres types de substitution comme  $\text{Al}/\text{Ga}$  et  $\text{Si}/\text{Ge}$  afin d'abaisser les températures de fusion et de vitrification.

### Système YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG –  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) cristallin transparent est un matériau qui trouve des applications dans le domaine des luminophores<sup>126</sup>, des scintillateurs<sup>127</sup> et des lasers<sup>126</sup>. Il est principalement synthétisé sous forme de monocristaux par croissance à partir du liquide fondu et a une structure cubique. De tels cristaux sont limités en termes de taille, de forme et de taux de dopage, c'est pourquoi les céramiques polycristallines transparentes de YAG semblent être de très bons candidats.<sup>128</sup> Cependant, leur synthèse n'est pas aisée et requiert des procédés de frittage à haute température et haute pression. De plus, la transparence de ces matériaux polycristallins nécessite une élimination de la porosité et des phases secondaires.<sup>128</sup> En collaboration avec l'équipe du Pr J. Li of the University of Science and Technology of Beijing (Chine), une autre voie a été explorée, celle de la synthèse d'une céramique polycristalline transparente à base de YAG par cristallisation complète du verre.<sup>129</sup> La synthèse du verre de YAG est cependant très difficile même par ADL<sup>130,131</sup>; d'autre part l'existence d'une trop grande différence de densité entre le verre  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et la phase cristalline de même composition entraîne la formation de fissures dans la céramique, ce qui provoque une perte de transparence. Pour pallier ces limitations, l'idée fut donc de se décaler de la stœchiométrie du YAG en ajouter un excès contrôlé d'alumine afin de diminuer la température d'élaboration du verre parent (Figure 2.19.a) et de favoriser une cristallisation nanométrique. Par ADL, il a été possible d'élaborer une série de verres homogènes (sans séparation de phases) et la céramique la plus transparente a été obtenue par cristallisation de la composition 74mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (Figure 2.19.b). Cette céramique montre en effet une transparence remarquable dans le domaine du visible jusqu'au proche infra-rouge ( $6\mu\text{m}$ ) et rivalise avec la transmittance théorique maximale du YAG.



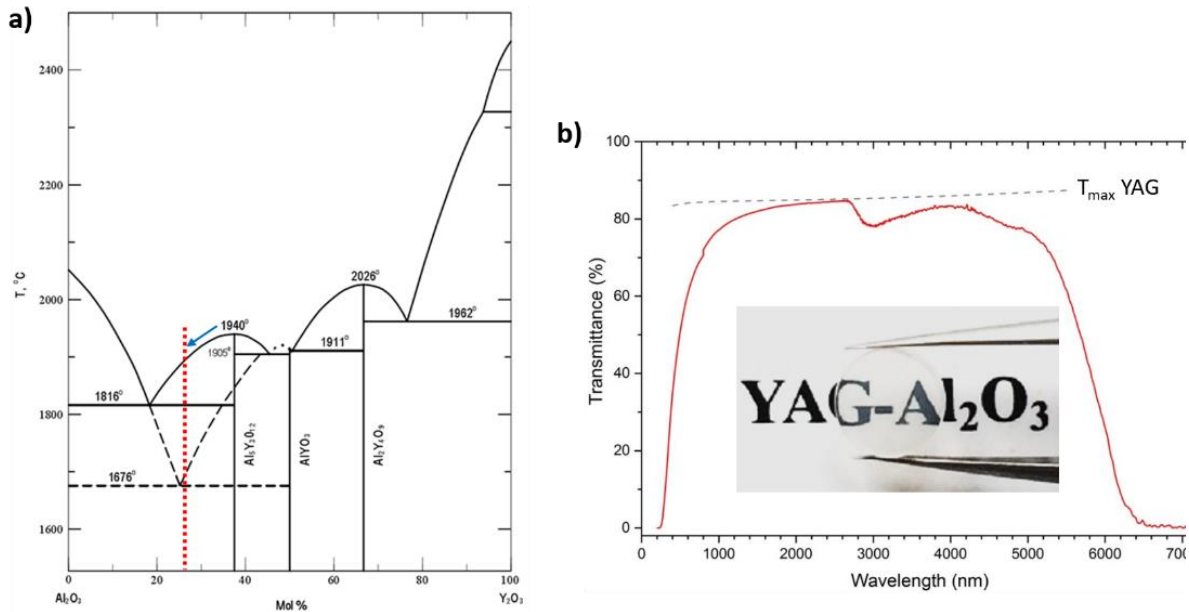


Figure.2.19 a) Diagramme de phases du système  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . La ligne rouge en pointillée indique l'emplacement de la composition 26mol%  $Y_2O_3$  – 74mol%  $Al_2O_3$ . b) Spectre de transmission de la céramique biphasique  $YAG-Al_2O_3$  dans le domaine UV-Visible – proche et moyen Infra-Rouge. L'épaisseur de l'échantillon est de 1.5mm et le texte situé à 2cm en-dessous.<sup>129</sup> La ligne hachurée représente la transmittance théorique maximale du YAG.<sup>132</sup>

La microstructure a été finement caractérisée en couplant les techniques de DSC, DRX, MEB et MET. Cette céramique est biphasique et se compose de nanocristaux de YAG (77 pds%), séparés par de fins domaines d' $Al_2O_3$  (23 pds%) (Figure 2.20.a et b). On ne remarque ni porosité, ni verre résiduel, ni fissuration. L'affinement Rietveld effectué sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre permet de préciser qu'il s'agit de l'alumine  $\gamma$  (Figure 2.20.c). En imagerie STEM-HAADF, le YAG apparaît plus claire car plus lourd ( $Z=14$ ) que l'alumine ( $Z=10$ ), il est donc plus facile dans ce mode d'imagerie de bien différencier les deux phases (Figure 2.20.b). On peut voir que les grains de YAG forment un réseau interconnecté en 3-D.

Le verre initial ne montre pas de séparation de phases certainement grâce au refroidissement rapide (300 $^{\circ}C/s$ ) que subissent les échantillons après fusion par ADL. Cependant, il n'est pas exclu que dès le début du traitement thermique de cristallisation il y ait simultanément une séparation de phases et cristallisation car les deux phases ne sont pas stables en tant que verre. Ce mécanisme conduirait à un taux de germination volumique très important et expliquerait la microstructure observée, à savoir la formation de multiple nanograins de YAG d'environ 30nm de diamètre. La dispersion en taille est d'ailleurs assez faible (5 à 50nm). C'est cette cristallisation nanométrique du YAG et de l'alumine qui permet, selon la théorie de Rayleigh – Gans – Debye, de conserver la transparence du verre dans cette céramique biphasique.<sup>84</sup> De plus, bien que la différence de densité soit notable entre le verre de YAG et la phase cristalline de YAG, il n'y a pas de fissuration. Il est possible que ce soit l'alumine qui absorbe ces contraintes via une relaxation structurale.

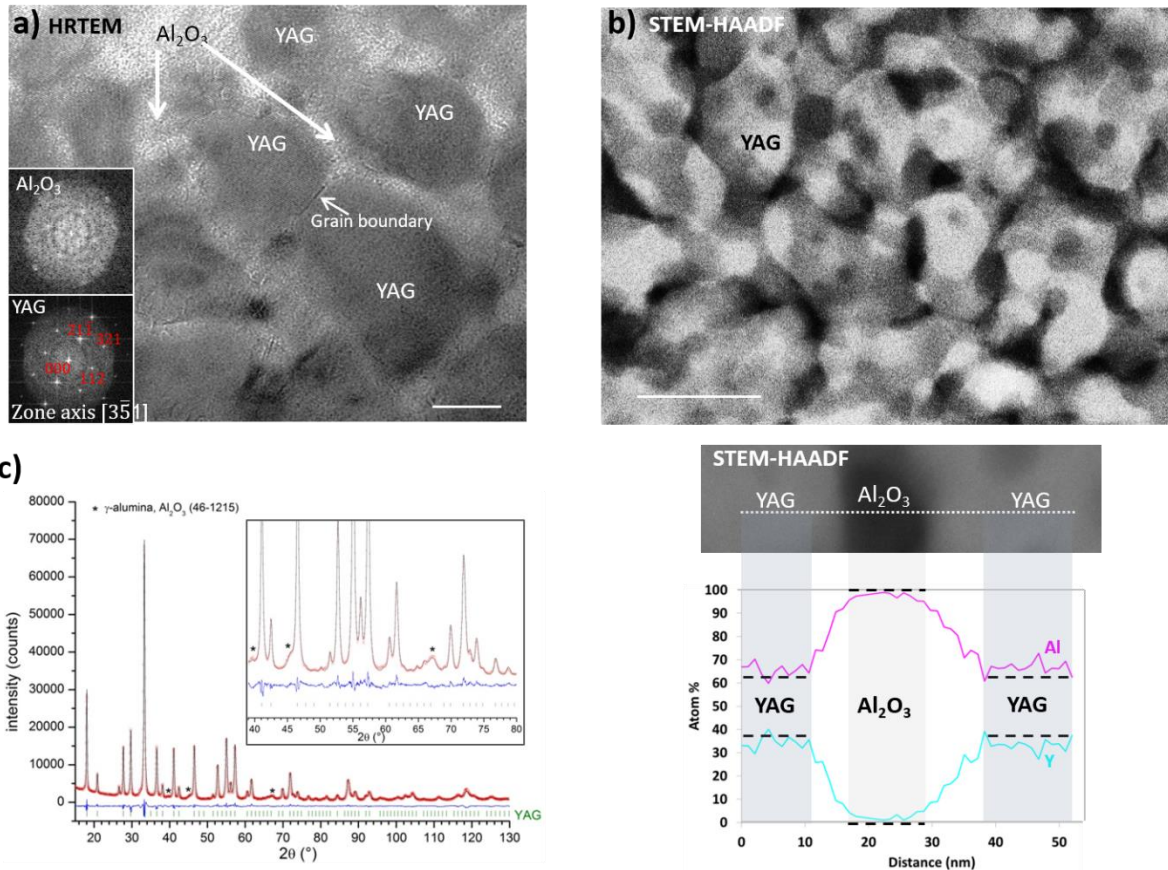


Figure.2.20 a) Image TEM de la céramique YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  montrant deux phases cristallines : fins domaines d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  entourant des nanograins de YAG reliés les uns aux autres (échelle : 20nm). Les FFT correspondantes sont mises en encart. b) Image STEM-HAADF de la céramique biphasique YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  montrant un réseau 3-D des cristaux de YAG (phase claire) séparés par de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (phase sombre). L'échelle correspond à 50nm. Profils EDS de la teneur en cations à travers les différentes phases. c) Diffraction sur poudre des rayons X de la céramique biphasique YAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 74  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtenue par cristallisation du verre via un simple traitement thermique de 2h à 1100°C.

Les céramiques YAG –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  montrent une très bonne stabilité en température. Dans le domaine de température des traitements thermiques de cristallisation [900-1100°C], la taille des cristaux de YAG évolue peu et la teneur en YAG dans la céramique reste constante (Figure 2.21.a). La distribution homogène et nanométrique de l'alumine autour des grains de YAG permet de freiner de façon efficace la vitesse de croissance du YAG par un phénomène de barrière. Nous avons pu voir que les grains de YAG forment un réseau en 3-D interconnecté en partageant des joints de grain. Cette microstructure est typique d'une croissance par coalescence, comme peuvent en attester les observations réalisées en HRTEM (Figure 2.21.b). Ces deux grains partagent déjà leur plans (21 $\bar{1}$ ) avec une faible désorientation de 6°, signe d'une coalescence en cours.

La dureté et la limite élastique de la céramique biphasique 74mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 26mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ont été obtenues par nanoindentation couplé à un AFM (Atomic Force Microscope). Les résultats montrent que la dureté, 23.6GPa, est supérieure à celle du monocristal de YAG et de céramiques transparentes de YAG, 21GPa. Cette augmentation de dureté est liée à la présence de l'alumine et à la taille nanométrique de la microstructure selon la loi de Hall-Petch. Après dopage au  $\text{Ce}^{3+}$ , la céramique composite nanocristalline YAG –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthétisée à 1100°C montre un très bon

rendement en photoluminescence (87.5%), tout à fait comparable à celui du monocristal YAG :Ce<sup>3+</sup> commercialisé. Ces performances sont liées à une très bonne cristallinité des grains de YAG, ce qui rend ce matériau envisageable pour des applications de LED blanche entre autres (Figure 2.21.c). Il est également possible de contrôler la couleur émise par photoluminescence en contrôlant l'épaisseur et le taux de dopage en ions Ce<sup>3+</sup>. Ces travaux se poursuivent actuellement en collaboration avec the Institute of Process Engineering (IPE Beijing Chine) sur les compositions LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

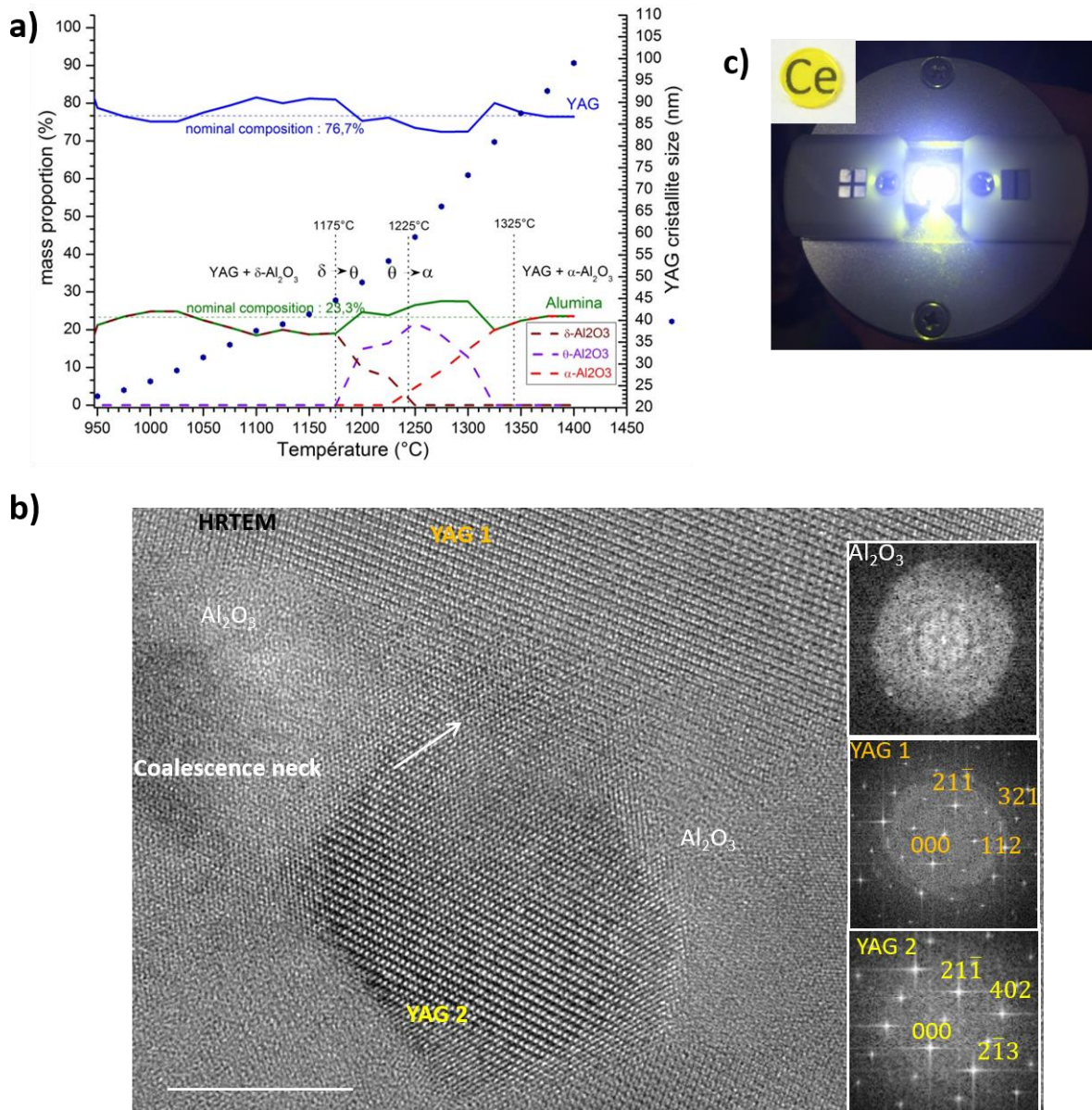


Figure.2.21 a) Evolution de la teneur en YAG et des polymorphes d'alumine (axe des ordonnées à gauche) ainsi que de la taille des cristallites de YAG (axe des ordonnées à droite), en fonction de la température. b) Image HRTEM montrant deux grains de YAG en cours de coalescence avec la formation d'un pont (l'échelle correspond à 10nm). Les FFT respectives des deux grains de YAG, orientés selon  $[3\bar{5}1]$  et  $[\bar{1}42]$  sont mis en encart. Les plans  $(21\bar{1})$  des deux grains sont quasi parallèles avec une rotation de  $6^\circ$ . c) Photographie d'une WLED à base de céramique YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous un courant de 60mA.<sup>129</sup>



## 2-4 Autres matériaux composites : Nouvelles vitrocéramiques pour applications optiques

### 2-4-1 Introduction

Les vitrocéramiques sont des matériaux issus de la cristallisation partielle et contrôlée d'un verre.<sup>133</sup> Elles se composent de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse, ce qui permet de combiner à la fois les avantages du verre (large domaine de composition, synthèse et mise en forme facilitées et absence de porosité) avec les propriétés physiques (mécanique, thermique et optique) associées à la phase cristalline. Il est donc primordial, si l'on veut contrôler les propriétés des vitrocéramiques, de contrôler leur microstructure ; à savoir aussi bien la composition et taille des domaines vitreux que la nature et l'arrangement géométrique des phases cristallines (taille, morphologie, distribution ...).<sup>134</sup>

Depuis les années 1950, de nombreux travaux ont porté sur la compréhension des mécanismes de cristallisation dans les verres, c'est-à-dire aux processus de nucléation et de croissance, afin de mieux contrôler la microstructure et donc les propriétés des vitrocéramiques. Le premier paramètre important est la composition du verre parent car elle définit la nature des phases cristallines qui se forment et le type de mécanisme nucléation / croissance mis en jeu. Il existe deux grandes familles de nucléation, la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène se produit spontanément en volume dans le verre initial. Elle serait initiée par des variations locales de composition et de densité en lien avec l'agitation thermique. La nucléation hétérogène est activée par un défaut ou hétérogénéité tel qu'une surface, une interface (inclusion, porosité) ou une impureté. Elle peut donc aussi bien se produire à la surface du verre parent, qu'en volume à l'aide d'un agent nucléant ou dans le cas d'un verre démixé. On parle également de cristallisation congruente dans le cas où la phase cristalline qui se forme, a la même composition que le verre parent ou non-congruente dans le cas contraire. Le traitement thermique de cristallisation qui sera appliqué au verre parent est également primordial car il peut conditionner la nature des phases cristallines mais également la taille des cristallites et leur quantité.<sup>135</sup>

Comme précédemment exposé pour les céramiques transparentes, les vitrocéramiques peuvent conserver la transparence du verre parent dans certaines conditions. En effet, la création de centres de diffusion durant la cristallisation, comme les interfaces entre deux milieux d'indices différents, les joints de grains, entraîne une perte de la transparence. Afin de minimiser ce phénomène de diffusion, il faut soit privilégier des milieux isotropes avec une faible différence d'indice de réfraction entre le verre et la phase cristalline, soit limiter la taille des cristallites qui diffuseront peu la lumière visible si elles restent inférieures à environ cinq fois la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\leq 70\text{nm}$ ). Cette dernière approche est la plus couramment utilisée. La taille des cristallites peut être contrôlée par un traitement thermique de cristallisation adapté. Afin de limiter la taille des cristaux dans la vitrocéramique, il est également possible d'utiliser des compositions vitreuses qui présentent une démixtion ou une séparation de phases nanométrique.<sup>136,137</sup> Un verre démixé est composé de deux phases amorphes de compositions différentes. La séparation de phases peut se faire selon un mécanisme de nucléation/croissance ou de décomposition spinodale.<sup>138,139</sup> La taille des domaines peut être contrôlée directement via la composition initiale du verre, ce qui permet après un traitement thermique de cristallisation de limiter la taille des domaines cristallins lors de l'obtention de la vitrocéramique.

## 2-4-2 Nouvelles vitrocéramiques transparentes d'oxydes

L'étude des mécanismes de cristallisation dans le verre est une thématique majeure de l'équipe CERAM et c'est assez naturellement que je me suis intéressée à ce sujet car il y avait une forte résonance avec mes précédentes études réalisées lors de mes différents postes. Les vitrocéramiques transparentes sont des matériaux qui offrent des applications dans le domaine de l'optique<sup>140-142</sup> surtout s'il est possible de conserver la transparence du verre initial après cristallisation. Pour cela, il faut maîtriser la taille des cristallites, leur répartition et leur concentration en contrôlant les processus de cristallisation. C'est dans ce but que S. Chenu durant son postdoctorat (2013) s'est intéressé à l'utilisation de verres à séparation de phase car dans ce cas la taille des domaines cristallisés va pouvoir être contrôlée par la taille des domaines démixés. Cette voie a permis de développer de nouvelles vitrocéramiques nanostructurées transparentes.<sup>143-145</sup>

### Système $GeO_2 - ZnO - Ga_2O_3$

En 2011, le groupe de Pan à Atlanta a rapporté la synthèse d'une céramique de gallogermanate de zinc dopée  $Cr^{3+}$  montrant d'impressionnantes propriétés de luminescence persistante.<sup>146</sup> Ces spinelles à base de  $ZnGa_2O_4$  sont d'un intérêt pour faire de l'imagerie médical, ce sont cependant actuellement des céramiques opaques qui sont synthétisées par frittage en voie solide sous forme de poudre. Des travaux récents menés dans l'équipe CERAM ont montré que les propriétés de luminescence persistante dans le rouge étaient améliorées dans ces matériaux type spinelle lorsqu'à partir de la composition  $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}$ , une partie du gallium était substitué par du germanium et du zinc, conduisant à une solution solide  $Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) synthétisée par voie solide.<sup>147</sup> Le développement de matériaux transparents permettrait d'augmenter l'intensité de la lumière émise en favorisant une émission provenant de tout le volume et non pas uniquement de la surface comme c'est le cas pour les matériaux opaques. Comme vu précédemment, la synthèse récente de céramiques transparentes par cristallisation complète et congruente de verre massif a ouvert de belles perspectives dans ce domaine. Malheureusement, les compositions présentées par Pan et al. ainsi que la solution solide  $Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) ne sont pas vitrifiables, il n'est donc pas possible de procéder à une cristallisation congruente. Néanmoins, l'insertion d'oxyde de germanium tend à favoriser la formation d'un verre et cette limitation peut être contournée en passant par la synthèse de vitrocéramiques dont la phase cristalline serait  $ZnGa_2O_4$ .

Le système  $GeO_2 - ZnO - Ga_2O_3 - Na_2O$  a ainsi été exploré dans le cadre du postdoctorat de S. Chenu, ce qui a permis de développer de nouveaux verres et vitrocéramiques nanostructurés hautement transparents dans le domaine du visible et de l'infrarouge (jusqu'à  $6\mu m$ ) (Figure 2.22). Une série de verres riches en  $GeO_2$  a été obtenue par un simple procédé de fusion / trempe dans un four conventionnel à une température de fusion assez basse,  $1300-1400^\circ C$ . Ces verres présentent une séparation de phase nanométrique distribuée de façon homogène et dérivant d'un mécanisme de nucléation / croissance (Figure 2.22.a). Des analyses EDS montrent que les nodules contiennent du germanium, du gallium et du zinc sous forme d'oxydes tandis que la matrice est quasiment exclusivement constituée d'oxyde de germanium. Après un traitement thermique approprié à assez basse température ( $600-800^\circ C$ ), une vitrocéramique conservant la transparence du verre parent ainsi que la nanostructuration initiale peut être obtenue (Figure 2.22.b et d). Chaque nodule cristallisé dans la vitrocéramique se compose en fait de plusieurs nanocristallites. La cartographie chimique STEM-EDS et l'imagerie STEM-HAADF à l'échelle nanométrique montrent que les nodules cristallins sont riches en gallium et en zinc tandis que la matrice est constituée d'oxyde de germanium (Figure 2.22.c).



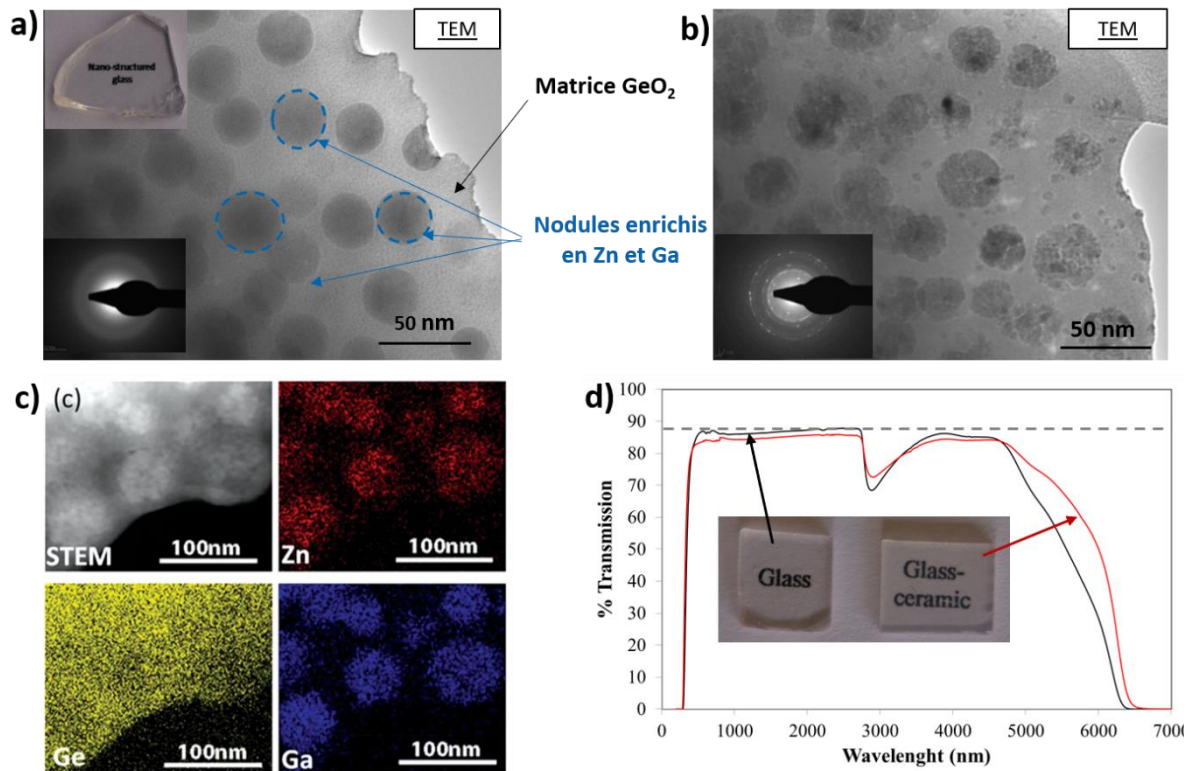


Figure.2.22 Images MET et cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) a) du verre et b) de la vitrocéramique nanostructurée de gallogermanate de zinc ( $80\text{GeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 2.5\text{Na}_2\text{O}$ ). c) Cartographie chimique par STEM-EDS des cations Zn – Ga – Ge et image STEM-HAADF de la vitrocéramique de composition  $80\text{GeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 2.5\text{Na}_2\text{O}$ . d) Courbes de transmittance du verre et de la vitrocéramique de composition  $80\text{GeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 2.5\text{Na}_2\text{O}$  (échantillon de 2mm d'épaisseur). En pointillé transparence maximale théorique (88%) calculée pour  $n=1.67$ .<sup>143</sup>

La transparence des vitrocéramiques dans le domaine visible étant dépendante de la taille des cristallites, elle a pu être optimisée en jouant directement sur la composition nominale et la vitesse de refroidissement (Figure 2.23). Les nanodomains démixés sont amorphes et distribués de façon homogène au sein de la matrice vitreuse. Les ajouts de ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induisent une augmentation de la taille des nodules démixés tandis que l'ajout de Na<sub>2</sub>O la diminue.

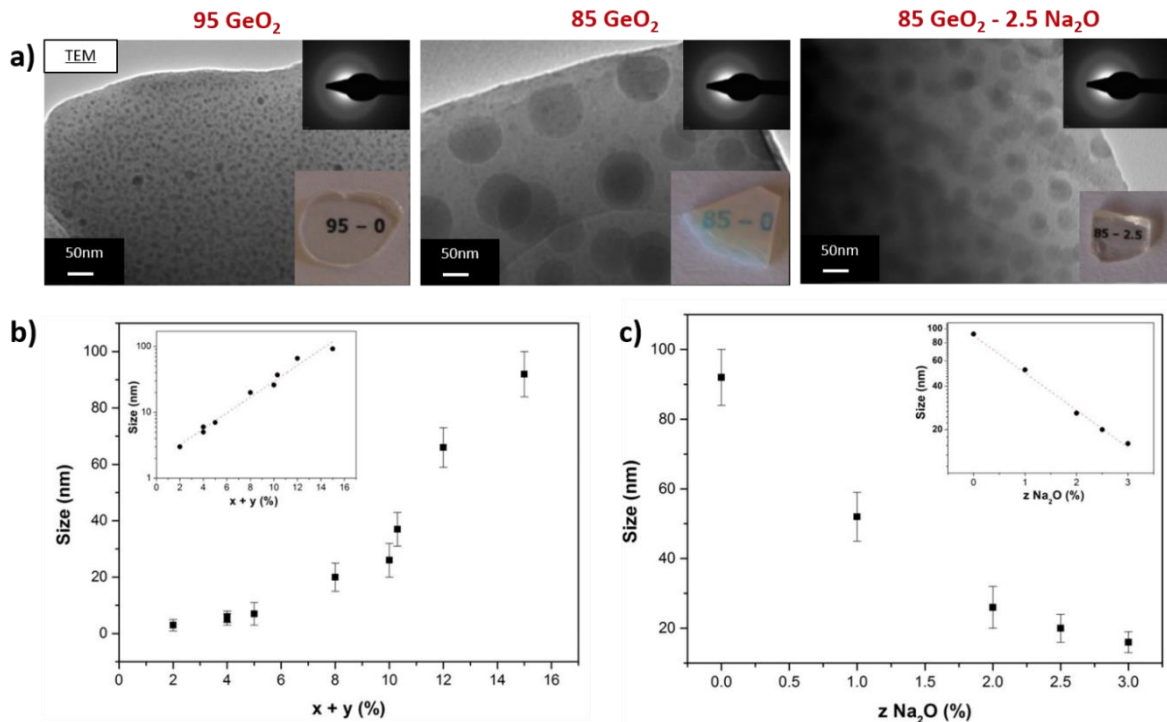


Figure.2.23 Images MET (cliché SAED en encart) montrant l'effet de la composition et de l'ajout de Na<sub>2</sub>O sur la taille des nodules démixés dans le système (100-x-y)GeO<sub>2</sub>-xZnO-yGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+ zNa<sub>2</sub>O) avec x=y. La photographie des verres obtenus est mise en encart. b) et c) Evolutions de la taille des nodules démixés en fonction de x+y (teneur en ZnO et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de l'ajout de zNa<sub>2</sub>O à la composition initiale 85GeO<sub>2</sub> - 7.5 ZnO - 7.5 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>143</sup>

Le meilleur traitement thermique de cristallisation a ensuite été déterminé à l'aide d'une étude couplée DSC - DRX in situ en température menée sur la cristallisation du verre initial (Figure 2.24). Sur la courbe DSC nous pouvons voir que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se situe vers 620°C et qu'il existe deux pics exothermiques successifs à  $T_{x1}=678^\circ\text{C}$   $T_{x2}=819^\circ\text{C}$  qui correspondent respectivement à la cristallisation des nodules (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et de la matrice (GeO<sub>2</sub>). A plus haute température, nous assistons à la fusion de la matrice ( $T_{m1}$ ) puis à celle de l'ensemble du matériau ( $T_{m2}$ ). Pour une température de cristallisation choisie entre  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$ , la vitrocéramique conserve la nanostructuration présente dans le verre initial et donc la transparence de celui-ci. Cependant, pour obtenir des propriétés de luminescence persistance intenses, il est nécessaire d'atteindre une bonne cristallinité ce qui est difficile dans ce système à cause d'un trop faible écart entre  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$ . En effet, il n'est pas possible de recuire le verre au-delà de 800°C sans cristalliser la matrice, ce qui conduit à une perte de transparence. Cependant, ces vitrocéramiques transparentes, une fois dopé aux ions Cr<sup>3+</sup>, montrent tout de même une émission dans le proche infrarouge plus intense que celle du verre équivalent. Cette méthode de synthèse, via un procédé verrier simple et peu couteux, offre la possibilité d'obtenir des vitrocéramiques combinant la transparence du verre et la performance des cristaux en contrôlant la taille des nanoparticules sans risque pour la santé puisqu'elles sont enrobées dans la matrice vitreuse. Ces nouvelles vitrocéramiques à base de germanate montrent une très bonne transparence et des propriétés de luminescence lorsqu'elles sont dopées par des éléments de transition, ce qui ouvre des possibilités dans le domaine de la photonique mais également à l'exploration d'autres domaines de compositions.

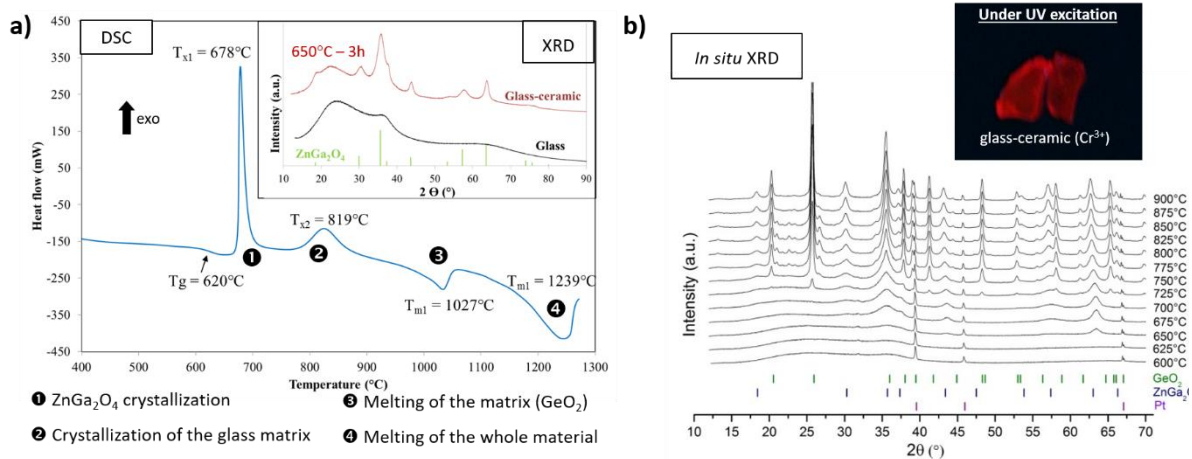


Figure.2.24 a) Courbe DSC d'un verre de composition  $70\text{GeO}_2\text{-}15\text{ZnO}\text{-}15\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}2.5\text{Na}_2\text{O}$ . Diffractogrammes RX du verre et de la vitrocéramique cristallisée à  $650^\circ\text{C}$  en encart. b) Diffractogrammes RX sur poudre in situ en température du verre et en encart photographie de la vitrocéramique après dopage aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  sous excitation UV.<sup>143</sup>

### Système $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$

Dans le système précédent, nous avons vu que la matrice germanate avait une température de cristallisation assez basse et surtout très proche de la température de cristallisation de la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , ce qui était un frein à la synthèse de matériaux hautement cristallin et donc à l'amélioration des propriétés de luminescence de ces vitrocéramiques.<sup>148</sup> Les verres de silice ont une température de cristallisation bien supérieure aux germanates et il est également possible d'élaborer des vitrocéramiques nanostructurées hautement transparentes.<sup>149-151</sup> La substitution de l'oxyde de germanium par de la silice a ainsi été envisagée pour augmenter la température de cristallisation afin d'atteindre un degré de cristallinité plus élevé des nanocristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et donc de meilleures propriétés de luminescence persistante.

A partir du système  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ , des verres montrant une séparation de phase selon le mécanisme de décomposition spinodale, ont pu être élaborés pour des teneurs de silice proche de 50-60% molaire (Figure 2.25). Par la suite nous avons concentré nos travaux sur la composition  $55\text{SiO}_2\text{-}17\text{ZnO}\text{-}23\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  car le verre est obtenu par fusion en four classique à  $1600^\circ\text{C}$ . De plus, lors du traitement thermique de cristallisation seule la phase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  se forme et il est possible d'obtenir jusqu'à 50% massique de cristaux. La taille finale des cristallites peut être contrôlée par les conditions de recuits, ce qui permet de moduler la transparence de la vitrocéramique (Figure 2.25).

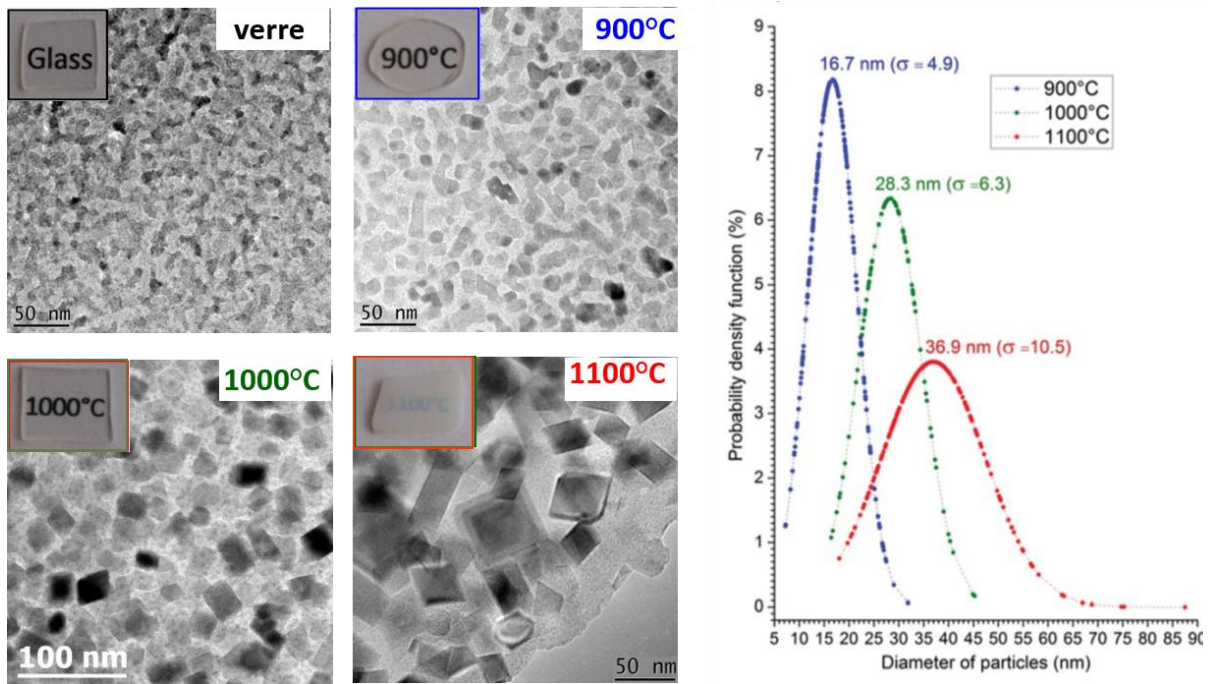


Figure.2.25 Images MET du verre et des vitrocéramiques cristallisées à 900°C – 1000°C – 1100°C pour la composition  $55\text{SiO}_2 - 17\text{ZnO} - 23\text{Ga}_2\text{O}_3 - 5\text{Na}_2\text{O}$  et distribution de la taille des cristallites dans les vitrocéramiques. En encart photographies du verre et des vitrocéramiques associées.<sup>144</sup>

Une étude couplant DRX sur poudre in situ en température (E. Véron) et MET (STEM-HAADF et STEM-EDS) sur des échantillons recuits à différentes températures a été menée afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation / croissance au sein de ce matériau (Figure 2.26). Le verre se compose de deux phases vitreuses, une phase riche en  $\text{SiO}_2$  et contenant du  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (phase sombre) et une autre enrichie en  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$  (phase claire) (Figure 2.26.c). On peut voir que lors du chauffage, la germination est le mécanisme prépondérant jusqu'à 850°C puisqu'il y a augmentation de la fraction cristallisée tandis que la taille moyenne reste nanométrique (Figure 2.26.a et b). Au-delà de 850°C la fraction de phase cristallisée est maximale et la taille des cristaux augmente, c'est la croissance qui devient dominante (Figure 2.26.a et b). La première phase qui se forme a pu être caractérisée comme une phase spinelle métastable (pseudo-spinelle) très riche en Ga par rapport à  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . C'est cette phase qui apparaît en contraste claire sur les images STEM-HAADF. La cristallisation de cette phase, dont la composition est différente de la composition initiale du nodule vitreux, entraîne une diffusion de Ga et Si vers la matrice vitreuse riche en  $\text{SiO}_2$  (phase sombre sur les images STEM-HAADF) (Figure 2.26.c et d). C'est cette phase cristalline pseudo-spinelle que l'on trouve dans la vitrocéramique recuite à 900°C. Par la suite, en augmentant la température, cette phase métastable évolue vers la phase stable  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dont la composition moins riche en Ga provoque la diffusion de Ga supplémentaire vers la matrice silicatée restée vitreuse (Figure 2.26.a, c et d). C'est la phase cristalline que l'on retrouve dans la vitrocéramique synthétisée à 1000°C. D'autre part, la quantité de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  qui a diffusé dans la matrice silicatée vitreuse au cours du processus de cristallisation, devenant excessive par rapport à la limite de solubilité, va conduire à une seconde démixtion et résulter en la formation de nouveaux nodules nanométriques riches en  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Figure 2.26.c). Ces nodules sont indiqués par des flèches grises sur la cartographie du Ga de la vitrocéramique 1000°C. Leur taille va augmenter progressivement en passant de 1-2nm dans la vitrocéramique synthétisée à 900°C, à 3-5nm dans celle obtenue à 1000°C, c'est-à-dire lorsque l'on passe de la phase pseudo-spinelle à la phase



ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Une schématisation des mécanismes mis en jeu durant la cristallisation de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été proposé dans la Figure 2.27.

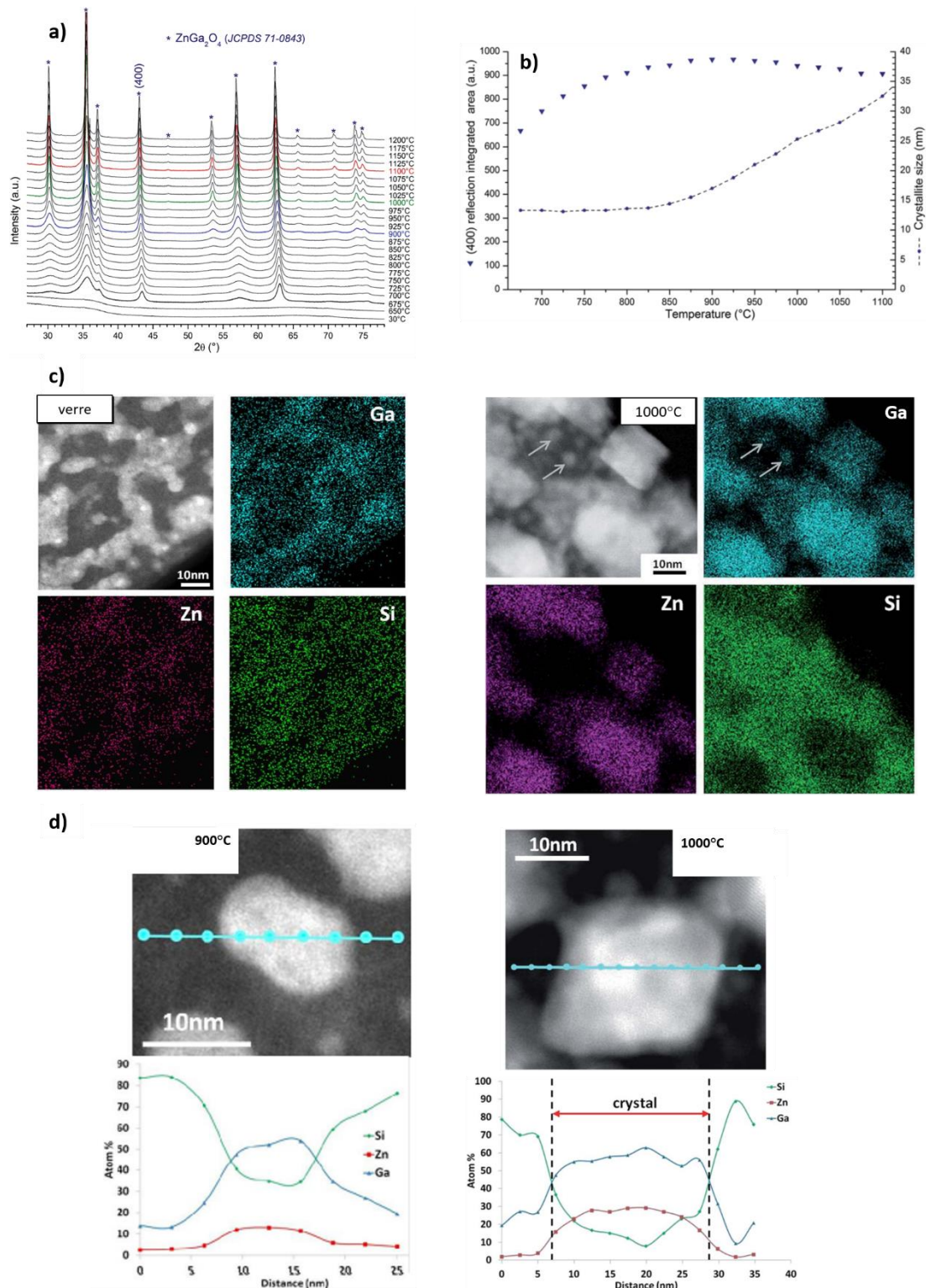


Figure.2.26 a) DRX sur poudre in situ en température du verre de composition 55SiO<sub>2</sub> – 17ZnO – 23Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5Na<sub>2</sub>O. b) Evolution de l'aire intégrée de la réflexion (400) et de la taille des cristallites de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. c) Images STEM-HAADF et cartographies EDS des cations (Zn, Ga et Si) du verre et de la vitrocéramique obtenue à 1000°C. d) Images STEM-HAADF et profils des cations (Ga en bleu, Zn en rouge et Si en vert) par STEM-EDS des vitrocéramiques obtenues à 900°C et 1000°C.



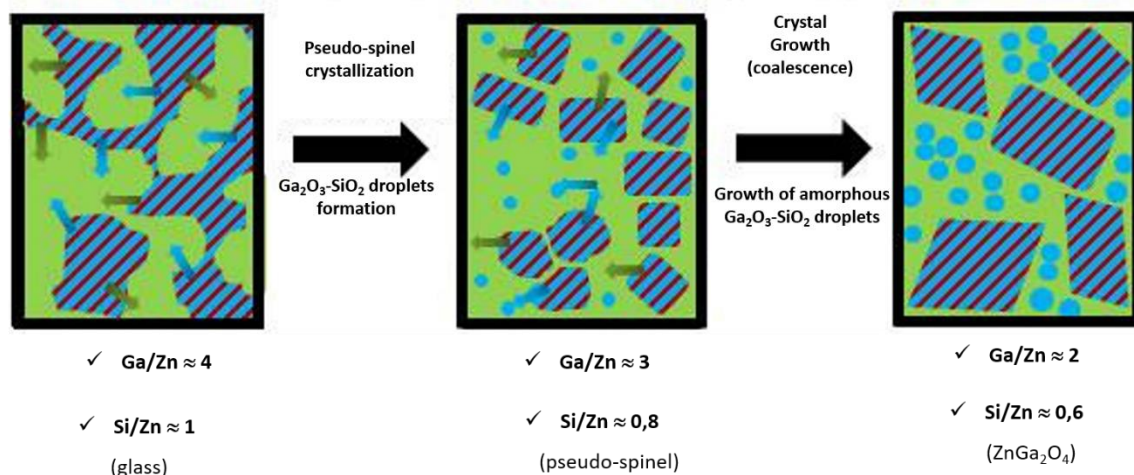


Figure.2.27 Représentation schématique du mécanisme de cristallisation de  $ZnGa_2O_4$  durant un traitement thermique dans un verre silicaté à séparation de phase. Le  $SiO_2$  est représenté en vert, le  $ZnO$  en rouge et  $Ga_2O_3$  en bleu. <sup>144</sup>

En contrôlant la composition du verre initial et le traitement de cristallisation, il a été possible de synthétiser une vitrocéramique transparente avec 50% massique de cristaux de  $ZnGa_2O_4$  (Figure 2.28). La taille de ces nanocristaux reste petite et assez peu dispersée avec une bonne cristallinité, ce qui assure la transparence du matériau (Figure 2.25 et 2.26.a). Une fois dopée au chrome, cette vitrocéramique possède des propriétés de luminescence persistante remarquables (Figure 2.28) et la transparence du matériau assure une émission en volume contrairement aux céramiques opaques. <sup>144</sup> Ces vitrocéramiques transparentes apparaissent tout à fait intéressantes pour la signalétique de sécurité ou de nuit.

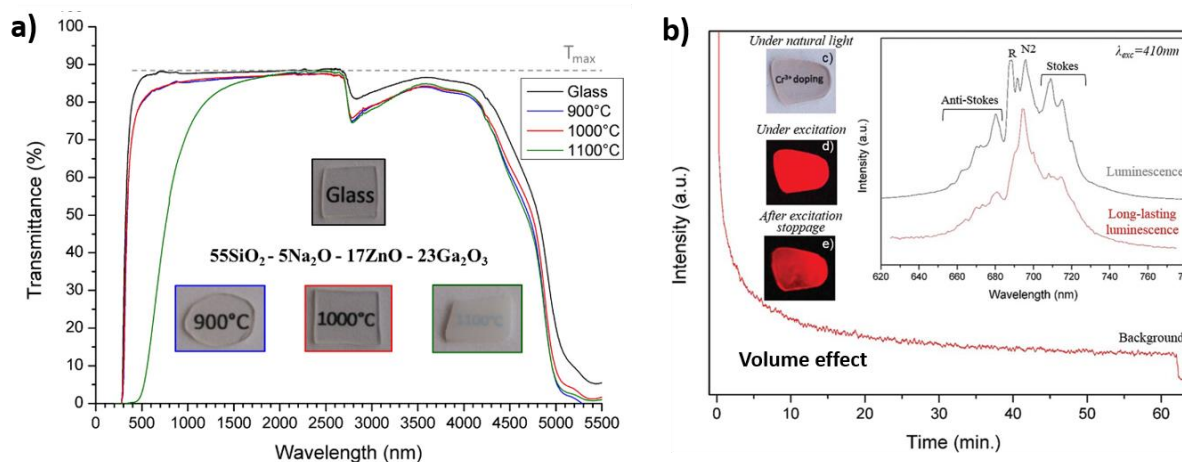


Figure.2.28 a) Courbes de transmittance du verre et des vitrocéramiques élaborées à 900°C, 1000°C et 1100°C (échantillons de 1.5mm d'épaisseur). b) Luminescence persistante rouge en volume de la vitrocéramique transparente dopée  $Cr^{3+}$  et élaborée à 1000°C. <sup>144</sup>

## 2-5 Collaborations

Le développement de nouvelles (vitro-)céramiques transparentes par cristallisation du verre massif nous a permis d'établir de nombreuses collaborations nationales et internationales dans des domaines d'applications assez variés (IRCER et XLIM de Limoges, Université de Guilin et IPE-Beijing, Université de Séville, ISCR Rennes, Centre d'Optique, Photonique et Laser (COPL) de l'Université de Laval au Canada, etc).

Un projet ANR (FOCAL) porté par l'équipe a notamment été obtenu en collaboration avec les laboratoires IRCER et XLIM à Limoges. Le but était de démontrer la faisabilité de nouvelles fibres optiques à cœur (vitro-)céramique pour des applications laser. En effet, la céramique présente l'avantage d'avoir une meilleure tenue mécanique et thermique que le verre, ce qui doit permettre d'augmenter la puissance laser. Pour la synthèse de ces fibres le procédé « powder in tube » développé à XLIM a été utilisé. Il consiste à mettre la poudre de verre dans un tube de silice et de fibrer l'ensemble. De nombreux paramètres doivent être contrôlés comme la composition initiale, le fibrage (vitesse, température), la taille du cœur, le traitement de recuit, le type et le taux de dopage (Cr, Ni, Ti) car ils influencent directement la microstructure et donc les propriétés (Figure 2.29). L'un des verrous a été la diffusion de la silice provenant de la gaine vers le cœur de la fibre. Ce phénomène provoque d'une part un enrichissement de la composition nominale en  $\text{SiO}_2$  et d'autre part crée un gradient de composition chimique et donc de microstructures. Afin de pouvoir mettre en lumière ces évolutions microstructurales du cœur de la fibre à l'interface cœur/gaine par imagerie MET, une méthodologie originale a été développée pour préparer des lames minces en coupe transversale à travers toute la fibre. Nous avons ainsi pu noter une diminution de la taille et de la fraction des nanocristallites dans le cœur vitrocéramique. Pour s'affranchir ou diminuer l'amplitude de ce phénomène, un dépôt d'alumine a été testé à l'intérieur de la gaine pour créer une zone tampon. Une autre voie explorée a été la modification des compositions nominales mais cela ne modifie pas la présence du gradient. D'autres problèmes ont nécessité de nombreux tests et ajustements comme la présence d'OH, ou de pollution provenant du broyage du verre. La réalisation de nouvelles fibres optiques a permis le dépôt d'un brevet : G.Humbert, D.Pomarede, J.-L.Auguste, M.Allix, C.Genevois, S.Chenu, G.Delaizir, 'Fabrication d'une fibre optique à cœur vitrocéramique par le procédé poudre pour la réalisation de sources optiques fibrées', brevet : FR N° 18 52502 22.03.2018 (2018).

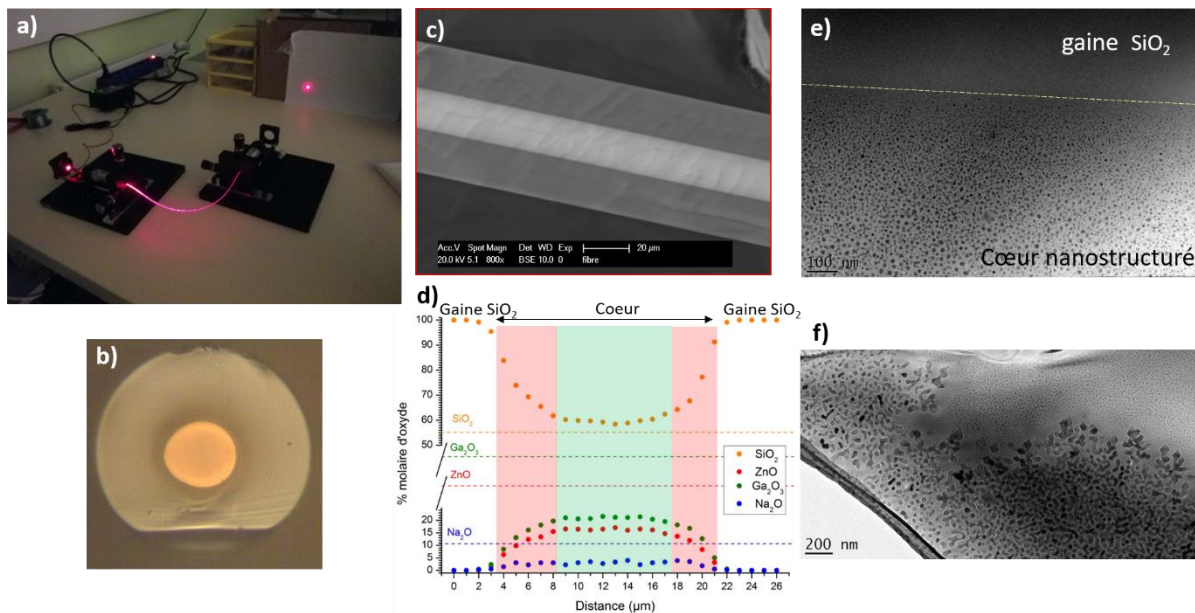


Figure.2.29 Fibre à cœur vitrocéramique dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ . a) Test de guidage de la lumière. b) Image de la coupe transversale d'une fibre. c) Image MEB (BSE) de la coupe longitudinale d'une fibre. d) Profil de composition par MEB-EDS à travers le cœur d'une fibre et montrant un enrichissement en  $\text{SiO}_2$ . e et f) Images MET en champ clair montrant l'évolution microstructurale de l'interface gaine ( $\text{SiO}_2$ ) / cœur ainsi qu'au centre de la fibre.

## 2-6 Sélection de publications

Ci-dessous sont proposées quelques publications sélectionnées pour illustrer ce chapitre. Les publications indiquées en bleu sont fournies en annexe.

**S. Chenu, E. Veron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen and M. Allix.** Long-lasting luminescent ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2 (4), pp10002-10010.

**S. Chenu, E. Veron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, M. Allix.** Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics. *Advanced optical materials*, **2014**, 2 (4), 364-372

**K. Al Saghir, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Duchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot, M. Allix.** Transparency through structural disorder: a new concept for innovative transparent ceramics. *Chemistry of Materials*, **2015**, 27 (2), 508-514

**M. Boyer, S. Alahrache, C. Genevois, M. Licheron, F.X. Lefevre, C. Castro, G. Bonnefont, G. Patton, F. Moretti, C. Dujardin, G. Matzen, M. Allix.** Enhanced transparency through second phase crystallization in BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> scintillating ceramics. *Crystal Growth and Design*, **2016**, 16 (1), 386-395

**A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, E. Veron, JR Duclere, Y. Launay, T. Hayakawa, C. Genevois, F. Brisset, F. Célarié, P. Thomas, G. Delaizir.** Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications. *Advanced Optical Materials*, **2016**, 4 (10), 1482-1486

**X. Ma, X. Li, J. Li, C. Genevois, B. Ma, A. Etienne, C. Wan, E. Véron, Z. Peng, M. Allix.** Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics. *Nature communications*, **2018**, 9, 1175

M. Boyer, X. Yang, A.J. Fernandez Carrion, Q. Wang, E. Véron, C. Genevois, L. Hennet, G. Matzen, E. Suard, D. Thiaudière, C. Castro, D. Pelloquin, L.B. Kong, X. Kuang, M. Allix. First transparent oxide conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6 (13), 5276-5289

**V. Castaing, A. D. Sontakke, J. Xu, A.J. Fernandez-Carrion, C. Genevois, S. Tanabe, M. Allix, B. Viana.** Persistent energy transfer in ZGO:Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>: a new strategy to design nano glass-ceramics featuring deep red and near infrared persistent luminescence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2019**, 21, 19458-19468.

**C. Mével, J. Carreaud, G. Delaizir, J-R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu.** First ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, **2021**, 41, 4934-4941

# 3- Apport de la microscopie électronique en transmission pour la détermination structurale de nouvelles phases cristallines

## 3-1 Introduction

Des voies de synthèse novatrices sont explorées au sein de l'équipe, telles que la cristallisation à partir de verres d'oxydes ou encore la cristallisation directement à partir du liquide fondu à haute température. Lors de nos travaux, et parfois de manière fortuite, nous avons pu mettre en lumière le potentiel de ces voies de synthèse originales pour l'exploration et l'élaboration de nouvelles phases cristallines ou structures hors-équilibres ou métastables jusqu'alors inaccessibles par voie solide classique.

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur de la synthèse en four de trempe mais également sur un procédé développé au CEMHTI : la lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser CO<sub>2</sub> (ADL). Ce procédé est sans contact, ce qui évite les problèmes de pollution dus à l'utilisation de creusets. De plus, le chauffage par laser CO<sub>2</sub> permet d'atteindre de très hautes températures (>2500°C). Les vitesses de trempe peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés par seconde en coupant simplement les lasers. Enfin, il est également possible de contrôler la vitesse de refroidissement en faisant varier la nature du gaz lévitant (argon, O<sub>2</sub>, He). Les conditions opératoires exceptionnelles obtenues sur ce dispositif ont permis d'élargir grandement les domaines vitrifiables classiques et donc les possibilités d'élaboration de nouvelles phases hors-équilibres ou métastables.

Afin de déterminer la structure de ces nouvelles phases cristallines, nous avons utilisé une approche couplant plusieurs techniques de pointes : diffraction des rayons X et des neutrons, diffraction électronique, spectroscopie RMN (collaboration avec l'équipe MatRMag), spectroscopie Raman (collaboration avec l'équipe OR2T). Dans ce cadre collaboratif, je m'emploie à développer des méthodologies sur des techniques analytiques complémentaires autour de la microscopie électronique en transmission (imagerie STEM / spectroscopie EDS / spectroscopie EELS) à l'échelle atomique ou plus exactement à l'échelle de la colonne atomique. Mon expérience acquise durant mes postes précédents a ainsi pu être valorisée et trouver un écho dans cette reconversion thématique dans le domaine des verres et des (vitro-)céramiques.

## 3-2 Mise en ordre cationique dans de nouvelles céramiques transparentes de mëlilite : SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Comme nous avons pu le voir précédemment, les céramiques transparentes sont des matériaux qui peuvent être utilisés dans le domaine de l'optique. L'idée étant de pouvoir combiner la transparence de ces matériaux, qui permet une (excitation)/émission en volume, à des propriétés d'émission comme la luminescence. Les dopants de type terre-rare présentent de fines raies d'émission dont la longueur d'onde est proche de celle de la matrice hôte, ce qui permet, après excitation, d'obtenir une couleur d'émission très bien définie ainsi qu'une forte intensité. Les mëlilites ABC<sub>3</sub>O<sub>7</sub> offrent, de par leur structure en couche, une flexibilité permettant l'incorporation de terres-rares actives. Les céramiques de type SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> avec des terre-rares de large rayon ( $RE = \text{La à Y}$ ) sont des matériaux reconnus pour leurs propriétés de luminescence et sont synthétisés sous forme de monocristaux ou de matériaux pulvérulents.<sup>152-156</sup> Durant la thèse de M. Boyer (2016) puis d'H. Bazzaoui (en cours), nous avons cherché à obtenir de nouvelles céramiques transparentes dans ce système en utilisant l'ADL. Cette approche



innovante qu'est la cristallisation complète et congruente d'un verre, nous a permis de synthétiser des céramiques transparentes avec des terres-rares de grande taille ( $RE = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho and Y}$ ) mais également de petites terres-rares ( $RE = \text{Er, Tm, Yb, Lu}$ ) qui jusqu'alors avaient été peu étudiées notamment parce qu'elles ne sont pas synthétisables par réaction solide classique.<sup>157,158</sup> En passant par la cristallisation du verre il est alors possible d'accéder à ces phases métastables. Nous avons ainsi obtenu des céramiques denses sans porosité, avec de fins joints de grains et une taille de grain micrométrique (Figure 3.1.a et b). Les différentes colorations viennent de la terre-rare utilisée. En plus de la structure classique tétragonale  $P\bar{4}2_1m$  (avec  $a \approx 7.9 \text{ \AA}$  et  $c \approx 5.2 \text{ \AA}$ ) composée d'un site cristallographique mixte Sr/RE (Figure 3.2.a), ces nouvelles céramiques peuvent cristalliser sous la forme d'un autre polymorphe. Les données de DRX et diffraction électronique montrent une série additionnelle de réflexions signant l'existence d'une surstructure  $3 \times 1 \times 1$  orthorhombique (triple selon l'axe a)  $P2_12_12$  avec  $a \approx 23.70 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 7.92 \text{ \AA}$  et  $c \approx 5.21 \text{ \AA}$  (Figure 3.1.c et d).

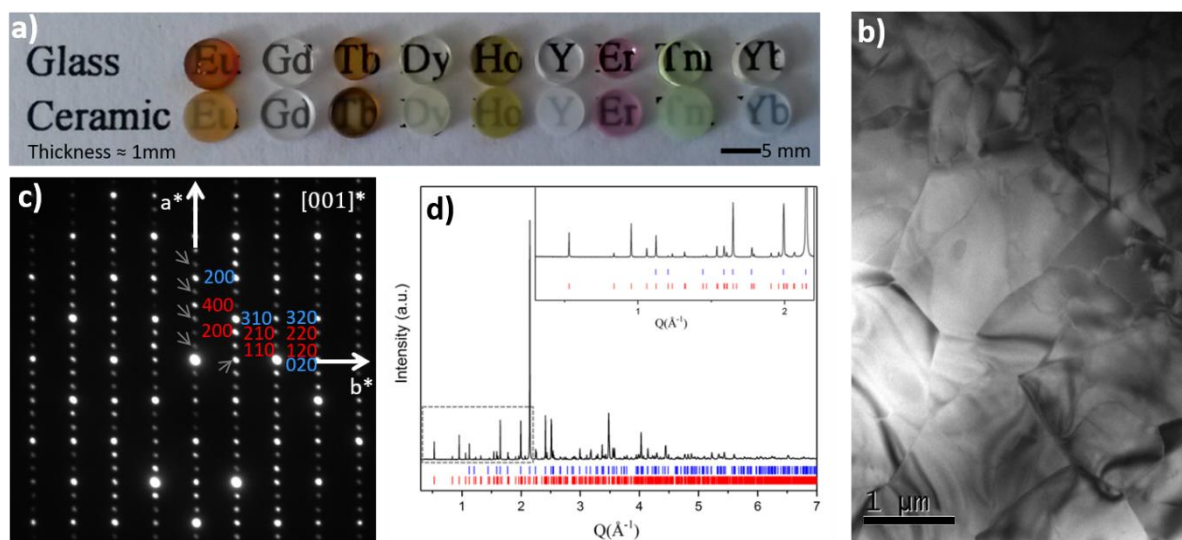


Figure.3.1 a) Photographie des verres et céramiques de  $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$  obtenues par cristallisation complète du verre. b) Micrographie TEM en champ clair de la céramique  $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$  montrant des grains micrométriques et l'absence de verre résiduel et de phase secondaire. c) et d) SAED en axe de zone  $[001]$  de la céramique  $\text{SrTmGa}_3\text{O}_7$  et données de diffraction Synchrotron sur poudre de la céramique  $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ . L'indexation de la structure classique mélicite tétragonale ( $P\bar{4}2_1m$ ) est en bleue et l'indexation de la surstructure orthorhombique  $3 \times 1 \times 1$  ( $P2_12_12$ ) est en rouge.<sup>158</sup>

En s'appuyant sur une étude détaillée de cette surstructure par affinement Rietveld combiné à partir de données de diffraction de rayonnement synchrotron (SPD) et neutron (NPD) sur poudre, nous avons montré l'existence d'une mise en ordre partielle des sites mixtes Sr/RE. Cette surstructure se compose d'un site resté mixte Sr1/RE1 ( $\approx 50 : 50$ ), un site terre-rare RE2 et un site strontium Sr3 (Figure 3.2.a). Par MET il est possible de visualiser ces différents sites de façon distincte à condition d'orienter l'échantillon selon l'axe de zone  $[001]$ . Les cartographies STEM-EDS des cations (Sr, Yb et Ga) à l'échelle atomique pour la mélicite  $\text{SrYbGa}_3\text{O}_7$ , montrent parfaitement les différents sites (GaO - Sr1/RE1 - RE2 - Sr3) dont la présence des sites mixtes Sr1/Yb1 indiqués par des flèches jaunes (Figure 3.2.b-d). En parallèle, de l'imagerie STEM-HAADF à la résolution atomique a permis de confirmer qu'il n'y avait pas de défaut d'organisation des sites cristallographiques de la structure moyenne déterminée précédemment. Dans le cas de la mélicite  $\text{SrYGa}_3\text{O}_7$  dont la structure moyenne résolue est de type classique ( $P\bar{4}2_1m$ ), j'ai pu observer par imagerie MET qu'à une échelle plus locale elle



laissait apparaître la coexistence au sein d'un même grain, de zones désordonnées (structure classique) et ordonnées (surstructure) (Figure 3.3.a). Ces observations s'expliquent par le fait que la mellilite à base d'yttrium se situe juste à la frontière entre structure classique et surstructure (Figure 3.4.a).

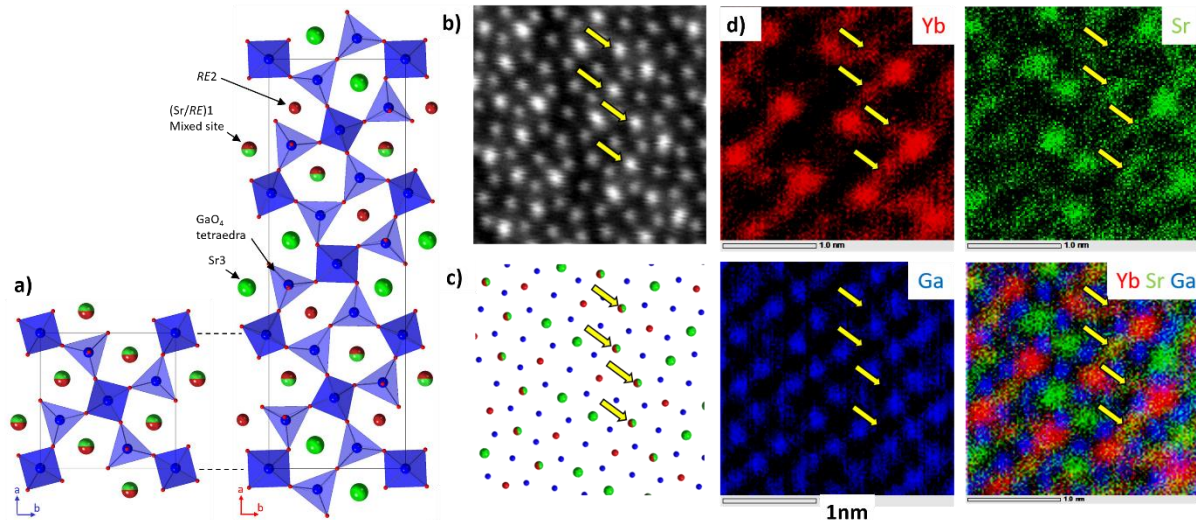


Figure.3.2 a) Projections selon l'axe  $[001]$  de la structure classique mellilite tétragonale ( $P4_21m$ ) et de la surstructure orthorhombique  $3 \times 1 \times 1$  ( $P2_12_12_1$ ), avec les tétraèdres  $GaO_4$  en bleus, le site Sr en vert, le site RE en rouge et le site mixte Sr/RE en vert/rouge. b) Image STEM-HAADF à la résolution atomique de la céramique  $SrYbGa_3O_7$  selon l'axe de zone  $[001]$ . c) Projection de la surstructure de  $SrYbGa_3O_7$  et d) cartographies EDS correspondantes, à l'échelle atomique, des cations Ga (bleu), Sr (vert), Yb en (rouge). Les flèches jaunes indiquent la position du site mixte 50 :50 Sr/Yb.<sup>158</sup>

En partant de ce constat, j'ai alors sondé l'écart à la structure moyenne, c'est-à-dire la possibilité d'une variation du taux d'occupation sur le site mixte Sr1/RE1 autour du modèle moyen 50 :50 à partir d'images STEM-HAADF. En effet, dans ce mode d'imagerie l'intensité totale de chaque colonne atomique peut être reliée à leur composition.<sup>159-161</sup> D'autres facteurs tels que l'épaisseur, le niveau de bruit et l'effet « channeling » peuvent affecter le signal. Pour limiter ces artefacts, les profils d'intensité ont été extraits à partir d'une même image STEM-HAADF en assumant le fait que l'épaisseur, comme les autres facteurs affectant le signal, étaient constants sur une zone de 8nm x 6nm (Figure 3.3.b). J'ai par la suite décomposé le signal par un bruit de fond et des Gaussiennes. En se basant sur de récents travaux, j'ai considéré que le volume de la Gaussienne de chaque pic était proportionnelle à l'intensité totale des électrons diffractés collectés sur le détecteur ADF.<sup>162,163</sup> En accord avec la formule  $V \propto \sum_i (m_i Z_i^n)$ , avec  $n \approx 2$  et  $m_i$  le poids des différents éléments  $i$  dans la colonne atomique, j'ai pu déterminer le facteur  $n$  pour chacun des sites cristallographiques en considérant que Sr1/Yb1 était en moyenne occupé à 50 :50. A partir de ces données, j'ai pu remonter à chaque  $Z$  de chacune des colonnes atomiques (Figure 3.3.c). Nous avons ainsi constaté que l'écart à la valeur du modèle moyen était de l'ordre de 10%, c'est-à-dire assez faible et surtout qu'il était très comparable à ce qui était obtenu pour les sites purs (Sr3 et Yb2) pour lesquels nous n'attendions pas de variation. Nous en avons donc conclu que l'écart à la valeur 50 :50 du site mixte Sr1/Yb1 était faible en tout cas à l'échelle de la colonne atomique pour un échantillon d'épaisseur de l'ordre de 20-50nm, ce qui représente 40 à 100 atomes.

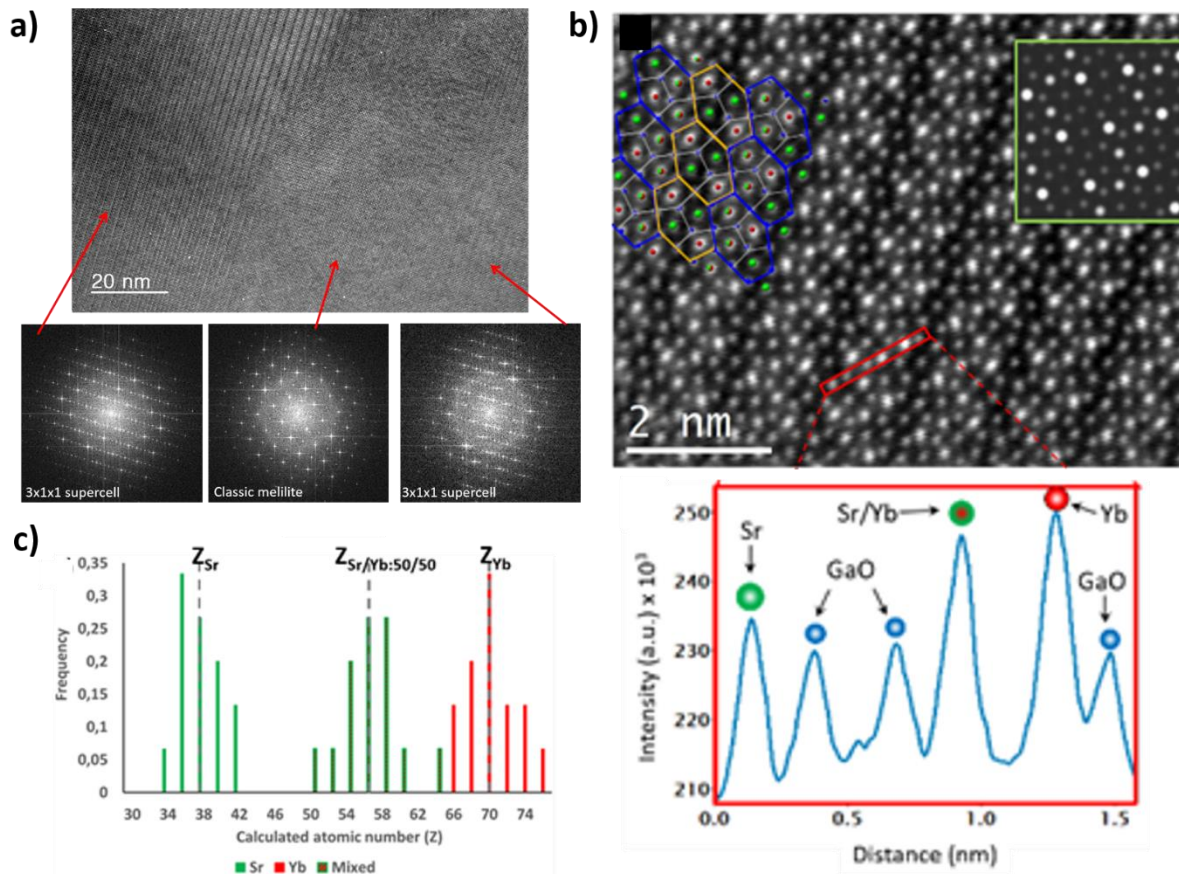


Figure.3.3 a) Image HRTEM selon l'orientation  $[001]$  de la mélilite  $SrYbGa_3O_7$  et les FFT associées. La structure classique désordonnée ( $P\bar{4}2_1m$ ) et la surstructure  $3 \times 1 \times 1$  ( $P2_12_12$ ) coexistent sous forme de nanodomains dans un même grain. b) Image STEM-HAADF à l'échelle atomique, de la céramique  $SrYbGa_3O_7$  orientée selon l'axe de zone  $[001]$ . La structuration en tuiles ainsi qu'une image STEM-HAADF simulée avec le logiciel JEMS, sont ajoutées en encart.<sup>164</sup> Profil d'intensité de la zone marquée en rouge. c) Distribution du numéro atomique moyen ( $Z$ ) calculé à partir des volumes des pics d'intensité pour chacun des sites cristallographiques ( $Yb_1/Sr_1$ ,  $Yb_2$ ,  $Sr_3$ ).<sup>158</sup>

L'étude précédente a montré que la structure tétragonale conventionnelle avec un site cationique désordonné est favorable aux mélilites avec une terre-rare de large rayon ionique ( $RE=Tb$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Y$ ) tandis que la surstructure  $3 \times 1 \times 1$  avec 3 types de site cationique (mixte  $Sr_1/RE_1$ , pur  $RE_2$  et pur  $Sr_3$ ) est favorisée par une grande différence de taille entre les atomes de  $Sr$  et de terre-rares ( $RE=Er$ ,  $Tm$ ,  $Yb$ ,  $Lu$ ). En effet, pour les petites terres-rares, la grande différence de rayon ionique avec le strontium ( $r_{Sr^{2+}}=1,25\text{\AA} < r_{Yb^{3+}}=0,96\text{\AA}$ ) va entraîner une distorsion des canaux pentaédriques formés par les tétraèdres de  $GaO_4$ , plus grands pour  $Sr$  et plus petits pour la terre-rare. La nécessité d'accommoder la structure se fait en passant par une mise en ordre du site A. Toutefois, nous avons montré qu'en contrôlant les conditions de synthèse durant la cristallisation du verre, il est possible de former et de sélectionner le polymorphe ordonné ou désordonné pour  $RE=Tb$ - $Yb$  et  $Y$  (Figure 3.4.a).

Des spectres d'émission de photoluminescence du verre et des céramiques ordonnées et désordonnées ont été enregistrés pour la composition  $SrErGa_3O_7$ . Ils montrent que s'il n'y a pas de différence significative au niveau de l'intensité, il y a une forte structuration de la bande d'émission pour la céramique ordonnée tandis que pour la céramique désordonnée, la forme est

très similaire à celle du verre, ce qui traduit un environnement autour de la terre rare très proche de celui du verre (Figure 3.4.b).

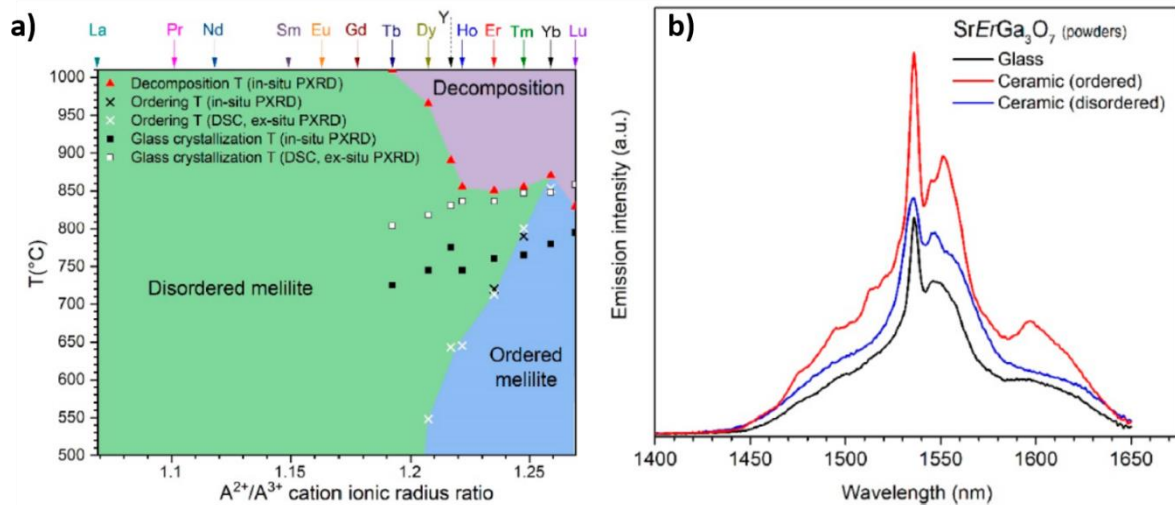


Figure.3.4 a) Diagramme de phases des mélilites  $SrREGa_3O_7$ , montrant le domaine d'existence de la surstructure  $3 \times 1 \times 1$ , en fonction de la température et du rapport des rayons ioniques sur le site A ( $Sr^{2+}/RE^{3+}$ ). Pour  $RE = Tb-Lu, Y$  les points sont obtenus à partir d'expérience DSC et de diffraction des rayons X sur poudre en in situ en température, tandis que pour  $RE = La-Gd$ , les points viennent de la littérature.<sup>165</sup> b) Bande d'émission dans le proche infra-rouge du verre et des céramiques ordonnées et désordonnées de la composition  $SrErGa_3O_7$ . Les échantillons se présentent sous forme de poudre sous excitation à 520nm (lampe Xe).<sup>158</sup>

### 3-3 YAG fortement non-stœchiométriques $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$

Comme nous l'avons vu précédemment (2-3-2 Système YAG- $Al_2O_3$ ), le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG –  $Y_3Al_5O_{12}$ ) cristallin transparent est un matériau qui trouve des applications dans le domaine des luminophores<sup>126</sup>, des scintillateurs<sup>127</sup> et des lasers<sup>126</sup>. Il est actuellement principalement synthétisé sous forme de monocristaux (procédé Czochralski)<sup>166</sup>, de céramiques polycristallines transparentes par réaction solide,<sup>167</sup> de poudres par voie sol-gel<sup>168</sup> ou de céramiques par chauffage laser.<sup>129</sup> Ces modes de synthèse se limitent généralement à la composition stœchiométrique du YAG. Cependant, quelques travaux font état d'un YAG légèrement non-stœchiométrique de type  $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$  limité à de faibles concentrations, e.g. 1% mol  $Y_2O_3$  en excès ( $x = 0.08$ ) dans la composition nominale.<sup>169-171</sup> Pour des compositions non-stœchiométriques nominales supérieures apparaît un mélange polyphasique composé de verre de YAG, de YAG cristallin et de phases eutectiques  $YAlO_3/Al_2O_3$  (Figure 3.5.a).<sup>172</sup>

Des méthodes de synthèse hors-équilibre, comme la cristallisation à partir d'un verre ou la cristallisation directement de l'état liquide, sont des voies développées au sein de l'équipe. Elles permettent d'explorer des domaines de compositions métastables et notamment d'atteindre des structures cristallines avec un fort degré de déviation à la stœchiométrie.<sup>158,173-175</sup>

Durant ses travaux de thèse, W. Cao (2021) a réussi à synthétiser par ADL une série de composés YAG fortement non-stœchiométriques cristallins, de formule  $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). Elle a pour cela utilisé la cristallisation à partir du liquide fondu à haute température et la cristallisation du verre de même composition.<sup>176</sup> La synthèse pour obtenir un échantillon monophasique de YAG est cependant complexe car elle demande des conditions particulières de refroidissement qui doivent être parfaitement maîtrisées. Dans le cadre de cette étude, le refroidissement est provoqué en coupant le chauffage laser et en laissant l'échantillon refroidir



sous le flux de gaz utilisé pour la lévitation. En jouant sur la masse de l'échantillon, il est possible de contrôler la vitesse de refroidissement. Pour les compositions  $0 \leq x \leq 0.25$ , la phase YAG seule peut être obtenue par cristallisation sous gaz argon directement à partir de l'état liquide à condition que la vitesse de refroidissement soit comprise entre  $400^\circ\text{C/s}$  et  $550^\circ\text{C/s}$ , dans le domaine de température  $2100^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$  (Figure 3.5.b). Pour des vitesses de refroidissement plus rapides un verre est obtenu, qui peut par la suite être cristallisé, tandis que pour une vitesse de trempe  $<400^\circ\text{C/s}$  c'est un mélange de YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui en résulte. En augmentant l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ), il est nécessaire d'augmenter la vitesse de trempe. La cristallisation du YAG non-stœchiométrique à partir de l'état liquide sous gaz argon trouve sa limite pour les compositions  $x \geq 0.3$ . En effet, même avec un très petit échantillon, nous obtenons un mélange de YAG + YAP +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Afin de palier à ce problème, d'autres gaz que l'argon ont été utilisés tels que l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et l'hélium ( $\text{He}$ ). Ce dernier donne une vitesse de trempe supérieure aux deux autres, mais qui induit une instabilité de l'échantillon lors de l'expérience (gaz moins porteur) et donc un risque élevé de provoquer une cristallisation hétérogène si l'échantillon touche la buse. L'oxygène ( $\text{O}_2$ ) a été choisi comme compromis à la place de l'argon et a permis pour les compositions  $0.3 \leq x \leq 0.4$  d'obtenir des échantillons vitreux. La céramique de YAG est ensuite obtenue par cristallisation du verre grâce à un traitement thermique de 5h à  $1100^\circ\text{C}$  (Figure 3.5.c). Pour  $x \geq 0.45$ , la formation du verre n'est plus possible et la cristallisation directe du liquide résulte de nouveau en un mélange de YAG+YAP+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

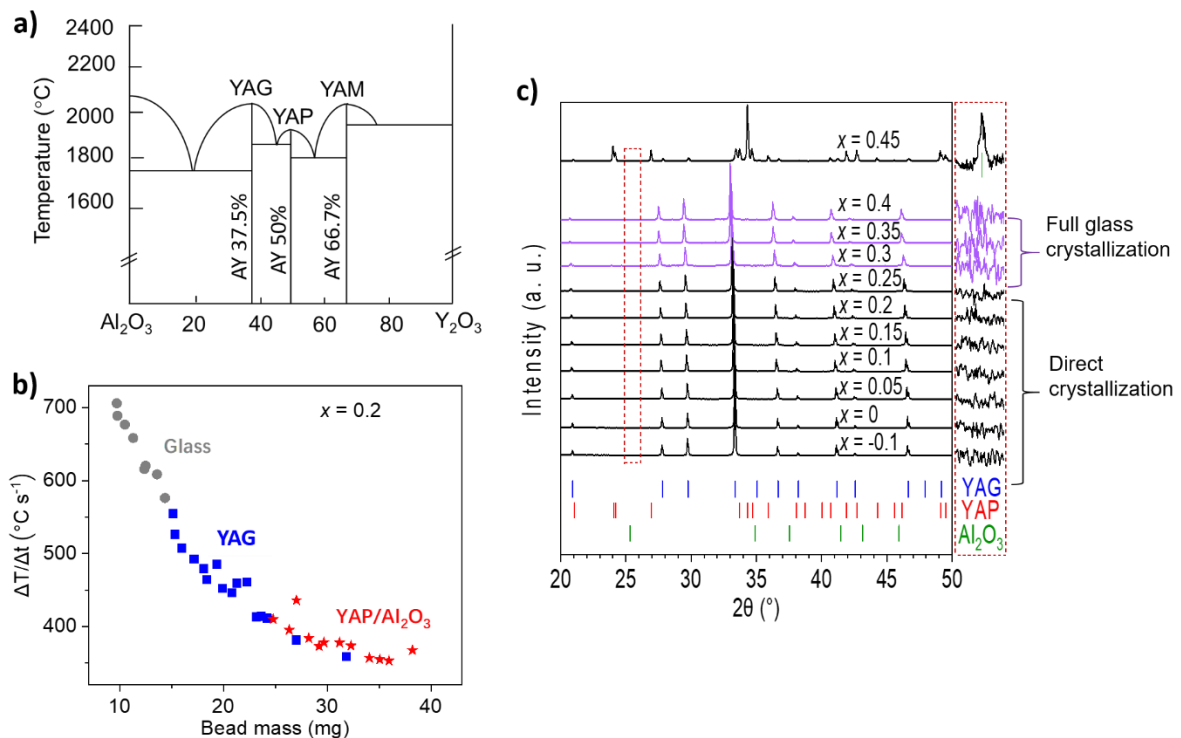


Figure.3.5 a) Diagramme de phases du système  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG-grenat cubique),  $\text{YAlO}_3$  (YAP-orthorhombique) et  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM-monoclinique).<sup>172</sup> b) Vitesse de trempe ( $\Delta T/\Delta t$ ) en fonction de la masse de l'échantillon (ici une bille) de composition  $x=0.2$  ( $\text{Y}_{3.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$ ) et le produit résultant de la réaction pour chacune des trempes. c) Diffraction des rayons X des céramiques de YAG non-stœchiométriques  $\text{Y}_{3+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  obtenues, par cristallisation directement du liquide sous gaz argon pour  $-0.1 \leq x \leq 0.25$  (noir) et par cristallisation du verre synthétisé sous  $\text{O}_2$  pour  $0.3 \leq x \leq 0.4$  (violet). La composition  $x=0.45$  a été synthétisée par cristallisation directement du liquide sous gaz  $\text{O}_2$ . La position des pics de diffraction de Bragg pour les phases YAG, YAP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont représentés respectivement en tirets bleus, rouges et verts.<sup>176</sup>

La structure du YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) est de type cubique Ia-3d avec un paramètre de maille de  $12.008\text{\AA}$ ,<sup>177</sup> les cations  $Y^{3+}$  sont situés sur les sites en coordinence 8 et les cations  $Al^{3+}$  sur les sites tétraédriques (3  $AlO_4$ ) et les sites octaédriques (2  $AlO_6$ ) (Figure 3.6.a). Les structures moyennes des YAG non-stœchiométriques  $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) ont été déterminées par affinement Rietveld sur des données de diffraction synchrotron sur poudre. Le volume de la maille augmente linéairement avec l'écart à la stœchiométrie  $x$ , confirmant l'existence de la solution solide  $Y_{3+x}Al_{5-x}O_{12}$  et donc l'incorporation de l'excès d' $Y_2O_3$  dans la maille (Figure 3.6.b). Pour toutes les compositions, l'excès d' $Y^{3+}$  va se positionner sur le site octaédrique d' $Al^{3+}$  qu'il occupe donc partiellement et proportionnellement à  $x$  (Figure 3.6.c).

De l'imagerie STEM-HAADF et de la cartographie STEM-EDS ont été menés sur les échantillons  $x=0$ ,  $x=0.2$  et  $x=0.4$  orientés selon l'axe de zone [001]. Selon cette orientation, il est possible d'isoler des colonnes atomiques uniquement constituées du site octaédrique d' $Al^{3+}$  (bleu) (Figure 3.6.d et e). Une attention toute particulière a été portée à la préparation des échantillons afin d'obtenir de très faibles épaisseurs qui sont respectivement de 13, nm, 8 nm et 14,5 nm et qui correspondent à 11, 7 et 12 mailles sommées dans l'épaisseur (mesures EELS) (Figure 3.6.d-f). L'analyse des colonnes atomiques sur les images STEM-HAADF (Z-contraste) montre une intensité constante pour le YAG stœchiométrique ( $x=0$ ), pour lequel seul des cations  $Al^{3+}$  occupent le site octaédrique, tandis que pour les YAG non-stœchiométriques ( $x=0.2$  et  $x=0.4$ ), l'intensité de ces colonnes atomiques augmente en accord avec la présence de l'excès d' $Y$  (qui augmente le numéro atomique moyen).

Ces observations sont confirmées par la cartographie STEM-EDS à l'échelle atomique de Al et de Y (Figure 3.6.f). Nous pouvons clairement voir sur ces sites la présence d'Al et d'Y avec une augmentation de l'occupation d'Y sur les colonnes montrant une plus grande intensité sur le profil STEM-HAADF (Figure 3.6.g). En regardant de plus près les intensités des pics des sites octaédriques de l'Al (bleu) et grâce à la finesse des échantillons, nous pouvons voir que cette intensité n'est pas constante, ce qui semble signer, à l'échelle de la dizaine de mailles (épaisseur de la colonne atomique), une distribution du taux d'occupation d'Y autour du modèle moyen. Comme déjà exposé dans la partie 3.2, je suis partie de la formule  $V \propto \sum_i (m_i Z_i^n)$ , avec  $n \approx 2$  et  $m_i$  le poids des différents éléments  $i$  dans la colonne atomique pour remonter à la distribution du taux d'occupation de l'Y dans le site octaédrique (Figure 3.6.h).<sup>159-163</sup> Pour cela je me suis appuyée sur l'étude du YAG stœchiométrique, c'est-à-dire dans le cas où le site octaédrique est complètement occupé par  $Al^{3+}$ . J'ai ainsi pu mettre en évidence qu'à l'échelle de la colonne atomique, pour une dizaine de mailles environs, la distribution du taux d'occupation de l'Y sur le site octaédrique de l'Al était présente et aléatoire, et qu'elle suivait une loi normale. Afin de sonder plus localement l'environnement de l'Y, des calculs DFT (Dynamic Function Transformation-relaxés, F. Fayon) ont été utilisés en appui d'expériences de RMN du solide de l'Y et de l'Al (P. Florian) ainsi que des mesures par spectroscopie EXAFS (D. Zanghi). Les résultats viennent confirmer sans ambiguïté que l'excès d' $Y^{3+}$ , dans les structures YAG non-stœchiométriques, se localise sur le site octaédrique de l'Al (Figure 3.6.i-k).



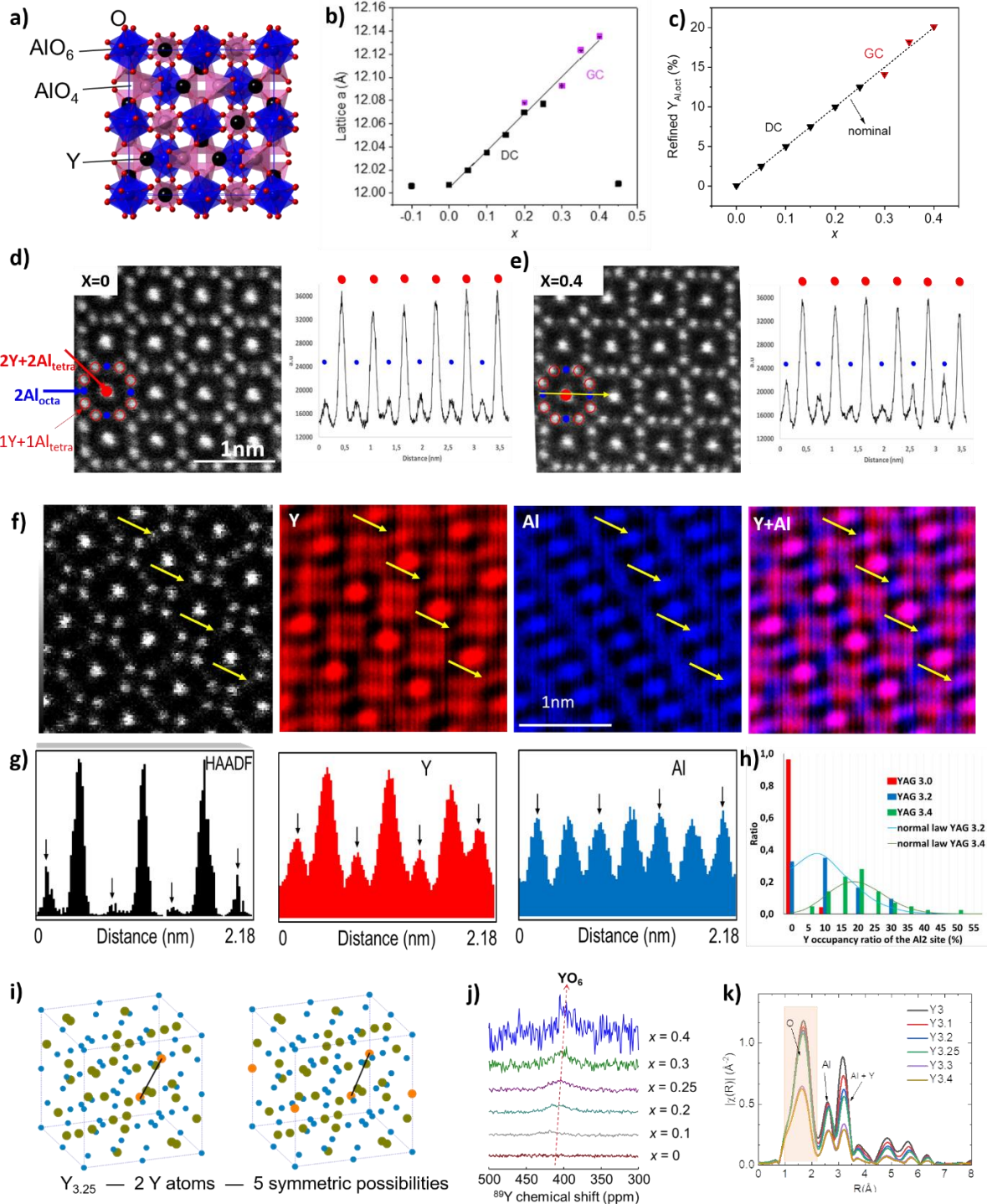


Figure.3.6 a) Structure cristalline du YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) avec  $YO_8$  indiqué par un atome d'yttrium en noir,  $AlO_6$  en bleu et  $AlO_4$  en rose. b) Evolution du paramètre de maille avec l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ) déterminé par affinement Rietveld (DC=direct crystallisation, GC=glass crystallisation). c) Evolution du taux d'occupation par l'Y du site octaédrique de l'Al en fonction de l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ), déterminée par affinement Rietveld. d) et e) Images STEM-HAADF à la résolution atomique de l'échantillon  $x=0$  et  $x=0.4$  orientés selon l'axe de zone  $[001]$ . La colonne atomique en rouge est composée de 2 sites Y + 2 sites Al tétraédriques/maille, en bleues de 2 sites Al octaédriques/maille et cerclées de rouge d'un site Y + 1 site Al tétraédrique/maille. Des profils en intensité ont été tracés, selon l'indication de la flèche jaune, à travers une succession de colonnes atomiques 2Y + 2 Al tétraédrique (rouge) – 2 Al octaédrique (bleu). f) Cartographies STEM-EDS à l'échelle atomique des cations Y (rouge)

et Al (bleu) de l'échantillon  $x=0.4$ , ainsi que l'image STEM-HAADF correspondante. Les flèches jaunes indiquent la localisation de colonnes atomiques composées de 2 sites Al octaédriques/maille. g) Profils tracés à travers les cartographies de l'image f), le long des flèches jaunes. Les flèches noires sur les profils correspondent aux flèches jaunes sur les cartographies élémentaires. h) Distribution du taux d'occupation par l'Y du site octaédrique de l'Al pour les compositions  $x=0$ ,  $x=0.2$  et  $x=0.4$ . Résultats obtenus à partir des images STEM-HAADF. i) Structures modèles calculées par DFT pour l'échantillon  $x=0.25$ . j) Spectres  $^{89}\text{Y}$  RMN du solide des échantillons  $0 \leq x \leq 0.4$ . k) Transformée de Fourier des oscillations en EXAFS pour les échantillons  $0 \leq x \leq 0.4$ .<sup>176</sup>

Les effets de l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ) sur les propriétés de luminescence ont été étudiés. Pour cela, le YAG stœchiométrique ( $x=0$ ) et le YAG non-stœchiométrique  $x=0.2$  ont d'abord été dopés avec 5at%  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Y}_{2.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Y}_{3.04}\text{Ce}_{0.16}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$ ) pour des propriétés de down-conversion. Par affinement Rietveld sur des données de diffraction Synchrotron,  $\text{Ce}^{3+}$ , qui a un rayon plus grand (1.143Å) que  $\text{Y}^{3+}$  (1.019Å), se place exclusivement sur le site en coordination 8, c'est-à-dire le site de l'Y, aussi bien pour le YAG stœchiométrique ( $x=0$ ) que pour le YAG non-stœchiométrique ( $x=0.2$ ). Il en résulte des spectres d'émission très similaires (Figure 3.7.a). D'autre part, les deux mêmes compositions de YAG ont été dopées avec 20at%  $\text{Yb}^{3+}/0.5\text{at}\% \text{Er}^{3+}$  ( $\text{Y}_{2.385}\text{Yb}_{0.6}\text{Er}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_{2.544}\text{Yb}_{0.64}\text{Er}_{0.016}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$ ) pour des propriétés de down ou up-conversion. Les affinements Rietveld à partir des données de diffraction Synchrotron ont montré que pour le YAG stœchiométrique,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  se placent sur le site en coordination 8 de l'Y tandis que pour le YAG non-stœchiométrique,  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  se placent sur le site en coordination 8 de l'Y mais également sur le site octaédrique de l'Al en coordination 6. Ces résultats s'expliquent par la différence de rayons ioniques :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  (0.985/1.004 Å) sont plus petits que  $\text{Y}^{3+}$ . Par conséquent, les centres d'émission étant différents entre les deux compositions ( $x=0$  et  $x=0.2$ ), les spectres d'émission le sont également, en passant du jaune pour le YAG stœchiométrique au vert pour le YAG non- stœchiométrique (Figure 3.7.b et c). Finalement, ce type de substitution peut être appliqué à d'autres structures de type grenat comme  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (GAG) et  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG), ouvrant la voie à une amélioration des performances de ces phosphores ainsi que de nouveaux domaines d'application, notamment le magnétisme. Un brevet a été déposé sur ces compositions de YAG fortement non-stœchiométriques.<sup>178</sup>

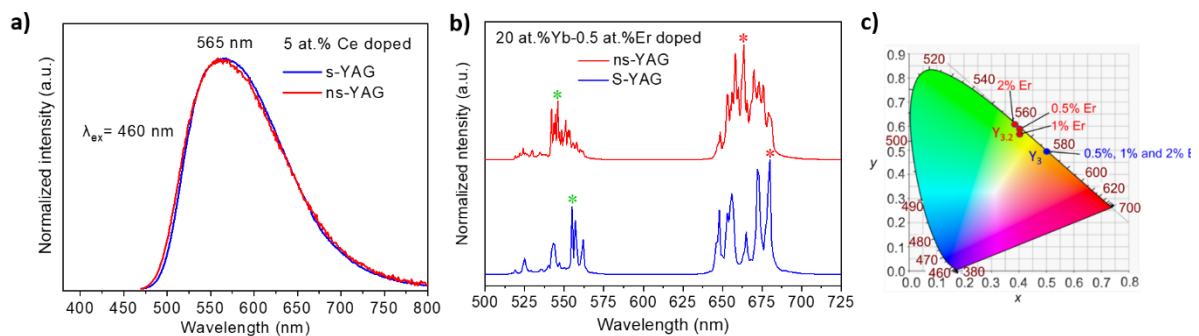


Figure.3.7 a) Spectres d'émission normalisés du YAG stœchiométrique ( $x=0$ ) en bleu et non-stœchiométrique ( $x=0.2$ ) en rouge, après dopage avec 5at%  $\text{Ce}^{3+}$ . b) Spectres d'émission normalisés du YAG stœchiométrique ( $x=0$ ) en bleu et non-stœchiométrique ( $x=0.2$ ) en rouge, après dopage avec 20at%  $\text{Yb}^{3+}/0.5\text{at}\% \text{Er}^{3+}$ . c) Report sur un diagramme CIE des couleurs émises par le YAG stœchiométrique ( $x=0$ ) dans le domaine jaune et non-stœchiométrique ( $x=0.2$ ) dans le domaine vert, après dopage avec 20at%  $\text{Yb}^{3+}/0.5-1-2\text{at}\% \text{Er}^{3+}$ .<sup>176</sup>

### 3-4 Collaborations

L'expérience que j'ai progressivement acquise en microscopie électronique en transmission à l'échelle atomique (imagerie STEM et spectroscopies associées) pour la caractérisation structurale de nouvelles céramiques et venue enrichir l'approche couplée Diffraction électronique / Diffraction X sur poudre / RMN / Calcul DFT développée sous forme de collaboration au laboratoire entre notre équipe et l'équipe « MatRMag » au sein du laboratoire. Elle apporte une vision structurales locale complémentaire qui nous a permis de mettre en place de nombreuses collaborations dans le cadre du développement de nouvelles (vitro-)céramiques pour des domaines d'applications assez variés. Nous avons par exemple récemment travaillé avec l'Université de Guilin en Chine sur la caractérisation structurale de céramiques pérovskites hexagonales,  $\text{Ba}_8\text{CoNb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{24}$  et  $\text{Ba}_8\text{Cr}_{4-x}\text{Ta}_{4+0.6x}\text{O}_{24}$ .<sup>179,180</sup>

Les résonateurs de hautes performances sont recherchés pour les domaines de la 5G mobile et la technologie de réseau sans fil. Récemment, des pérovskites hexagonales avec une structure en 8 couches de type  $\text{BaMTa}_6\text{O}_{24}$  ( $M = \text{Zn, Ni et Co}$ ) et leur équivalent en niobium, ont montré des propriétés intéressantes en tant que résonateurs diélectriques.<sup>181-186</sup> Cependant, ces structures montrent un grand coefficient de température de la fréquence de résonance ( $\tau_f$ ) (11 à 65ppm /°C), ce qui est limitant pour le maintien de la fréquence de travail sous différents environnements de température. Il est donc nécessaire de réduire au maximum ce paramètre. C'est le cas de  $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$  qui possède une bonne permittivité ( $\epsilon_r = 31$ ) et un fort critère de qualité ( $Q_f = 53\ 200\text{GHz}$ ) mais un  $\tau_f$  de 16ppm/°C.<sup>185</sup> Au cours de cette étude, la solution solide  $\text{Ba}_8\text{CoNb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{24}$  a été explorée et notamment l'effet de la substitution de  $\text{Nb}^{5+}$  par  $\text{Ta}^{5+}$  sur la structure et les propriétés résultantes. Il existe deux types de structure pérovskite hexagonale en 8 couches, la « twinned structure » que l'on retrouve pour  $\text{Ba}_8\text{CoTa}_6\text{O}_{24}$  et la « shifted structure » pour  $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$  (Figure 3.8.a et b). En substituant  $\text{Nb}^{5+}$  par  $\text{Ta}^{5+}$ , nous pouvons voir par DRX sur poudre le passage progressif d'une « shifted structure » à une « twinned structure » (Figure 3.8 c) ainsi que l'amélioration du paramètre  $\tau_f$  qui atteint presque la valeur 0 pour  $x=2$  (Figure 3.8.d). L'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre a mis en évidence une mise en ordre spontané de  $\text{Ta}^{5+}$  sur les sites hôtes  $\text{Nb}^{5+}$  ainsi que l'existence de 3 types de sites Nb/Ta avec des taux d'occupation différents (Nb/Ta1 0.82/0.12, Nb/Ta2 0.55/0.45, Nb/Ta3 0.62/0.38) (Figure 3.8.e). Cette structure a pu être directement observée par imagerie STEM-HAADF et cartographiée par STEM-EDS à la résolution atomique (Figure 3.8.f-h). Elle ne présente pas de défaut d'arrangement et les cartographies permettent de visualiser parfaitement la localisation du Ta sur les sites Nb, avec une intensité et donc une concentration variable en accord avec la structure affinée.

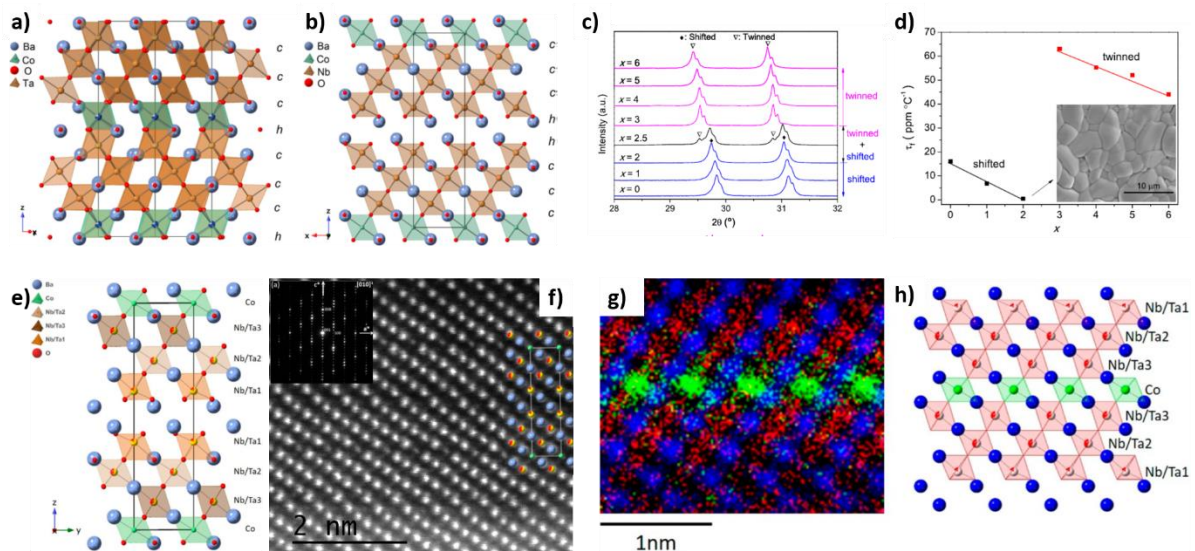


Figure.3.8 Exemples de structures pérovskites hexagonales en 8 couches. a) « Twinned structure »  $Ba_8CoTa_6O_{24}$  ou b) « shifted structure »  $Ba_6CoNb_6O_{24}$ . c) Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre des compositions  $Ba_8CoNb_{6-x}Ta_xO_{24}$  avec  $x$  variant de 0 à 6. d) Evolution du coefficient de la température de la fréquence de résonance ( $\tau_f$ ) en fonction de la composition et du type de structure. e) Structure de  $Ba_8CoNb_4Ta_2O_{24}$  déterminée par affinement Rietveld de données de DRX et représentée selon la direction [100]. Les sites mixtes Nb/Ta sont représentés en rouge (Ta) et jaune (Nb) en fonction du taux d'occupation. f) Image STEM-HAADF à la résolution atomique de l'échantillon  $Ba_8CoNb_4Ta_2O_{24}$  orientée selon la direction [010]. En encart en haut à gauche, la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) associée et à droite la structure reportée. g) Cartographie STEM-EDS à la résolution atomique de l'échantillon f) avec le Co en vert, Ba en bleu et Ta en rouge. h) Structure cristalline associée à g) et montrant la présence des 3 types de sites mixtes Nb/Ta.<sup>179</sup>

### 3-5 Sélection de publications

Ci-dessous sont proposées quelques publications sélectionnées pour illustrer ce chapitre. Les publications indiquées en bleu sont fournies en annexe.

**K. Al Saghir, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Duchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot, M. Allix.** Transparency through structural disorder: a new concept for innovative transparent ceramics. *Chemistry of Materials*, **2015**, 27 (2), 508-514

**X. Ma, X. Li, J. Li, C. Genevois, B. Ma, A. Etienne, C. Wan, E. Véron, Z. Peng, M. Allix.** Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics. *Nature communications*, **2018**, 9, 1175

**X. Yang, T. Kyzhibek, C. Genevois, W. Cao, F. Porcher, X. Kuang and M. Allix.**  $Ba_8CoNb_{6-x}Ta_xO_{24}$  Eight-Layer Shifted Hexagonal Perovskite Ceramics with Spontaneous Ta<sup>5+</sup> Ordering and Near-Zero  $\tau_f$ . *Inorganic Chemistry*, Vols 58, (2019), 10974-10982.

**W. Cao, X. Yang, C. Genevois, M. Allix, X.J. Kuang.** Extended B-site vacancy content range and cation ordering in twinned hexagonal perovskites  $Ba_8Cr_{4-x}Ta_{4+0.6x}O_{24}$ . *Inorganic Chemistry*, Vols 60, (2021), 3282-3290.

**C. Genevois, H. Bazzaoui, M. Boyer, S. Ory, Y. Ledemi, Y. Messadeq, M.J. Pitcher, M. Allix.** Emergence of A-site cation order in the small rare-earth melilites SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy-Lu, Y. *Inorganic Chemistry, Vols 60 (16), (2021), 12339-12354.*



## 4- Perspectives

L'ensemble des travaux exposés dans ce manuscrit m'a amenée à dessiner des perspectives de recherche focalisées sur la microscopie électronique en transmission autour de deux axes. Le premier s'appuie sur les études menées sur le développement de nouvelles (vitro-)céramiques à partir de la cristallisation du verre et porte sur le développement d'expériences in situ en température afin de mieux en comprendre les premières étapes. Cet axe est très récent et donc assez exploratoire. Le second axe s'attache au développement de techniques et d'applications de méthodes parfois plus quantitatives autour de la microscopie électronique en transmission analytique à l'échelle atomique dans le cadre de la détermination structurale de nouvelles phases par une approche multi-technique.

### 4-1 Suivi in situ en température des mécanismes de cristallisation

A travers différents travaux de recherche menés sur la synthèse de nouvelles (vitro-)céramiques transparentes à partir de la cristallisation de verres d'oxydes, nous avons pu voir que des matériaux présentant des structures et microstructures originales et clairement différentes des préceptes couramment admis (taille de grains nanométrique et système à symétrie cubique) pouvaient présenter des transparences remarquables. C'est le cas par exemple des céramiques avec des grains micrométriques et une structure à symétrie non-cubique comme  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_8$  ou des matériaux biphasiques  $\text{BaAl}_4\text{O}_7\text{-BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-y/2}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_y\text{O}_4$  -  $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ . Ce nouveau paradigme et notre savoir-faire sont reconnus et donnent aujourd'hui lieu à de nombreuses collaborations nationales et internationales (IRCER et XLIM de Limoges, Université de Guilin et de Pékin, Université de Séville, ISCR Rennes, IRCP Paris), dans des domaines d'applications assez variés (propriété de luminescence persistante, de conductivité, application laser, scintillateur, résonateur, fibres optiques, vision nocturne, etc.).

Cependant, la conservation de la transparence du verre massif lors de la cristallisation demande une maîtrise des compositions mais également du procédé de cristallisation. Pour cela, il apparaît nécessaire de bien comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance mis en œuvre durant la cristallisation du verre. Jusqu'alors, nous avons combiné des techniques telles que la DSC (S. Ory), la DRX in situ en température (E. Véron) et la spectroscopie Raman (A. Zandonà, A. Canizarès) pour obtenir des informations comme les températures de transition vitreuses et de cristallisation, pour mettre en évidence les phénomènes de cristallisation de surface ou en volume, ou bien encore les différentes phases cristallines qui se forment en fonction de la température. Dans ce type d'études, la MET joue un rôle important en apportant des informations sur l'organisation microstructurale des différentes phases impliquées, qu'elles soient vitreuses ou cristallines, de l'échelle du micron à l'échelle de la colonne atomique, mais également des informations d'ordre chimique et structural. C'est donc un outil tout à fait complémentaire aux précédents pour l'étude des mécanismes de cristallisation dans les verres, en comparant l'évolution d'échantillons à différents traitements thermiques. Cependant, jusqu'alors nous avons seulement observé les échantillons post-traitement et dans ce cas il n'est pas possible de mettre en lumière les premières étapes de cristallisation car la cinétique de ces phénomènes est souvent trop rapide pour être figée.

Le microscope électronique en transmission dernière génération installé en 2019 sur la plateforme MACLE-CVL sur le Grand Campus Orléanais en 2019 est équipé d'une option in situ en température avec un porte-objet double tilt pouvant chauffer jusqu'à 1200°C et d'un ensemble caméra et logiciel d'acquisition et de traitement ultra rapide (One View). A l'aide de ce nouvel équipement, nous envisageons d'explorer les phénomènes de cristallisation dans des verres d'oxydes, expériences jusqu'alors assez peu référencées mis à part dans certains verres

métalliques.<sup>187-189</sup> Très récemment, une très belle étude in situ en température dans un MET a été publiée sur les mécanismes de cristallisation du sel NaCl dans une cellule liquide en graphène et montre le potentiel de cette approche (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics-China).<sup>190</sup>

Des premières explorations ont été conduites dans le cadre du post-doctorat d'A. Zandonà (2020-2022) sur le système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Les résultats sont très prometteurs mais montrent également la nécessité de travailler sur des aspects méthodologiques pour maîtriser les conditions expérimentales. En montant progressivement en température, nous avons pu d'une part mettre en avant l'apparition de premiers nanodomains  $\text{TiO}_2$  formés exclusivement de quelques plans atomiques puis suivre leur évolution jusqu'à former des grains stables et bien cristallisés de  $\text{TiO}_2$  dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  restée vitreuse (Figure 4.1). D'autre part, en travaillant par palier et en couplant de l'imagerie STEM-HAADF (contraste chimique) avec de la spectroscopie EELS (Figure 4.2), nous avons pu montrer la formation d'enrichissements locaux dans le verre avant même l'apparition des premiers germes cristallisés.

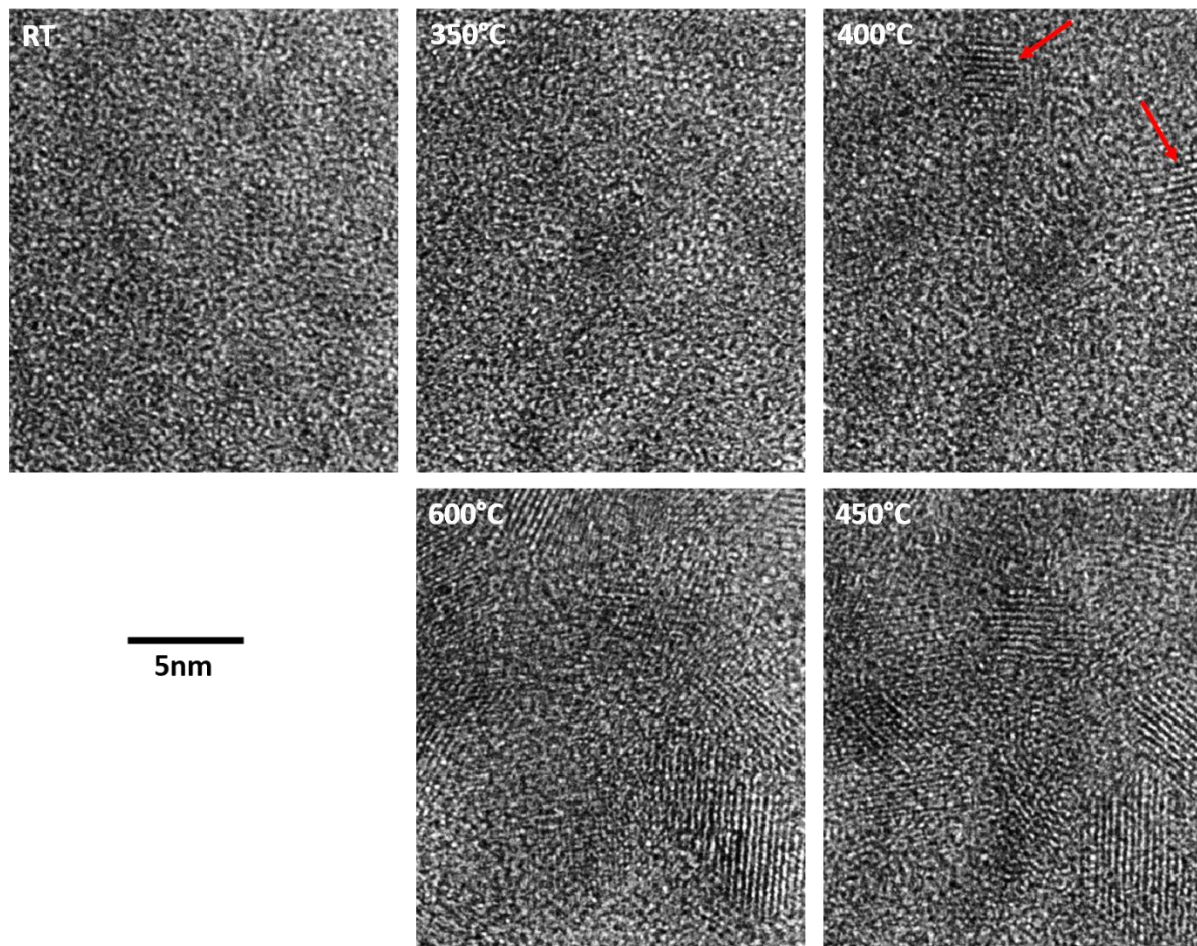
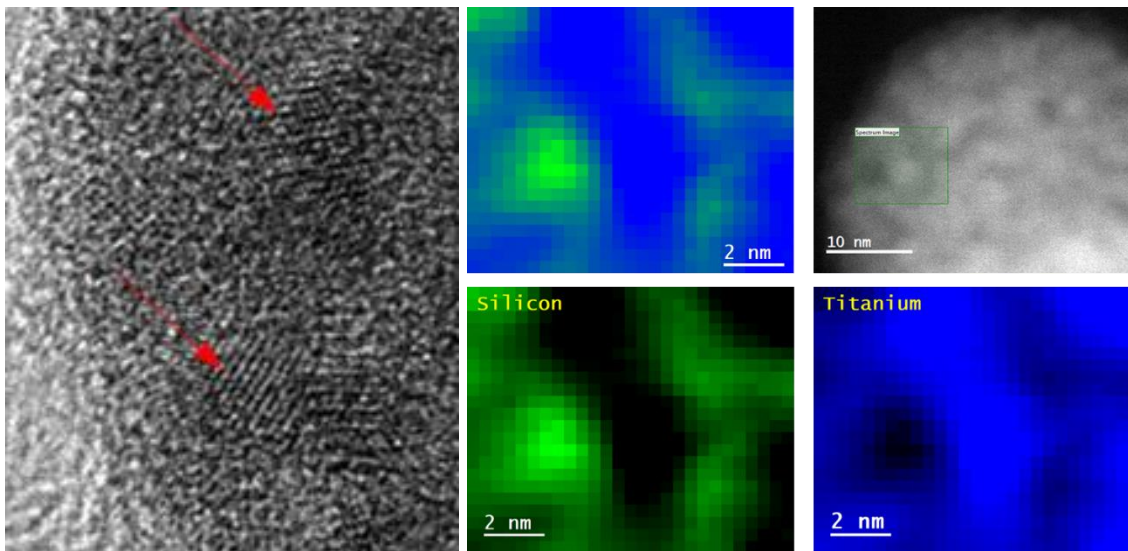


Figure.4.1 Sélection d'images HRTEM d'un échantillon de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (T50) recuit in situ dans le MET et montrant l'apparition et la croissance de cristaux de  $\text{TiO}_2$ .

Ces premiers résultats sont à développer car il est nécessaire de tenir également compte de certaines limitations, comme le fait de travailler sur des échantillons très fins, ce qui va favoriser la cristallisation de surface si elle existe. De plus, les oxydes sont sensibles au faisceau électronique et le vide dans la colonne du microscope ( $10^{-6}\text{Pa}$ ) peut entraîner un effet de réduction chimique ou de volatilisation.<sup>191</sup> Tous ces paramètres jouent également sur la température à laquelle la germination/croissance est observée dans le MET, température qui a

tendance à être plus basse en comparaison de la température attendue. Il apparaît donc crucial de coupler ces expériences *in situ* à des observations *ex situ* d'une part mais également à des résultats obtenus par d'autres techniques (DSC, DRX, Raman, etc.).

J'envisage également de m'intéresser à des verres à séparation de phases (nucléation/croissance ou décomposition spinodale), aux premiers stades de cristallisation au niveau d'agents nucléants<sup>192-195</sup> ou bien encore à l'étude de la mise en ordre de polymorphes désordonnés en lien avec les études présentées précédemment dans ce manuscrit.<sup>158</sup>



*Figure.4.2 Visualisation de la cristallisation dans le système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  durant une expérience *in situ* en température dans le MET et analyses chimiques par spectroscopie EELS montrant la ségrégation d'oxyde de Ti et d'oxyde de Si d'autre part.*

A plus long terme on peut rêver qu'un jour peut-être les développements technologiques autour de la MET nous permettront de pouvoir étudier la cristallisation dans le verre liquide directement à partir des précurseurs que nous ferions fondre dans le microscope en cellule fermée.

#### **4-2 Développement de la MET haute résolution analytique pour la résolution de structure par une approche multi-technique**

Comme nous avons pu le voir, les conditions particulières, voire extrêmes de synthèse de nouvelles (vitro-)céramiques, exploitées au sein de mon équipe (M. Allix, M. Pitcher) permettent d'accéder à des phases cristallines hors-équilibre. Ces voies singulières peuvent ainsi conduire à la synthèse de nouvelles phases cristallines ou de nouveaux polymorphes présentant parfois un certain degré d'ordre ou de désordre structural. La résolution structurale de ces nouvelles phases ou nouveaux polymorphes nécessite parfois une approche couplant différentes techniques de pointes, accessibles grâce à un travail collaboratif entre experts de différentes équipes du laboratoire (MatRMag, OR2T).

L'arrivée du MET doublement corrigé sur la plateforme MACLE-CVL m'a permis d'apporter un nouveau volet analytique à l'échelle de la colonne atomique, aux études de détermination structurale. Ce microscope de dernière génération est un MET Cold FEG équipé de deux correcteurs d'aberrations sphériques, un en image et un sur la sonde, des modes d'imageries

STEM-HAADF/ABF ainsi que d'un spectromètre EDS et d'un GIF Quantum pour la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) et de l'imagerie filtrée (EFTEM). Cet instrument est particulièrement bien configuré pour travailler de l'échelle allant du nanomètre à la résolution atomique.

Dans ce cadre, je développe de l'expertise, des méthodologies à façon dans le domaine de l'imagerie STEM-HAADF/ABF et de la spectroscopie à l'échelle atomique, en sondant non seulement l'organisation structurale et ses possibles défauts mais également une distribution plus ou moins importante autour de la structure moyenne résolue. Si l'observation de ces structures parfois complexes est nécessaire dans nos travaux, j'essaie aujourd'hui d'aller plus loin en développant des méthodologies d'acquisition et de traitement plus quantitatifs à partir de l'imagerie STEM mais également des cartographies élémentaires. Des premiers travaux ont été menés lors des thèses de M. Boyer (2016)<sup>107,158</sup> (partie 3.2), C. Monteiro (2019)<sup>125</sup> et dernièrement W. Cao (2021)<sup>176</sup> sur le YAG fortement non-stœchiométrique (partie 3.3) sur l'analyse quantitative des variations d'intensités d'un site aluminium partiellement substitué par un excès d'yttrium introduit lors de la synthèse. Ces intensités ont un lien direct avec la composition de ce site mixte. Et en s'aidant de l'intensité des sites voisins remplis d'aluminium, d'yttrium ainsi que la composition moyenne du site mixte déterminé par affinement Rietveld sur des données de diffraction synchrotron, il est possible de remonter au taux de substitution du site mixte et d'en tracer la distribution par rapport au modèle moyen.<sup>178</sup>

Actuellement, j'essaie d'étendre ce genre de traitement quantitatif à des cartographies élémentaires obtenues par STEM-EDS. Dans le cadre de la thèse d'H. Bazzaoui (en cours), nous nous intéressons à une nouvelle solution solide  $\text{Ca}_3\text{Ga}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_{4+x}\text{O}_{14}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) de type langasite ( $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ ). Les structures des composés extrêmes  $x=0$  et  $x=1$  ont été résolues par affinement Rietveld de données synchrotron (SPD) et neutron (NPD). Cependant, le composé intermédiaire  $x=0.5$  est constitué de 3 cations isoélectroniques ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ ), ce qui rend la résolution de cette structure bien plus complexe car il n'est pas possible d'obtenir des informations par diffraction des RX. La distribution de ces cations a pu être déterminée grâce à l'analyse quantitative en 1-D puis 2-D de cartographies STEM-EDS des éléments Ge, Ga, Zn en utilisant des codes de traitement développés pour l'analyse de données RMN (D. Massiot) et en relation avec l'affinement de données Neutrons (NPD). La publication de ces résultats vient d'être acceptée dans le journal *Inorganic Chemistry* (Figure 4.3). Cette approche est encore assez peu étendue dans la littérature et semble tout à fait prometteuse pour la résolution de structures où de multiples cations, avec un faible contraste de diffusion, sont distribués sur différents sites cristallographiques par exemple.<sup>196-198</sup>

Dans le futur, j'aimerais pouvoir corrélérer directement des traitements quantitatifs entre les images STEM-HAADF et les cartographies élémentaires. En effet, cette approche permettrait d'accéder à des informations sur la structure moyenne mais aussi plus locale (à l'échelle de l'épaisseur de l'échantillon) en s'intéressant à des compositions de plus en plus complexes comme des occupations de sites cristallographiques multi-élémentaire. Nous pourrions également envisager d'utiliser de la diffraction électronique en 3D (3D-ED) pour la résolution de structure de phases qui se trouveraient minoritaires ou très localisées et donc difficile à caractériser par techniques RX à cause du trop faible signal.



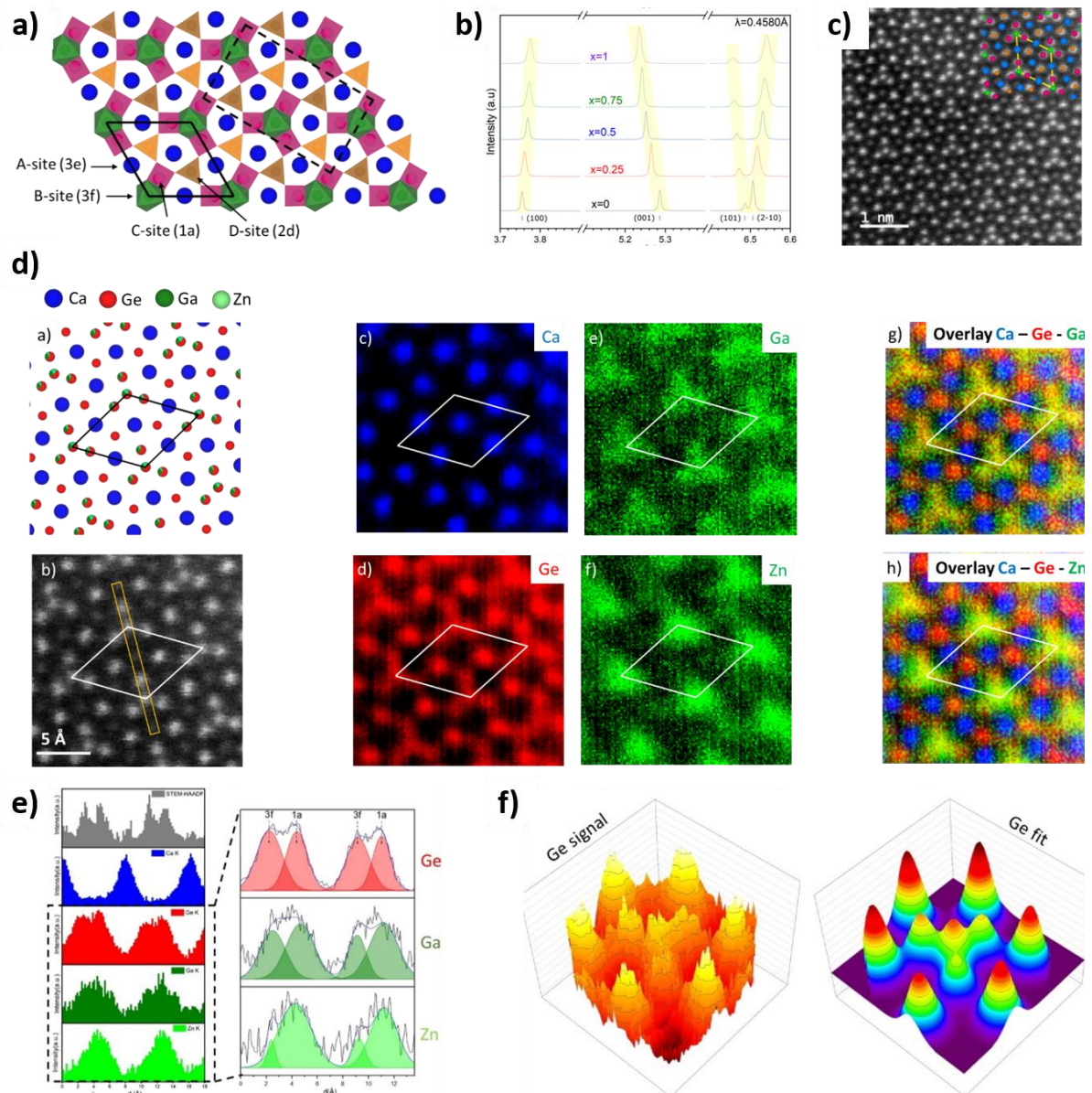


Figure.4.3 a) Schéma de la structure langasite  $ABC_3D_2O_{14}$  selon l'axe  $c$ . b) Zoom sur les courbes de diffraction des rayons X des échantillons  $Ca_3Ga_{2-2x}Zn_xGe_{4+x}O_{14}$  pour différentes valeurs de  $x$  et montrant le glissement des pics dû à la substitution progressive de Ga par Zn et Ge. c) Image STEM-HAADF à la résolution atomique de  $Ca_3GaZn_{0.5}Ge_{4.5}O_{14}$  ( $x=0.5$ ) orienté selon  $[001]$  avec la projection de la structure cristalline associée en encart. d) Cartographies EDS des cations Ca, Ge, Ga et Zn à l'échelle atomique de  $Ca_3GaZn_{0.5}Ge_{4.5}O_{14}$  ( $x=0.5$ ) orienté selon  $[001]$ . Schéma de la structure et de l'image STEM-HAADF associés. e) Profils 1-D des signaux STEM-HAADF et EDS de Ca (bleu), Ge (rouge), Ga (vert foncé), Zn (vert clair) selon le rectangle jaune sur l'image STEM-HAADF (d). Décomposition du signal en Gaussiennes. f) Représentation 2-D du signal brut de la cartographie EDS du Ge puis du signal fitting.

Le couplage imagerie STEM HAADF/ABF est également une voie intéressante dans le cas de structures complexes à déterminer. Appliqués aux oxydes, l'imagerie STEM-ABF est parfaitement adaptée à la visualisation des atomes d'oxygène. En couplant ces images avec des images en mode STEM-HAADF, il est possible de visualiser l'ensemble de la structure à savoir les cations et les anions. Cette approche a été utilisée dans le cadre d'une étude sur des matériaux multi-anioniques qui se présentent sous forme de multicouches et dont la structure

moyenne est  $\text{Bi}_{2+2n}\text{O}_{2+2n}\text{Se}_n\text{Cl}_2$  avec  $n=3$  ( $\text{Bi}_8\text{O}_8\text{Se}_3\text{Cl}_2$ ) (Figure 4.4.a). Par imagerie STEM-HAADF à la résolution atomique, il apparaît que ce matériau présente une grande dispersion autour de cette valeur  $n=3$ , ce qui se traduit par une épaisseur de couche très variable et qui signe sous forme d'une succession de tâches de diffraction le long de l'axe  $c$  sur la FFT de l'image (Figure 4.4.b). Le couplage des images STEM-HAADF/ABF nous confirme parfaitement l'organisation de ces multicouches (Figure 4.4.c) et à très fort grandissement nous pouvons visualiser les colonnes d'atomes d'oxygène (Figure 4.4.d). Cette étude vient d'être acceptée pour publication dans le journal *Chemistry of Materials*. Ce type d'imagerie pourrait être davantage exploité sur des structures qu'il est parfois difficile de résoudre en apportant des informations complémentaires concernant la localisation des cations, comme exposé précédemment, mais également des anions.

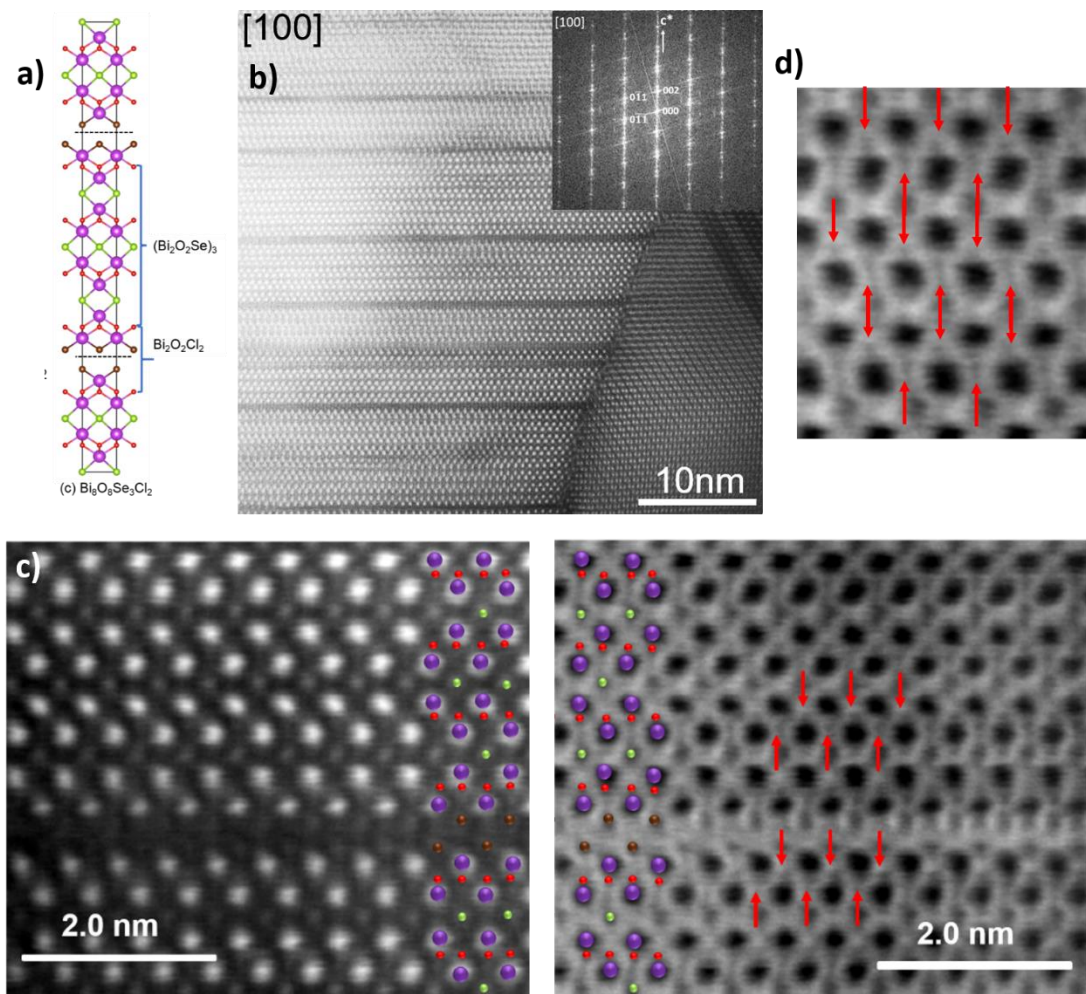


Figure.4.4 a) Schéma de la structure  $\text{Bi}_8\text{O}_8\text{Se}_3\text{Cl}_2$  selon l'axe  $a$  avec les atomes de Bi en violet, O en rouge, Se en vert et Cl en marron. b) Image STEM-HAADF à la résolution atomique de  $\text{Bi}_{2+2n}\text{O}_{2+2n}\text{Se}_n\text{Cl}_2$  ( $n=3$ ) orienté selon l'axe  $[100]$  avec la FFT associée en encart. c) Images STEM-HAADF/ABF couplées de  $\text{Bi}_{2+2n}\text{O}_{2+2n}\text{Se}_n\text{Cl}_2$  ( $n=3$ ) orienté selon l'axe  $[100]$  avec la structure en encart (Bi en violet, O en rouge, Se en vert et Cl en marron). Les flèches rouges sur l'image STEM-ABF indique la position des atomes d'oxygène. d) Zoom sur l'image STEM-ABF c) dont les atomes d'oxygène sont localisés par des flèches rouges.

Si la détermination structurale est une approche largement dédiée aux structures cristallines, il n'en reste pas moins qu'une approche similaire pourrait être réalisée dans le cadre de l'analyse des verres ou matériaux assimilés qui sont étudiés au sein du laboratoire. Des approches d'acquisition et de traitement empruntés à l'étude de matériaux cristallins peuvent également trouver un écho sur ces matériaux comme dans le cadre de l'ANR Healthyglass.<sup>199–201</sup> Ce projet porte sur le développement de nouveaux revêtements de flacons dédiés à recevoir des médicaments par exemple (Figure 4.5.a). Ces couches de type SiO<sub>x</sub> avec l'incorporation de carbone et/ou d'azote, sont déposées par CVD (Chemical Vapor Deposition) et une caractérisation très fine et multi-technique a été employée pour déterminer la nature de ces films ainsi que leurs propriétés mécaniques et leurs performances anti-corrosion. J'ai ainsi utilisé la spectroscopie EELS en sondant la matière « à l'échelle atomique » comme nous pouvons le faire pour un matériau cristallin, que j'ai couplé à un traitement de type PCA (Principal Component Analysis) après un débruitage des données. Cette approche a permis de mettre en évidence la formation d'enrichissements très localisés (une publication acceptée dans *ACS Applied Electronic Materials* et une autre en cours de rédaction) (Figure 4.5.b, c, d et e) et bien qu'elle soit non conventionnelle et encore très exploratoire, elle mériterait d'être développée car elle semble prometteuse dans le cadre d'une caractérisation fine de matériaux de type verres en adéquation avec les études menées au laboratoire sur ces matériaux. C'est par ailleurs cette approche que j'envisage d'appliquer à l'étude des verres durant les essais in situ en température dans le MET pour l'étude de la cristallisation.

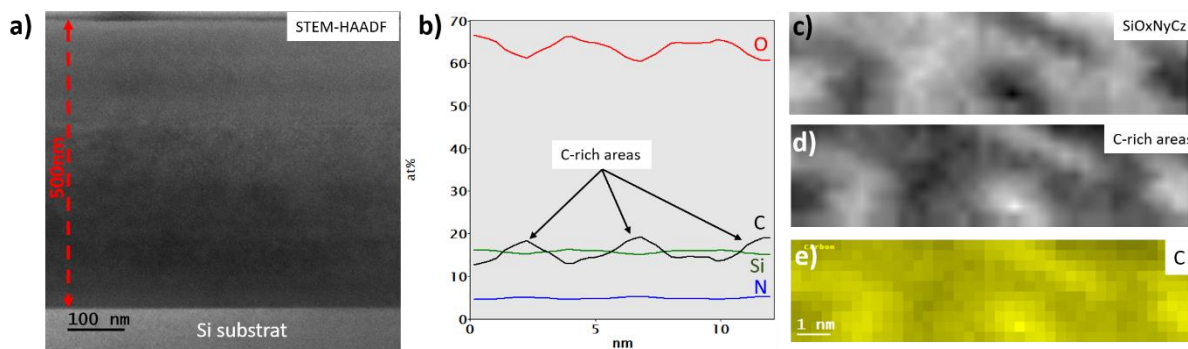


Figure.4.5 a) Image STEM-HAADF de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposée sur un substrat cristallin de Si orienté [110]. b) Profils de composition extraits d'une cartographie Spectrum-Imaging obtenue par EELS. c) et d) Les deux composantes obtenues par un traitement de type PCA sur les données Spectrum-Imaging EELS : matrice SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub> avec des enrichissements locaux nanométriques en carbone. e) Cartographie EELS élémentaire du carbone dans la même zone que c) et d).





## Bibliographie

- (1) Dupeux, M. *Science des matériaux: aide-mémoire*, DUNOD.; 2015.
- (2) Thomas, W. M.; Nicholas, E. D.; Needham, J. C.; Murch, M. G.; Temple-Smith, P.; Dawes, C. J. Friction Welding. US5460317A, October 24, 1995.
- (3) Flores, O. V.; Kennedy, C.; Murr, L. E.; Brown, D.; Pappu, S.; Nowak, B. M.; McClure, J. C. Microstructural Issues in a Friction-Stir-Welded Aluminum Alloy. *Scripta Materialia* **1998**, 38 (5), 703–708. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00551-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00551-4).
- (4) Genevois, C.; Deschamps, A.; Denquin, A.; Doisneau-cottignies, B. Quantitative Investigation of Precipitation and Mechanical Behaviour for AA2024 Friction Stir Welds. *Acta Materialia* **2005**, 53 (8), 2447–2458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.007>.
- (5) Sato, Y. S.; Kokawa, H.; Enomoto, M.; Jogan, S. Microstructural Evolution of 6063 Aluminum during Friction-Stir Welding. *Metall Mater Trans A* **1999**, 30 (9), 2429–2437. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0251-1>.
- (6) Su, J.-Q.; Nelson, T. W.; Mishra, R.; Mahoney, M. Microstructural Investigation of Friction Stir Welded 7050-T651 Aluminium. *Acta Materialia* **2003**, 51 (3), 713–729. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00449-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00449-4).
- (7) Sutton, M. A.; Yang, B.; Reynolds, A. P.; Taylor, R. Microstructural Studies of Friction Stir Welds in 2024-T3 Aluminum. *Materials Science and Engineering: A* **2002**, 323 (1), 160–166. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01358-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01358-2).
- (8) Heidarzadeh, A.; Mironov, S.; Kaibyshev, R.; Çam, G.; Simar, A.; Gerlich, A.; Khodabakhshi, F.; Mostafaei, A.; Field, D. P.; Robson, J. D.; Deschamps, A.; Withers, P. J. Friction Stir Welding/Processing of Metals and Alloys: A Comprehensive Review on Microstructural Evolution. *Progress in Materials Science* **2021**, 117, 100752. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100752>.
- (9) Mishra, R. S.; Ma, Z. Y. Friction Stir Welding and Processing. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2005**, 50 (1), 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001>.
- (10) Mahoney, M. W.; Rhodes, C. G.; Flintoff, J. G.; Bingel, W. H.; Spurling, R. A. Properties of Friction-Stir-Welded 7075 T651 Aluminum. *Metall Mater Trans A* **1998**, 29 (7), 1955–1964. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0021-5>.
- (11) Colegrove, P. A.; Shercliff, H. R. 3-Dimensional CFD Modelling of Flow Round a Threaded Friction Stir Welding Tool Profile. *Journal of Materials Processing Technology* **2005**, 169 (2), 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.03.015>.
- (12) Sato, Y. S.; Kokawa, H.; Ikeda, K.; Enomoto, M.; Hashimoto, T.; Jogan, S. Microtexture in the Friction-Stir Weld of an Aluminum Alloy. *Metall Mater Trans A* **2001**, 32 (4), 941–948. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0351-z>.
- (13) Nandan, R.; Debroy, T.; Bhadeshia, H. Recent Advances in Friction-Stir Welding – Process, Weldment Structure and Properties. *Progress in Materials Science* **2008**, 53 (6), 980–1023. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.05.001>.
- (14) Threadgill, P. L.; Leonard, A. J.; Shercliff, H. R.; Withers, P. J. Friction Stir Welding of Aluminium Alloys. *International Materials Reviews* **2009**, 54 (2), 49–93. <https://doi.org/10.1179/174328009X411136>.
- (15) Ma, Z. Y.; Sharma, S. R.; Mishra, R. S. Microstructural Modification of As-Cast Al-Si-Mg Alloy by Friction Stir Processing. *Metall Mater Trans A* **2006**, 37 (11), 3323–3336. <https://doi.org/10.1007/BF02586167>.

- (16) Frigaard, Ø.; Grong, Ø.; Midling, O. T. A Process Model for Friction Stir Welding of Age Hardening Aluminum Alloys. *Metall Mater Trans A* **2001**, 32 (5), 1189–1200. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0128-4>.
- (17) Genevois, C. Genèse des microstructures lors du soudage par friction malaxage d'alliages d'aluminium de la série 2000 & 5000 et comportement mécanique résultant.
- (18) Deschamps \*, A.; Genevois, C.; Nicolas, M.; Perrard, F.; Bley, F. Study of Precipitation Kinetics: Towards Non-Isothermal and Coupled Phenomena. *Philosophical Magazine* **2005**, 85 (26–27), 3091–3112. <https://doi.org/10.1080/14786430500154513>.
- (19) *Aluminium Alloys : Structure and Properties*; Mondolfo, L. F., Ed.; Butterworth-Heinemann, 1976. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50003-6>.
- (20) Bagaryatskii Y.A. *Doklady Akademii nauk S.S.S.R.* **1952**, 87, 559.
- (21) Gupta, A. K.; Gaunt, M. C.; Chaturvedi, M. C. *Philosophical Magazine A* **1987**, 55, 375.
- (22) Genevois, C.; Deschamps, A.; Vacher, P. Comparative Study on Local and Global Mechanical Properties of 2024 T351, 2024 T6 and 5251 O Friction Stir Welds. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, 415 (1), 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.032>.
- (23) Genevois, C.; Fabrègue, D.; Deschamps, A.; Poole, W. J. On the Coupling between Precipitation and Plastic Deformation in Relation with Friction Stir Welding of AA2024 T3 Aluminium Alloy. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, 441 (1), 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.151>.
- (24) Cavaliere, P.; Cerri, E.; Squillace, A. Mechanical Response of 2024-7075 Aluminium Alloys Joined by Friction Stir Welding. *J Mater Sci* **2005**, 40 (14), 3669–3676. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0474-5>.
- (25) Cavaliere, P.; Panella, F. Effect of Tool Position on the Fatigue Properties of Dissimilar 2024-7075 Sheets Joined by Friction Stir Welding. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, 206 (1), 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.036>.
- (26) Murr, L. E.; Li, Y.; Flores, R. D.; Trillo, E. A.; McClure, J. C. Intercalation Vortices and Related Microstructural Features in the Friction-Stir Welding of Dissimilar Metals. *Materials Research Innovations* **1998**, 2 (3), 150–163. <https://doi.org/10.1007/s100190050078>.
- (27) Lee, W.-B.; Yeon, Y.-M.; Jung, S.-B. The Joint Properties of Dissimilar Formed Al Alloys by Friction Stir Welding According to the Fixed Location of Materials. *Scripta Materialia* **2003**, 49 (5), 423–428. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00301-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00301-4).
- (28) Watanabe, T.; Takayama, H.; Yanagisawa, A. Joining of Aluminum Alloy to Steel by Friction Stir Welding. *Journal of Materials Processing Technology* **2006**, 178 (1), 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.117>.
- (29) Watanabe, T.; Takayama, H.; Kimapong, K.; Hotta, N. Joining of Steel to Aluminum Alloy by Interface-Activated Adhesion Welding. *Materials Science Forum* **2003**, 426–432, 4129–4134. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.4129>.
- (30) Chen, C. M.; Kovacevic, R. Joining of Al 6061 Alloy to AISI 1018 Steel by Combined Effects of Fusion and Solid State Welding. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **2004**, 44 (11), 1205–1214. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2004.03.011>.
- (31) Ouyang, J.; Yarrapareddy, E.; Kovacevic, R. Microstructural Evolution in the Friction Stir Welded 6061 Aluminum Alloy (T6-Temper Condition) to Copper. *Journal of Materials Processing Technology* **2006**, 172 (1), 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.09.013>.

- (32) Lee, W.-B.; Jung, S.-B. Void Free Friction Stir Weld Zone Of The Dissimilar 6061 Aluminum And Copper Joint By Shifting The Tool Insertion Location. *Materials Research Innovations* **2004**, *8* (2), 93–96. <https://doi.org/10.1080/14328917.2004.11784837>.
- (33) Girard, M.; Huneau, B.; Genevois, C.; Sauvage, X.; Racineux, G. Friction Stir Diffusion Bonding of Dissimilar Metals. *Science and Technology of Welding and Joining* **2010**, *15* (8), 661–665. <https://doi.org/10.1179/136217110X12720264008475>.
- (34) Genevois, C.; Girard, M.; Huneau, B.; Sauvage, X.; Racineux, G. Interfacial Reaction during Friction Stir Welding of Al and Cu. *Metall Mater Trans A* **2011**, *42* (8), 2290. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0660-9>.
- (35) Lucas, G. E. The Evolution of Mechanical Property Change in Irradiated Austenitic Stainless Steels. *Journal of Nuclear Materials* **1993**, *206* (2), 287–305. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90129-M](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90129-M).
- (36) Barbu, A. Modelling of Long Term Kinetic Evolution: A Fruitful Relationship between Experiment and Theoretical Development. *Comptes Rendus Physique* **2008**, *9* (3), 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2007.08.006>.
- (37) Samaras, M.; Victoria, M.; Hoffelner, W. Advanced Materials Modelling – E.U. Perspectives. *Journal of Nuclear Materials* **2009**, *392* (2), 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.016>.
- (38) Gan, J.; Was, G. S. Microstructure Evolution in Austenitic Fe–Cr–Ni Alloys Irradiated with Rotons: Comparison with Neutron-Irradiated Microstructures. *Journal of Nuclear Materials* **2001**, *297* (2), 161–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00615-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00615-8).
- (39) Krummeich, R.; Pareige, P.; Massoud, J. P.; Jumel, S. Solute Cluster Formation in Austenitic and Ferritic Alloys under Ion Irradiation: A Three-Dimensional Atom Probe Characterization. *Surface and Interface Analysis* **2004**, *36* (5–6), 575–580. <https://doi.org/10.1002/sia.1704>.
- (40) Sakaguchi, N.; Kinoshita, H.; Watanabe, S.; Sueishi, Y.; Akasaka, N.; Takahashi, H. Microstructural Development in a Model Austenitic Alloy Following Electron and Ion Irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **2008**, *382* (2), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.025>.
- (41) Mansur, L. K. Theory and Experimental Background on Dimensional Changes in Irradiated Alloys. *Journal of Nuclear Materials* **1994**, *216*, 97–123. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90009-4).
- (42) Mansur, L. K.; Yoo, M. H. Advances in the Theory of Swelling in Irradiated Metals and Alloys. *Journal of Nuclear Materials* **1979**, *85–86*, 523–532. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90541-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90541-5).
- (43) Johnson, R. A.; Lam, N. Q. Solute Segregation under Irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **1978**, *69–70*, 424–433. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90258-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90258-1).
- (44) Etienne, A.; Hernández-Mayoral, M.; Genevois, C.; Radiguet, B.; Pareige, P. Dislocation Loop Evolution under Ion Irradiation in Austenitic Stainless Steels. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, *400* (1), 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.009>.
- (45) Edwards, D. J.; Simonen, E. P.; Bruemmer, S. M. Evolution of Fine-Scale Defects in Stainless Steels Neutron-Irradiated at 275 °C. *Journal of Nuclear Materials* **2003**, *317* (1), 13–31. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00002-3).
- (46) Yoshida, N.; Heinisch, H. L.; Muroga, T.; Araki, K.; Kiritani, M. Microstructure-Tensile Property Correlation of 316 SS in Low-Dose Neutron Irradiations. *Journal of Nuclear Materials* **1991**, *179–181*, 1078–1082. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90279-G](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90279-G).

- (47) Grossbeck, M. L.; Maziasz, P. J.; Rowcliffe, A. F. Modeling of Strengthening Mechanisms in Irradiated Fusion Reactor First Wall Alloys. *Journal of Nuclear Materials* **1992**, *191–194*, 808–812. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90584-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90584-8).
- (48) Pokor, C.; Brechet, Y.; Dubuisson, P.; Massoud, J.-P.; Barbu, A. Irradiation Damage in 304 and 316 Stainless Steels: Experimental Investigation and Modeling. Part I: Evolution of the Microstructure. *Journal of Nuclear Materials* **2004**, *326* (1), 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.11.007>.
- (49) Hashimoto, N.; Wakai, E.; Robertson, J. P. Relationship between Hardening and Damage Structure in Austenitic Stainless Steel 316LN Irradiated at Low Temperature in the HFIR. *Journal of Nuclear Materials* **1999**, *273* (1), 95–101. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00009-4).
- (50) Mansur, L. K.; Rowcliffe, A. F.; Nanstad, R. K.; Zinkle, S. J.; Corwin, W. R.; Stoller, R. E. Materials Needs for Fusion, Generation IV Fission Reactors and Spallation Neutron Sources – Similarities and Differences. *Journal of Nuclear Materials* **2004**, *329–333*, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.016>.
- (51) Hishinuma, A.; Kohyama, A.; Klueh, R. L.; Gelles, D. S.; Dietz, W.; Ehrlich, K. Current Status and Future R&D for Reduced-Activation Ferritic/Martensitic Steels. *Journal of Nuclear Materials* **1998**, *258–263*, 193–204. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00395-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00395-X).
- (52) Matijasevic, M.; Almazouzi, A. Effect of Cr on the Mechanical Properties and Microstructure of Fe–Cr Model Alloys after n-Irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **2008**, *377* (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.061>.
- (53) Hernández-Mayoral, M.; Yao, Z.; Jenkins, M. L.; Kirk, M. A. Heavy-Ion Irradiations of Fe and Fe–Cr Model Alloys Part 2: Damage Evolution in Thin-Foils at Higher Doses. *Philosophical Magazine* **2008**, *88* (21), 2881–2897. <https://doi.org/10.1080/14786430802380477>.
- (54) Kuksenko, V.; Pareige, C.; Genevois, C.; Cuvilly, F.; Roussel, M.; Pareige, P. Effect of Neutron-Irradiation on the Microstructure of a Fe–12at.%Cr Alloy. *Journal of Nuclear Materials* **2011**, *415* (1), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.042>.
- (55) Kuksenko, V.; Pareige, C.; Genevois, C.; Pareige, P. Characterisation of Cr, Si and P Distribution at Dislocations and Grain-Boundaries in Neutron Irradiated Fe–Cr Model Alloys of Low Purity. *Journal of Nuclear Materials* **2013**, *434* (1), 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.11.027>.
- (56) Bhattacharya, A.; Meslin, E.; Henry, J.; Pareige, C.; Décamps, B.; Genevois, C.; Brimbal, D.; Barbu, A. Chromium Enrichment on the Habit Plane of Dislocation Loops in Ion-Irradiated High-Purity Fe–Cr Alloys. *Acta Materialia* **2014**, *78*, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.050>.
- (57) Hu, Z.; Desgardin, P.; Genevois, C.; Joseph, J.; Décamps, B.; Schäublin, R.; Barthe, M.-F. Effect of Purity on the Vacancy Defects Induced in Self-Irradiated Tungsten: A Combination of PAS and TEM. *Journal of Nuclear Materials* **2021**, *556*, 153175. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153175>.
- (58) Ferroni, F.; Yi, X.; Arakawa, K.; Fitzgerald, S. P.; Edmondson, P. D.; Roberts, S. G. High Temperature Annealing of Ion Irradiated Tungsten. *Acta Materialia* **2015**, *90*, 380–393. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.067>.
- (59) Heikinheimo, J.; Mizohata, K.; Räisänen, J.; Ahlgren, T.; Jalkanen, P.; Lahtinen, A.; Catarino, N.; Alves, E.; Tuomisto, F. Direct Observation of Mono-Vacancy and Self-Interstitial Recovery in Tungsten. *APL Materials* **2019**, *7* (2), 021103. <https://doi.org/10.1063/1.5082150>.



- (60) Ogorodnikova, O. V.; Dubov, L. Y.; Stepanov, S. V.; Terentyev, D.; Funtikov, Yu. V.; Shtotsky, Yu. V.; Stolbunov, V. S.; Efimov, V.; Gutorov, K. Annealing of Radiation-Induced Defects in Tungsten: Positron Annihilation Spectroscopy Study. *Journal of Nuclear Materials* **2019**, *517*, 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.010>.
- (61) Yi, X.; Jenkins, M. L.; Kirk, M. A.; Zhou, Z.; Roberts, S. G. In-Situ TEM Studies of 150 KeV W<sup>+</sup> Ion Irradiated W and W-Alloys: Damage Production and Microstructural Evolution. *Acta Materialia* **2016**, *112*, 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.051>.
- (62) Belmeguenai, M.; Genevois, C.; Zighem, F.; Roussigné, Y.; Chérif, S. M.; Westerholt, K.; El Bahoui, A.; Fnidiki, A.; Moch, P. Transmission Electron Microscopy and Ferromagnetic Resonance Investigations of Tunnel Magnetic Junctions Using Co<sub>2</sub>MnGe Heusler Alloys as Magnetic Electrodes. *Thin Solid Films* **2014**, *551*, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.090>.
- (63) Belmeguenai, M.; Tuzcuoglu, H.; Zighem, F.; Chérif, S.-M.; Roussigné, Y.; Westerholt, K.; Moch, P.; Bahoui, A. E.; Genevois, C.; Fnidiki, A. Magnetization Dynamics in Co<sub>2</sub>MnGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co Tunnel Junctions Grown on Different Substrates. *Sensor Letters* **2013**, *11* (11), 2043–2048. <https://doi.org/10.1166/sl.2013.3064>.
- (64) El Bahoui, A.; Genevois, C.; Juraszek, J.; Bordel, C.; Ledue, D. Structural and Magnetic Properties of (Fe/Mn) Exchange-Biased Multilayers. *Physica B: Condensed Matter* **2013**, *416*, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.02.014>.
- (65) Mouton, I.; Lardé, R.; Talbot, E.; Cadel, E.; Genevois, C.; Blavette, D.; Baltz, V.; Prestat, E.; Bayle-Guillemaud, P.; Barski, A.; Jamet, M. Composition and Morphology of Self-Organized Mn-Rich Nanocolumns Embedded in Ge: Correlation with the Magnetic Properties. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112* (11), 113918. <https://doi.org/10.1063/1.4768723>.
- (66) Talbot, E.; Roussel, M.; Genevois, C.; Pareige, P.; Khomenkova, L.; Portier, X.; Gourbilleau, F. Atomic Scale Observation of Phase Separation and Formation of Silicon Clusters in Hf High-κ Silicates. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (10), 103519. <https://doi.org/10.1063/1.4718440>.
- (67) Cojocar-Mirédin, O.; Cadel, E.; Blavette, D.; Mangelinck, D.; Hoummada, K.; Genevois, C.; Deconihout, B. Atomic-Scale Redistribution of Pt during Reactive Diffusion in Ni (5% Pt)–Si Contacts. *Ultramicroscopy* **2009**, *109* (7), 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.02.001>.
- (68) Alaeddine, A.; Genevois, C.; Kadi, M.; Cuvilly, F.; Daoud, K. Degradation of Au–Ti Contacts of SiGe HBTs during Electromagnetic Field Stress. *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *26* (2), 025003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/2/025003>.
- (69) Alaeddine, A.; Genevois, C.; Chevalier, L.; Daoud, K. STEM Nanoanalysis of Au/Pt/Ti–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interfacial Defects and Reactions during Local Stress of SiGe HBTs. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 574. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-574>.
- (70) Denis, P.; Dherbécourt, P.; Latry, O.; Genevois, C.; Cuvilly, F.; Brault, M.; Kadi, M. Robustness of 4H-SiC 1200V Schottky Diodes under High Electrostatic Discharge like Human Body Model Stresses: An in-Depth Failure Analysis. *Diamond and Related Materials* **2014**, *44*, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.02.002>.
- (71) Fonder, J.-B.; Chevalier, L.; Genevois, C.; Latry, O.; Duperrier, C.; Temcamani, F.; Maanane, H. Physical Analysis of Schottky Contact on Power AlGaN/GaN HEMT after Pulsed-RF Life Test. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52* (9), 2205–2209. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.06.053>.

- (72) Kanamori, S.; Matsumoto, T. Suppression of Platinum Penetration Failure in Ti/Pt/Au Beam Lead Metal Systems Using a TiN Diffusion Barrier. *Thin Solid Films* **1983**, *110* (3), 205–213. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90238-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90238-9).
- (73) Fracassi, F.; d'Agostino, R. Chemistry of titanium dry etching in fluorinated and chlorinated gases. *Pure and Applied Chemistry* **1992**, *64* (5), 703–707. <https://doi.org/10.1351/pac199264050703>.
- (74) Ha, M.-W.; Lee, S.-C.; Kim, S.-S.; Yun, C.-M.; Han, M.-K. Ni/Au Schottky Gate Oxidation and BCB Passivation for High-Breakdown-Voltage AlGaIn/GaN HEMT. *Superlattices and Microstructures* **2006**, *40* (4), 562–566. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2006.07.022>.
- (75) Partridge, G. Inorganic Materials IV. Transparent Ceramics and Glass-Ceramics. *Advanced Materials* **1990**, *2* (11), 553–556. <https://doi.org/10.1002/adma.19900021111>.
- (76) Richardson, M.; Gaume, R. Transparent Ceramics for Lasers - A Game-Changer. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2012**, *91* (4), 30–33.
- (77) Li, J.; Pan, Y.; Zeng, Y.; Liu, W.; Jiang, B.; Guo, J. The History, Development, and Future Prospects for Laser Ceramics: A Review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2013**, *39*, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.10.010>.
- (78) Greskovich, C.; Duclos, S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science* **1997**, *27*, 69–88. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.69>.
- (79) Klement, R.; Rolc, S.; Mikulikova, R.; Krestan, J. Transparent Armour Materials. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28* (5), 1091–1095. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.036>.
- (80) Xu, J.; Ueda, J.; Kuroishi, K.; Tanabe, S. Fabrication of Ce<sup>3+</sup>–Cr<sup>3+</sup> Co-Doped Yttrium Aluminium Gallium Garnet Transparent Ceramic Phosphors with Super Long Persistent Luminescence. *Scripta Materialia* **2015**, *102*, 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.01.029>.
- (81) Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T. Advanced Spinel and Sub-Mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Transparent Armour Applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29* (2), 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.024>.
- (82) Ikesue, A.; Aung, Y. L. Ceramic Laser Materials. *Nature Photon* **2008**, *2* (12), 721–727. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.243>.
- (83) Krell, A.; Hutzler, T.; Klimke, J. Transmission Physics and Consequences for Materials Selection, Manufacturing, and Applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29* (2), 207–221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025>.
- (84) Apetz, R.; van Bruggen, M. P. B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (3), 480–486. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>.
- (85) Rayleigh, Lord. 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* **1899**, *47* (287), 375–384. <https://doi.org/10.1080/14786449908621276>.
- (86) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **1908**, *330* (3), 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- (87) Yanagida, T.; Fujimoto, Y.; Kamada, K.; Totsuka, D.; Yagi, H.; Yanagitani, T.; Futami, Y.; Yanagida, S.; Kurosawa, S.; Yokota, Y.; Yoshikawa, A.; Nikl, M. Scintillation Properties of Transparent Ceramic Pr:LuAG for Different Pr

- Concentration. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2012**, 59 (5), 2146–2151. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2189583>.
- (88) Messing, G. L.; Stevenson, A. J. Toward Pore-Free Ceramics. *Science* **2008**, 322 (5900), 383–384. <https://doi.org/10.1126/science.1160903>.
- (89) Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*; CRC Press; 2003.
- (90) Chaim, R.; Levin, M.; Shlayer, A.; Estournes, C. Sintering and Densification of Nanocrystalline Ceramic Oxide Powders: A Review. *Advances in Applied Ceramics* **2008**, 107 (3), 159–169. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
- (91) Tsukuma, K.; Yamashita, I.; Kusunose, T. Transparent 8 Mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (8Y) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91 (3), 813–818. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x>.
- (92) Jin, L.; Zhou, G.; Shimai, S.; Zhang, J.; Wang, S. ZrO<sub>2</sub>-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transparent Ceramics via Slip Casting and Vacuum Sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, 30 (10), 2139–2143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.004>.
- (93) Serivalsatit, K.; Ballato, J. Submicrometer Grain-Sized Transparent Erbium-Doped Scandia Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93 (11), 3657–3662. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03954.x>.
- (94) Chen, Q.; Shi, Y.; An, L.; Chen, J.; Shi, J. Fabrication and Photoluminescence Characteristics of Eu<sup>3+</sup>-Doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transparent Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89 (6), 2038–2042. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01016.x>.
- (95) Ganesh, I. A Review on Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel: Synthesis, Processing and Applications. *International Materials Reviews* **2013**, 58 (2), 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>.
- (96) *Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel depending on SPS conditions - Khasanov - 2013 - physica status solidi c - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/10.1002/pssc.201300009> (accessed 2021-11-18).
- (97) Rothman, A.; Kalabukhov, S.; Sverdlov, N.; Dariel, M. P.; Frage, N. The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2014**, 11 (1), 146–153. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02849.x>.
- (98) Sokol, M.; Kalabukhov, S.; Kasiyan, V.; Rothman, A.; Dariel, M. P.; Frage, N. Mechanical, Thermal and Optical Properties of the SPS-Processed Polycrystalline Nd:YAG. *Optical Materials* **2014**, 38, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.030>.
- (99) de, G.; van Dijk, H. J. A. Translucent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics. *Materials Research Bulletin* **1984**, 19 (12), 1669–1674. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90245-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90245-9).
- (100) Kong, L. B.; Huang, Y.; Que, W.; Zhang, T.; Li, S.; Zhang, J.; Dong, Z.; Tang, D. *Transparent Ceramics*; Kong, L. B., Huang, Y. Z., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Zhang, J., Dong, Z. L., Tang, D. Y., Eds.; Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering; Springer International Publishing: Cham, 2015. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7_3).
- (101) Alahraché, S. Vitrocéramiques Transparentes d'aluminates : Mécanismes de Cristallisation et Étude Structurale. These de doctorat, Orléans, 2011.
- (102) Al Saghir, K. Céramiques Transparentes Par Cristallisation Complète Du Verre : Application Aux Aluminosilicates de Strontium. These de doctorat, Orléans, 2014.

- (103) Alahraché, S.; Al Saghir, K.; Chenu, S.; Véron, E.; De Sousa Meneses, D.; Becerro, A. I.; Ocaña, M.; Moretti, F.; Patton, G.; Dujardin, C.; Cussó, F.; Guin, J.-P.; Nivard, M.; Sangleboeuf, J.-C.; Matzen, G.; Allix, M. Perfectly Transparent Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (20), 4017–4024. <https://doi.org/10.1021/cm401953d>.
- (104) Alahrache, S.; Allix, M.; Matzen, G.; Millot, F.; Licheron, M.; Cardinal, T.; Garcia, A.; Al Saghir, K. Verres, Vitrocéramiques Et Céramiques D'aluminates Transparents. WO2013079707, June 6, 2013.
- (105) Allix, M.; Alahrache, S.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Porcher, F.; Cardinal, T.; Matzen, G. Highly Transparent BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass. *Advanced Materials* **2012**, *24* (41), 5570–5575. <https://doi.org/10.1002/adma.201202282>.
- (106) Al Saghir, K.; Chenu, S.; Veron, E.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Genevois, C.; Porcher, F.; Matzen, G.; Massiot, D.; Allix, M. Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (2), 508–514. <https://doi.org/10.1021/cm5037106>.
- (107) Boyer, M. Synthèse de Nouvelles Céramiques Polycristallines Transparentes Par Cristallisation Complète Du Verre. These de doctorat, Orléans, 2016.
- (108) Licheron, M.; Montouillout, V.; Millot, F.; Neuville, D. R. Raman and <sup>27</sup>Al NMR Structure Investigations of Aluminate Glasses: (1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x MO, with M=Ca, Sr, Ba and 0.5<x<0.75). *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357* (15), 2796–2801. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.001>.
- (109) Boyer, M.; Alahraché, S.; Genevois, C.; Licheron, M.; Lefevre, F.-X.; Castro, C.; Bonnefont, G.; Patton, G.; Moretti, F.; Dujardin, C.; Matzen, G.; Allix, M. Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Scintillating Ceramics. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (1), 386–395. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01374>.
- (110) Williams, D. B.; Carter, C. B. Diffraction from Crystals. In *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Williams, D. B., Carter, C. B., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2009; pp 257–269. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_16](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_16).
- (111) Manohar, P. A.; Ferry, M.; Chandra, T. Five Decades of the Zener Equation. *ISIJ International* **1998**, *38* (9), 913–924.
- (112) Jones, M. J.; Humphreys, F. J. Interaction of Recrystallization and Precipitation: The Effect of Al<sub>3</sub>Sc on the Recrystallization Behaviour of Deformed Aluminium. *Acta Materialia* **2003**, *51* (8), 2149–2159. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00002-8).
- (113) Xu, S. W.; Matsumoto, N.; Kamado, S.; Honma, T.; Kojima, Y. Dynamic Microstructural Changes in Mg–9Al–1Zn Alloy during Hot Compression. *Scripta Materialia* **2009**, *61* (3), 249–252. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.051>.
- (114) Hazzledine, P. M.; Oldershaw, R. D. J. Computer Simulation of Zener Pinning. *Philosophical Magazine A* **1990**, *61* (4), 579–589. <https://doi.org/10.1080/01418619008231936>.
- (115) Nes, E.; Ryum, N.; Hunder, O. On The Zener Drag. *Acta Metallurgica* **1985**, *33* (1), 11–22.
- (116) Wang, N.; Wen, Y.; Chen, L.-Q. Pinning Force from Multiple Second-Phase Particles in Grain Growth. *Computational Materials Science* **2014**, *93*, 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.06.030>.
- (117) Fan, D.; Chen, L.-Q.; Chen, S.-P. P. Numerical Simulation of Zener Pinning with Growing Second-Phase Particles. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81* (3), 526–532. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02370.x>.

- (118) Fernandez-Carrion, A. J.; Al Saghir, K.; Veron, E.; Becerro, A. I.; Porcher, F.; Wisniewski, W.; Matzen, G.; Fayon, F.; Allix, M. 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. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (23), 14446–14458. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01881>.
- (119) Van den Eeckhout, K.; Smet, P. F.; Poelman, D. Persistent Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Compounds: A Review. *Materials* **2010**, *3* (4), 2536–2566. <https://doi.org/10.3390/ma3042536>.
- (120) Jamalalah, B. C.; Jayasimhadri, M. Tunable Luminescence Properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  Phosphors for LED Applications. *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1178*, 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.060>.
- (121) Shinozaki, K.; Honma, T.; Affatigato, M.; Komatsu, T. 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* **2016**, *177*, 286–289. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.013>.
- (122) Wisniewski, W.; Fernández-Carrión, A. J.; Schöppe, P.; Rüssel, C.; Allix, M. Oriented Nucleation and Crystal Growth in  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Tectosilicate Glasses. *CrystEngComm* **2018**, *20* (25), 3455–3466. <https://doi.org/10.1039/C8CE00231B>.
- (123) Castaing, V.; Monteiro, C.; Fernández-Carrión, A. J.; Allix, M.; Viana, B. Persistent Luminescence Features in Hexagonal  $\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  Phosphor. In *Optical Components and Materials XVII*; SPIE, 2020; Vol. 11276, pp 283–289. <https://doi.org/10.1117/12.2548120>.
- (124) Castaing, V.; Monteiro, C.; Sontakke, A. D.; Asami, K.; Xu, J.; Fernández-Carrión, A. J.; Brik, M. G.; Tanabe, S.; Allix, M.; Viana, B. Hexagonal  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  Transparent Ceramics with Tuneable Persistent Luminescence Properties. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (46), 16849–16859. <https://doi.org/10.1039/D0DT03137B>.
- (125) Monteiro, C. Obtention de Céramiques Polycristallines Transparentes à Propriétés Optiques Par Cristallisation Complète et Orientée Du Verre. These de doctorat, Orléans, 2019.
- (126) Ikesue, A.; Aung, Y. L. Ceramic Laser Materials. *Nature Photon* **2008**, *2* (12), 721–727. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.243>.
- (127) Nikl, M.; Yoshikawa, A. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Advanced Optical Materials* **2015**, *3* (4), 463–481. <https://doi.org/10.1002/adom.201400571>.
- (128) Ikesue, A.; Aung, Y. L.; Yoda, T.; Nakayama, S.; Kamimura, T.; Yoshida, K. Optical Quality and Laser Performance of Polycrystal and Single Crystal Nd:YAG by Sintering Method. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2005*; SPIE, 2006; Vol. 5991, pp 630–638. <https://doi.org/10.1117/12.638721>.
- (129) Ma, X.; Li, X.; Li, J.; Genevois, C.; Ma, B.; Etienne, A.; Wan, C.; Véron, E.; Peng, Z.; Allix, M. Pressureless Glass Crystallization of Transparent Yttrium Aluminum Garnet-Based Nanoceramics. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 1175. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03467-7>.
- (130) Johnson, B. R.; Kriven, W. M. Crystallization Kinetics of Yttrium Aluminum Garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). *Journal of Materials Research* **2001**, *16* (6), 1795–1805. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0248>.
- (131) Chovanec, J.; Svoboda, R.; Kraxner, J.; Černá, A.; Galusek, D. Crystallization Kinetics of the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Glass. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *725*, 792–799. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.191>.
- (132) Zelmon, D. E.; Small, D. L.; Page, R. Refractive-Index Measurements of Undoped Yttrium Aluminum Garnet from 0.4 to 5.0 Mm. *Appl. Opt., AO* **1998**, *37* (21), 4933–4935. <https://doi.org/10.1364/AO.37.004933>.



- (133) Deubener, J.; Allix, M.; Davis, M. J.; Duran, A.; Höche, T.; Honma, T.; Komatsu, T.; Krüger, S.; Mitra, I.; Müller, R.; Nakane, S.; Pascual, M. J.; Schmelzer, J. W. P.; Zanutto, E. D.; Zhou, S. Updated Definition of Glass-Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *501*, 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.
- (134) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Caurant, D.; Lionel Montagne. *Du Verre Au Cristal - Nucléation, Croissance et Démixtion, de La Recherche Aux Applications*, edp Sciences.; France, 2013.
- (135) Allix, M.; Cormier, L. Vitrocéramiques. *Techniques de l'Ingénieur*; 2013.
- (136) Bhattacharyya, S.; Höche, T.; Hemono, N.; Pascual, M. J.; van Aken, P. A. Nano-Crystallization in LaF<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass. *Journal of Crystal Growth* **2009**, *311* (18), 4350–4355. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.027>.
- (137) Mortier, M.; Bensalah, A.; Dantelle, G.; Patriarche, G.; Vivien, D. Rare-Earth Doped Oxyfluoride Glass-Ceramics and Fluoride Ceramics: Synthesis and Optical Properties. *Optical Materials* **2007**, *29* (10), 1263–1270. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.12.014>.
- (138) Vogel, W. Phase Separation in Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1977**, *25* (1), 170–214. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90093-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(77)90093-X).
- (139) Tomozawa, M.; McGahay, V.; Hyde, J. M. Phase Separation of Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *123* (1), 197–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90785-K](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90785-K).
- (140) Andrews, L. J.; Beall, G. H.; Lempicki, A. Luminescence of Cr<sup>3+</sup> in Mullite Transparent Glass Ceramics. *Journal of Luminescence* **1986**, *36* (2), 65–74. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(86\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(86)90054-2).
- (141) Wang, S. F.; Zhang, J.; Luo, D. W.; Gu, F.; Tang, D. Y.; Dong, Z. L.; Tan, G. E. B.; Que, W. X.; Zhang, T. S.; Li, S.; Kong, L. B. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications. *Progress in Solid State Chemistry* **2013**, *41* (1), 20–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
- (142) Beall, G. H.; Duke, D. A. Transparent Glass-Ceramics. *J Mater Sci* **1969**, *4* (4), 340–352. <https://doi.org/10.1007/BF00550404>.
- (143) Chenu, S.; Véron, E.; Genevois, C.; Matzen, G.; Cardinal, T.; Etienne, A.; Massiot, D.; Allix, M. Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics. *Advanced Optical Materials* **2014**, *2* (4), 364–372. <https://doi.org/10.1002/adom.201400007>.
- (144) Chenu, S.; Véron, E.; Genevois, C.; Garcia, A.; Matzen, G.; Allix, M. Long-Lasting Luminescent ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> Transparent Glass-Ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (46), 10002–10010. <https://doi.org/10.1039/C4TC02081B>.
- (145) CHENU, S.; ALLIX, M.; Matzen, G.; VERON, E.; Cardinal, T. Verres et vitrocéramiques nanostructures transparents dans le visible et l'infrarouge. EP2961706A1, January 6, 2016.
- (146) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. Sunlight-Activated Long-Persistent Luminescence in the near-Infrared from Cr<sup>3+</sup>-Doped Zinc Gallogermanates. *Nature Mater* **2012**, *11* (1), 58–63. <https://doi.org/10.1038/nmat3173>.
- (147) Allix, M.; Chenu, S.; Véron, E.; Poumeyrol, T.; Kouadri-Boudjelthia, E. A.; Alahraché, S.; Porcher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1600–1606. <https://doi.org/10.1021/cm304101n>.
- (148) Uheda, K.; Maruyama, T.; Takizawa, H.; Endo, T. Synthesis and Long-Period Phosphorescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> Spinel. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *262–263*, 60–64. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00329-0).

- (149) Hu, M. Z.; Guire, M. R. D. *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology: Proceedings of the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium Held at the 104th Annual Meeting of The American Ceramic Society, April 218-May 1, 2003, in St. Louis, Missouri*; American Ceramic Society, 2003.
- (150) Chen, L.; Yu, C.; Hu, L.; Chen, W. Preparation and Spectroscopic Properties of Nanostructured Glass-Ceramics Containing Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Ions and Co<sup>2+</sup>-Doped Spinel Nanocrystals. *Solid State Sciences* **2012**, *14* (2), 287–290. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.034>.
- (151) Pinckney, L. R. Transparent, High Strain Point Spinel Glass-Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *255* (2), 171–177. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00368-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00368-3).
- (152) Zhang, Y.; Yin, X.; Yu, H.; Cong, H.; Zhang, H.; Wang, J.; Boughton, R. I. Growth and Piezoelectric Properties of Melilite ABC<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystals. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12* (2), 622–628. <https://doi.org/10.1021/cg2007205>.
- (153) Karbowski, M.; Gnutek, P.; Rudowicz, C.; Ryba-Romanowski, W. Crystal-Field Analysis for RE<sup>3+</sup> Ions in Laser Materials: II. Absorption Spectra and Energy Levels Calculations for Nd<sup>3+</sup> Ions Doped into SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystals and Tm<sup>3+</sup> Ions in SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Chemical Physics* **2011**, *387* (1), 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.06.036>.
- (154) Xia, H.; Feng, J.; Wang, Y.; Li, J.; Jia, Z.; Tu, C. Evaluation of Spectroscopic Properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>: SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystal for Use in Mid-Infrared Lasers. *Sci Rep* **2015**, *5* (1), 13988. <https://doi.org/10.1038/srep13988>.
- (155) Kaminskii, A. A.; Yu, H. H.; Wang, J. Y.; Zhang, Y. Y.; Zhang, H. J.; Lux, O.; Rhee, H.; Eichler, H. J.; Hanuza, J.; Yoneda, H.; Shirakawa, A. Tetragonal SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>—Novel SRS-Active Crystals. *Laser Phys.* **2014**, *24* (8), 085803. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/24/8/085803>.
- (156) Zhang, X. M.; Liang, H. B.; Ye, X.; Tao, Y.; Su, Q. Photoluminescence of SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: RE (RE = Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) under VUV-UV Excitation. *J. Rare Earths* **2005**, *23* (3), 314–318.
- (157) Boyer, M.; Carrion, A. J. F.; Ory, S.; Becerro, A. I.; Villette, S.; Eliseeva, S. V.; Petoud, S.; Aballea, P.; Matzen, G.; Allix, M. Transparent Polycrystalline SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Melilite Ceramics: Potential Phosphors for Tuneable Solid State Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (15), 3238–3247. <https://doi.org/10.1039/C6TC00633G>.
- (158) Genevois, C.; Bzzaoui, H.; Boyer, M.; Ory, S.; Ledemi, Y.; Messaddeq, Y.; Pitcher, M. J.; Allix, M. Emergence of A-Site Cation Order in the Small Rare-Earth Melilites SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy–Lu, Y). *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (16), 12339–12354. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01565>.
- (159) Pennycook, S. J.; Boatner, L. A. Chemically Sensitive Structure-Imaging with a Scanning Transmission Electron Microscope. *Nature* **1988**, *336* (6199), 565–567. <https://doi.org/10.1038/336565a0>.
- (160) Pennycook, S. J.; Jesson, D. E. High-Resolution Z-Contrast Imaging of Crystals. *Ultramicroscopy* **1991**, *37* (1), 14–38. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(91\)90004-P](https://doi.org/10.1016/0304-3991(91)90004-P).
- (161) Hartel, P.; Rose, H.; Dinges, C. Conditions and Reasons for Incoherent Imaging in STEM. *Ultramicroscopy* **1996**, *63* (2), 93–114. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(96\)00020-4](https://doi.org/10.1016/0304-3991(96)00020-4).
- (162) Van Aert, S.; Verbeeck, J.; Erni, R.; Bals, S.; Luysberg, M.; Dyck, D. V.; Tendeloo, G. V. Quantitative Atomic Resolution Mapping Using High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy. *Ultramicroscopy* **2009**, *109* (10), 1236–1244. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.05.010>.

- (163) Martinez, G. T.; Rosenauer, A.; De Backer, A.; Verbeeck, J.; Van Aert, S. Quantitative Composition Determination at the Atomic Level Using Model-Based High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy. *Ultramicroscopy* **2014**, *137*, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2013.11.001>.
- (164) Stadelman P. *jems website*. <https://www.jems-swiss.ch/Home/jemsWebSite/jems.html> (accessed 2022-02-28).
- (165) Skakle, J. M. S.; Herd, R. Crystal chemistry of (RE, A)<sub>2</sub>M<sub>3</sub>O<sub>7</sub> compounds (RE=Y, lanthanide; A=Ba, Sr, Ca; M=Al, Ga). *Powder Diffraction* **1999**, *14* (3), 195–202. <https://doi.org/10.1017/S0885715600010526>.
- (166) Kostić, S.; Lazarević, Z. Ž.; Radojević, V.; Milutinović, A.; Romčević, M.; Romčević, N. Ž.; Valčić, A. Study of Structural and Optical Properties of YAG and Nd:YAG Single Crystals. *Materials Research Bulletin* **2015**, *63*, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>.
- (167) Zhou, J.; Zhang, W.; Huang, T.; Wang, L.; Li, J.; Liu, W.; Jiang, B.; Pan, Y.; Guo, J. Optical Properties of Er, Yb Co-Doped YAG Transparent Ceramics. *Ceramics International* **2011**, *37* (2), 513–519. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.031>.
- (168) Boulon, G.; Guyot, Y.; Guzik, M.; Epicier, T.; Gluchowski, P.; Hreniak, D.; Streck, W. Yb<sup>3+</sup> Ions Distribution in YAG Nanoceramics Analyzed by Both Optical and TEM-EDX Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (28), 15474–15486. <https://doi.org/10.1021/jp502882j>.
- (169) Patel, A. P.; Levy, M. R.; Grimes, R. W.; Gaume, R. M.; Feigelson, R. S.; McClellan, K. J.; Stanek, C. R. Mechanisms of Nonstoichiometry in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (19), 191902. <https://doi.org/10.1063/1.3002303>.
- (170) Zhu, L.-L.; Zhang, Z.-J.; Liu, B.-Q.; Huang, M.-L.; Wang, C.-Y.; Chen, H.-H.; Man, Z.-Y.; Zhao, J.-T. Preparation and Characterization of Non-Stoichiometric Yttrium Aluminum Garnet (YAG) with Antisite Defects as a Potential Scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2014**, *61* (1), 312–315. <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2291067>.
- (171) Milanese, C.; Buscaglia, V.; Maglia, F.; Anselmi-Tamburini, U. Disorder and Nonstoichiometry in Synthetic Garnets A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (A = Y, Lu–La, B = Al, Fe, Ga). A Simulation Study. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (7), 1232–1239. <https://doi.org/10.1021/cm031138u>.
- (172) Abell, J. S.; Harris, I. R.; Cockayne, B.; Lent, B. An Investigation of Phase Stability in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *J Mater Sci* **1974**, *9* (4), 527–537. <https://doi.org/10.1007/BF02387524>.
- (173) Allix, M.; Alahache, S.; Fayon, F.; Suchomel, M.; Porcher, F.; Cardinal, T.; Matzen, G. Highly Transparent BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass. *Advanced Materials* **2012**, *24* (41), 5570–5575. <https://doi.org/10.1002/adma.201202282>.
- (174) Boyer, M.; Véron, E.; Becerro, A. I.; Porcher, F.; Suchomel, M. R.; Matzen, G.; Allix, M. BaGa<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, a New A<sub>3</sub>BC<sub>10</sub>O<sub>20</sub> Crystalline Phase: Synthesis, Structural Determination and Luminescence Properties. *CrystEngComm* **2015**, *17* (32), 6127–6135. <https://doi.org/10.1039/C5CE01101A>.
- (175) Fan, J.; Sarou-Kanian, V.; Yang, X.; Diaz-Lopez, M.; Fayon, F.; Kuang, X.; Pitcher, M. J.; Allix, M. La<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub>: A Metastable Ternary Melilite with a Super-Excess of Interstitial Oxide Ions Synthesized by Direct Crystallization of the Melt. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (20), 9016–9025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03441>.
- (176) Cao, W. *Synthèse et caractérisation d'oxydes de grenat fortement non-stœchiométriques*. <http://www.theses.fr>. <http://www.theses.fr/s264792> (accessed 2022-03-10).

- (177) Gervais, M.; Floch, S. L.; Gautier, N.; Massiot, D.; Coutures, J. P. Crystallization of Y3Al5O12 Garnet from Deep Undercooled Melt Effect of the Al-Ga Substitution. *Materials Science and Engineering: B* **1997**, *45* (1), 108–113. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)02032-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)02032-6).
- (178) Allix M; Becerro A; Cao W; Pitcher M. Ceramic Material with a Garnet Structure Showing a Nonstoichiometry, Synthesis and Uses Thereof. EP21305159 BNT230416EP00.
- (179) Yang, X.; Kyzzhibek, T.; Genevois, C.; Cao, W.; Porcher, F.; Kuang, X.; Allix, M. Ba8CoNb6–XTaxO24 Eight-Layer Shifted Hexagonal Perovskite Ceramics with Spontaneous Ta5+ Ordering and Near-Zero Tf. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (16), 10974–10982. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01417>.
- (180) Cao, W.; Yang, X.; Genevois, C.; Allix, M.; Kuang, X. Extended B-Site Vacancy Content Range and Cation Ordering in Twinned Hexagonal Perovskites Ba8Cr4–XTa4+0.6xO24. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (5), 3282–3290. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03707>.
- (181) Moussa, S. M.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J.; Clarke, S.; Ibberson, R. M.; Price, T.; Iddles, D. M.; Sinclair, D. C. Ba8ZnTa6O24: A High-Q Microwave Dielectric from a Potentially Diverse Homologous Series. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (25), 4537–4539. <https://doi.org/10.1063/1.1582363>.
- (182) Thirumal, M.; Davies, P. K. Ba8ZnTa6O24: A New High Q Dielectric Perovskite. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88* (8), 2126–2128. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00426.x>.
- (183) Kan, A.; Ogawa, H.; Yokoi, A.; Ohsato, H. Microwave Dielectric Properties of Perovskite-Like Structured Ba8Ta6(Ni1–XMx)O24 (M=Co, Cu, and Zn) Solid Solutions. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45* (9S), 7494. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7494>.
- (184) Kawaguchi, S.; Ogawa, H.; Kan, A.; Ishihara, S. Microwave Dielectric Properties of Ba8Ta6(Ni1–xMx)O24 (M=Zn and Mg) Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26* (10–11), 2045–2049. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.057>.
- (185) Mallinson, P. M.; Allix, M. M. B.; Claridge, J. B.; Ibberson, R. M.; Iddles, D. M.; Price, T.; Rosseinsky, M. J. Ba8CoNb6O24: A D0 Dielectric Oxide Host Containing Ordered D7 Cation Layers 1.88 Nm Apart. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (47), 7733–7736. <https://doi.org/10.1002/anie.200500135>.
- (186) Lu, F.; Wang, X.; Pan, Z.; Pan, F.; Chai, S.; Liang, C.; Wang, Q.; Wang, J.; Fang, L.; Kuang, X.; Jing, X. Nanometer-Scale Separation of D10 Zn2+-Layers and Twin-Shift Competition in Ba8ZnNb6O24-Based 8-Layered Hexagonal Perovskites. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (29), 13173–13185. <https://doi.org/10.1039/C5DT00859J>.
- (187) Shim, H.; Cho, S.; Yie, H.; Kim, H. Crystallization Behavior of Bismuth Oxide Nano-Glass Studied via in Situ Transmission Electron Microscopy. *Ceramics International* **2015**, *41* (2), 2196–2201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.019>.
- (188) Liu, S. Y.; Cao, Q. P.; Mu, X.; Wang, D.; Wang, X. D.; Tang, Y.; Zhang, D. X.; Kübel, C.; Jiang, J. Z. In-Situ TEM Study of Oxygen-Modulated Crystallization Pathway in Ni-Zr Metallic Glass. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *800*, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.020>.
- (189) He, L.; Chu, J. P.; Li, C.-L.; Lee, C.-M.; Chen, Y.-C.; Liaw, P. K.; Voyles, P. M. Effects of Annealing on the Compositional Heterogeneity and Structure in Zirconium-Based Bulk Metallic Glass Thin Films. *Thin Solid Films* **2014**, *561*, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.042>.

- (190) Wang, L.; Chen, J.; Cox, S. J.; Liu, L.; Sosso, G. C.; Li, N.; Gao, P.; Michaelides, A.; Wang, E.; Bai, X. Microscopic Kinetics Pathway of Salt Crystallization in Graphene Nanocapillaries. *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126* (13), 136001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.136001>.
- (191) Jiang, N. Electron Beam Damage in Oxides: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79* (1), 016501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016501>.
- (192) Kleebusch, E.; Patzig, C.; Höche, T.; Rüssel, C. The Evidence of Phase Separation Droplets in the Crystallization Process of a Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass with TiO<sub>2</sub> as Nucleating Agent – An X-Ray Diffraction and (S)TEM-Study Supported by EDX-Analysis. *Ceramics International* **2018**, *44* (3), 2919–2926. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.040>.
- (193) Kleebusch, E.; Patzig, C.; Höche, T.; Rüssel, C. A Modified B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Containing Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass with ZrO<sub>2</sub> as Nucleating Agent - Crystallization and Microstructure Studied by XRD and (S)TEM-EDX. *Ceramics International* **2018**, *44* (16), 19818–19824. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.239>.
- (194) Thieme, C.; Thieme, K.; Kracker, M.; Höche, T.; Rüssel, C. Role of Tin Oxide as a Nucleating Agent with Low Solubility in BaO–SrO–ZnO–SiO<sub>2</sub> Glasses Studied by Electron and X-Ray Microscopy. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (3), 1815–1824. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01790>.
- (195) Thieme, C.; Kracker, M.; Thieme, K.; Patzig, C.; Höche, T.; Rüssel, C. Core–Shell Structures with Metallic Silver as Nucleation Agent of Low Expansion Phases in BaO/SrO/ZnO/SiO<sub>2</sub> Glasses. *CrystEngComm* **2019**, *21* (29), 4373–4386. <https://doi.org/10.1039/C9CE00693A>.
- (196) Lu, P.; Zhou, L.; Kramer, M. J.; Smith, D. J. Atomic-Scale Chemical Imaging and Quantification of Metallic Alloy Structures by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Sci Rep* **2014**, *4* (1), 3945. <https://doi.org/10.1038/srep03945>.
- (197) Lu, P.; Xiong, J.; Van Benthem, M.; Jia, Q. Atomic-Scale Chemical Quantification of Oxide Interfaces Using Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (17), 173111. <https://doi.org/10.1063/1.4804184>.
- (198) Lu, P.; Romero, E.; Lee, S.; MacManus-Driscoll, J. L.; Jia, Q. Chemical Quantification of Atomic-Scale EDS Maps under Thin Specimen Conditions. *Microscopy and Microanalysis* **2014**, *20* (6), 1782–1790. <https://doi.org/10.1017/S1431927614013245>.
- (199) Topka, K. C.; Diallo, B.; Samelor, D.; Laloo, R.; Sadowski, D.; Genevois, C.; Sauvage, T.; Senocq, F.; Vergnes, H.; Turq, V.; Pellerin, N.; Caussat, B.; Vahlas, C. Tunable SiO<sub>2</sub> to SiO<sub>x</sub>CyH Films by Ozone Assisted Chemical Vapor Deposition from Tetraethylorthosilicate and Hexamethyldisilazane Mixtures. *Surface and Coatings Technology* **2021**, *407*, 126762. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126762>.
- (200) Diallo, B.; Topka, K. C.; Puyo, M.; Lebesgue, C.; Genevois, C.; Laloo, R.; Samelor, D.; Lecoq, H.; Allix, M.; Vergnes, H.; Senocq, F.; Florian, P.; Sarou-Kanian, V.; Sauvage, T.; Menu, M.-J.; Caussat, B.; Turq, V.; Vahlas, C.; Pellerin, N. Network Hydration, Ordering and Composition Interplay of Chemical Vapor Deposited Amorphous Silica Films from Tetraethyl Orthosilicate. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, *13*, 534–547. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.067>.
- (201) Puyo, M.; Topka, K. C.; Diallo, B.; Laloo, R.; Genevois, C.; Florian, P.; Sauvage, T.; Samelor, D.; Senocq, F.; Vergnes, H.; Caussat, B.; Menu, M.-J.; Pellerin, N.; Vahlas, C.; Turq, V. Beyond Surface Nanoindentation: Combining Static and Dynamic Nanoindentation to Assess Intrinsic Mechanical Properties of Chemical Vapor



Deposition Amorphous Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub>) and Silicon Oxycarbide (SiO<sub>x</sub>Cy) Thin Films. *Thin Solid Films* **2021**, 735, 138844. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138844>.



**ANNEXE 1: Curriculum Vitae détaillé**  
(février 2022)



**Cécile GENEVOIS-MAZELLIER**

**Ingénieur de Recherche (IR1) au CNRS**



44 ans – Né le 04 mai 1978

**Laboratoire CEMHTI** - 1D avenue de la Recherche Scientifique - 45071 Orléans Cedex 2

Tél. : 02 38 25 55 26 / Fax : 02 38 63 81 03 / Email : [cecile.genevois@cnrs-orleans.fr](mailto:cecile.genevois@cnrs-orleans.fr)

## Thématiques actuelles de recherche

---

- Développement et application de méthodes MET pour la synthèse de nouvelles (vitro)céramiques.
- Mécanisme de cristallisation dans les verres d'oxydes.
- Développement et application de techniques analytiques (STEM-HAADF / EDS / EELS) à l'échelle atomique dans le cadre de résolution structurale de nouvelles phases.

## Expériences professionnelles

---

2016-...	<b>Ingénieur de recherche CNRS (IR1)</b> au CEMHTI, Orléans
2013-2015	<b>Ingénieur de recherche CNRS (IR2)</b> au CEMHTI, Orléans
2007-2013	<b>Ingénieur de recherche CNRS (IR2)</b> au GPM, Rouen
2006-2007	<b>Maître assistant associé</b> à l'ENSMSE, Saint Etienne
2005-2006	<b>Ingénieur de Recherche</b> à l'ENSMSE, Saint Etienne
2004-2005	<b>Ingénieur-Chercheur Matériaux</b> au CEA, Grenoble
2001-2004	<b>Thèse de doctorat</b> , spécialité Science et Génie des Matériaux, INPG-Université de Grenoble (laboratoire LTPCM) - Soutenu le 28 Septembre 2004

Sujet : " Genèse des microstructures lors du soudage par friction malaxage d'alliages d'aluminium de la série 2000 & 5000 et comportement mécanique résultant ". Directeur de thèse : Pr. A. Deschamps.

## Formation

---

2004	Doctorat en Science et Génie des Matériaux, INPG-Université de Grenoble
2001	Diplôme de DEA Science et Génie des Matériaux (INPG Grenoble)
2001	Diplôme d'ingénieur de l'ENSEEG de l'INPG Grenoble

## Faits marquants

---

- **Experte technique** projet acquisition **1<sup>er</sup> MET-FEG corrigé sonde** – GPM Rouen (2009)
- **63 publications** (dont **13 avec IF>7** : 1 Nano Today ; 1 Nat Com; 1 J. Mater. Chem. A)
- **Responsable scientifique** : projet acquisition **MET-FEG double corrigé dernière génération** - plateforme MACLE-CVL Orléans (2019)
- **Responsable** : **MOOC Les spectroscopies** - module **Spectroscopies électroniques** (2021)
- **Lauréate Médaille de cristal du CNRS 2021**



## Production scientifique

### Articles dans des revues à comité de lecture (au 26/04/2022)

- [66] A. Zandonà, M. Moustrous, C. Genevois, E. Véron, A. Canizarès, M. Allix  
Ceramics International, Vols 48, (2022), pp 8433-8439  
*“Glass forming ability and ZrO<sub>2</sub> saturation limits in the magnesium aluminosilicate system”*
- [65] A. Zandonà, S. Ory, C. Genevois, E. Véron, A. Canizarès, M-J. Pitcher, M. Allix  
Journal of Non-crystalline Solids, Vols 582, (2022), article number 121448  
*“Glass formation and devitrification behavior of alkali (Li, Na) aluminosilicate melts containing TiO<sub>2</sub>”*
- [64] T. Meyneng, J. Thomas, Y. Ledemi, M. Allix, E. Véron, C. Genevois, R. Kashyap, Y. Messaddeq  
Journal of Alloys and Compounds, Vols 900, (2022), article number 163512  
*“The role of fluorine in high quantum yield oxyfluoride glasses and glass-ceramics”*
- [63] Z. Hu, P. Desgardin, C. Genevois, J. Joseph, B. Descamps, R. Shaublin, MF. Barthe  
Journal of Nuclear Materials, Vols 556, (2021), article number 153175  
*“Effect of purity on the vacancy defects induced in self-irradiated tungsten : A combination of PAS and TEM”*
- [62] YC. Guo, Y. Zhang, M. Allix, SW. Feng, H. Sun, C. Genevois, E. Veron, JQ. Li  
Journal of the European Ceramic Society, Vols 41 (14), (2021), 7253-7260  
*“Rapid solidification synthesis of novel (La,Y)<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore based glass-ceramic for the immobilization of high-level wastes”*
- [61] M. Puyo, K.C. Topka, B. Diallo, C. Lebesgue, R. Laloo, C. Genevois, P. Florian, T. Sauvage, D. Samelor, F. Senocq, H. Lecoq, H. Vergnes, B. Caussat, M-J. Menu, N. Pellerin, C. Vahlas. Allix, V. Turq  
Thin Solid Films, Vols 735, (2021), article number 138844  
*“Beyond surface nanoindentation: combining static and dynamic nanoindentation to assess intrinsic mechanical properties of Chemical Vapor Deposition amorphous silicon oxide (SiO<sub>x</sub>) and silicon oxycarbide (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) thin films”*
- [60] C. Genevois, H. Bazzouai, M. Boyer, S. Ory, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, MJ. Pitcher, M. Allix  
Inorganic Chemistry, Vols 60 (16), (2021), 12339-12354  
*“Emergence of A-site cation order in the small rare-earth melilites SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy-Lu, Y)”*
- [59] C. Mével, J. Carreaud, G. Delaizir, J-R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu  
Journal of European Ceramic Society, Vols 41, (2021), 4934-4941  
*“First ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent ceramics”*
- [58] B. Diallo, K.C. Topka, M. Puyo, C. Lebesgue, C. Genevois, R. Laloo, D. Samelor, H. Lecoq, M. Allix, H. Vergnes, F. Senocq, P. Florian, V. Sarou-Kanian, T. Sauvage, M-J. Menu, B. Caussat, V. Turq, C. Vahlas, N. Pellerin  
Journal of Materials Research and Technology, Vols 13, (2021), 534-547  
*“Network hydration, ordering and composition interplay of chemical vapor deposited amorphous silica films from tetraethyl orthosilicate”*
- [57] WW. Cao, X.Y. Yang, C. Genevois, M. Allix, X.J. Kuang.  
Inorganic Chemistry, Vols 60, (2021), 3282-3290  
*“Extended B-site vacancy content range and cation ordering in twinned hexagonal perovskites Ba<sub>8</sub>Cr<sub>4-x</sub>Ta<sub>4+0.6x</sub>O<sub>24</sub>”*

- [56] K.C. Topka, B. Diallo, D. Samelor, R. Laloo, D. Sadowski, C. Genevois et al.**  
Surface & Coating Technology, Vols 407, (2021), N° 126762  
*“Tunable SiO<sub>2</sub> to SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H films by ozone assisted chemical vapor deposition from tetraethylorthosilicate and hexamethyldisilazane mixtures”*
- [55] F. Ren, H.H. Liu, H. Zhang, Z.L. Jiang, B. Xia, C. Genevois et al.**  
Nano today, Vols 34, (2020), 100905  
*“Engineering NIR-IIb fluorescence of Er-based lanthanide nanoparticles for through-skull targeted imaging and imaging-guides surgery of orthotopic glioma”*
- [54] M. Dolhen, M. Allix, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, C. Genevois et al.**  
Acta Materialia, Vols 189, (2020), 73-84  
*“A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> system”*
- [53] J-P. Laval, J-R. Duclère, V. Couderc, M. Allix, C. Genevois et al.**  
Inorganic Chemistry, Vols 58, (2019), 16387-16401  
*“Highly transparent fluorotellurite glass-ceramics: Structural investigations and luminescence properties”*
- [52] V. Castaing, A. D. Sontakke, J. Xu, A.J. Fernandez-Carrion, C. Genevois et al.**  
Physical Chemistry Chemical Physics, Vols 21, (2019), 19458-19468  
*“Persistent energy transfer in ZGO:Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>: a new strategy to design nano glass-ceramics featuring deep red and near infrared persistent luminescence”*
- [51] A. Nzie, C. Blanchard, C. Genevois et al.**  
Journal of Applied physics, Vols 126, Issue 10, (2019), 104304  
*“Retrieval of dielectric and structural properties of amorphous SiO<sub>2</sub> nanopowder based on optical measurements and Bergman’s spectral representation theory”*
- [50] X. Yang, T. Kyzzhibek, C. Genevois et al.**  
Inorganic Chemistry, Vols 58, (2019), 10974-10982  
*“Ba<sub>8</sub>CoNb<sub>6-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>24</sub> Eight-Layer Shifted Hexagonal Perovskite Ceramics with Spontaneous Ta<sup>5+</sup> Ordering and Near-Zero  $\tau_f$ ”*
- [49] J. Kadok, N. Bost, A. Coulon, M.R. Ammar, S. Brassamin, C. Genevois et al.**  
Journal of the European Ceramic Society, Vols 39, Issue 9 (2019) 2960-2972  
*“Inhibiting the sp<sup>2</sup> carbon deposition by adjunction of sulphurous species in refractory ceramics subjected to CO and H<sub>2</sub> reducing atmosphere”*
- [48] A. Mabrouk, D.D. Meneses, N. Pellerin, E. Veron, C. Genevois, S. Ory, Y. Vaills**  
Journal of Non Crystalline Solids, Vols 503, (2019), 69-77  
*“Effects of boron on structure of lanthanum and sodium aluminoborosilicate glasses studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and infrared spectrometry”*
- [47] O.A. Maslova, X. Iltis, L. Desgranges, M.R. Ammar, C. Genevois et al.**  
Materials Characterization, Vols 147, (2019), 280-285  
*“Characterization of an UO<sub>2</sub> ceramic via Raman imaging and electron back-scattering diffraction”*
- [46] A.I. Becerro, M. Allix, M. Laguna, D. Gonzalez-Mancebo, C. Genevois et al.**  
Journal of Materials Chemistry C, Vols 6, Issue 47 (2018)  
*“Revealing the substitution mechanism in Eu<sup>3+</sup>:CaMoO<sub>4</sub> and Eu<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>:CaMoO<sub>4</sub> phosphors”*
- [45] D. Gonzalez-Mancebo, A. Isabel Bocerro, C. Genevois et al.**  
Dalton Transactions, Vols 47, Issue 25 (2018) 8382-8391  
*“Structural, optical and X-ray attenuation properties of Tb<sup>3+</sup>:Ba<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>F<sub>3-x</sub> (x=0.18-0.48) nanospheres synthesized in polyol medium”*

- [44] M. Boyer, X.Y. Yang, A.J.F. Carrion, Q.C. Wang, E. Veron, C. Genevois et al.**  
Journal of Materials Chemistry A, Vols 6, Issue 13 (2018) 5276-5289  
*“First transparent oxide conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass”*
- [43] M. Xiaoguang, L. Xiaoyu, L. Jianqiang, C. Genevois et al.**  
Nature communications, Vol.9, Article n° 1175 (2018)  
*“Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics »*
- [42] O.A. Maslova, X. Iltis, L. Desgranges, G Guimbretière, M.R. Ammar, C. Genevois et al.**  
Proceedings of the Advanced Materials with Hierarchical Structure for new technologies and reliable structures, Vols 2051, (2018), N° 020189  
*“Evaluation of T-2g Band Intensity Distribution across a surface of an UO<sub>2</sub> ceramic”*
- [41] K.V. Krishnaiah, Y. Ledemi, C. Genevois, E. Veron, X. Sauvage, S. Morency, E. Soares de Lima Filho, G. Nemova, M. Allix, Y. Messaddeq, and R. Kashyap**  
Optical Materials Express, Vols 7, Issue 6 (2017) pp1980-1994  
*“Ytterbium-doped oxyfluoride nano-glass ceramic fibers for laser cooling”*
- [40] A. Bertrand, J. Carreaud, S. Chenu, M. Allix, E. Veron, JR Duclere, Y. Launay, T. Hayakawa, C. Genevois et al.**  
Advanced Optical Materials, Vols 4, Issue 10 (2016) pp1482-1486  
*“Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications”*
- [39] FQ. Tao, C. Genevois, FQ. Lu, XJ. Kuang, F. Procher, LJ. Li, T. Rang, WB. Li, D. Zhou, M. Allix**  
Chemistry of Materials, Vol.28, Issue 13, (2016), pp4686-4696  
*“First 14-Layer Twinned Hexagonal Perovskite Ba<sub>14</sub>Mn<sub>1.75</sub>Ta<sub>10.5</sub>O<sub>42</sub>: Atomic-Scale Imaging of Cation Ordering »*
- [38] M. Boyer, S. Alahrache, C. Genevois et al.**  
Crystal Growth and Design, Vols 16, Issue 1 (2016) 386-395  
*“Enhanced transparency through second phase crystallization in BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> scintillating ceramics”*
- [37] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, M. Shimoda, J-R. Duclere, M. Colas, M. Belleil, J. Cornette, T. Hayakawa, C. Genevois, E. Veron, M. Allix, S. Chenu, F. Brisset, and P. Thomas**  
Crystal Growth and Design, Vol. 15, (2015), pp 5086-5096  
*“New transparent glass-ceramics based on the crystallization of “anti-glass” spherulites in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – TeO<sub>2</sub> system”*
- [36] M. Deschamps, C. Genevois, C. Shuo et al.**  
Journal of physical chemistry C, Vols 119, Issue 21 (2015) 11852-11857  
*“Structure of Arsenic Selenide Glasses Studied by NMR: Selenium Chain Length Distributions and the Flory Model”*
- [35] K. Al Saghier, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Duchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot, M. Allix**  
Chemistry of Materials, Vols 27, Issue 2 (2015) 508-514  
*“Transparency through structural disorder: a new concept for innovative transparent ceramics”*
- [34] C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec et al.**  
Journal of physical chemistry C, Vols 119, Issue 1 (2015) 75-83  
*“Insight into the atomic structure of cycled lithium rich layered oxide Li<sub>1.20</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> using HAADF STEM and electron nanodiffraction”*
- [33] A. Bhattacharya, E. Melin, J. Henry, C. Pareige, B. Decamps, C. Genevois et al.**  
Acta Materialia, Vol 78, Issue 12, (2014), pp 394-403  
*“Chromium enrichment on the habit plane of dislocation loops in ion-irradiated high purity Fe-Cr alloys”*

- [32] **B. Lacroix, C. Genevois et al.**  
Physical Review B, Vol 90, Issue 12, (2014), article number 125124  
*“Direct imaging of rare earth clusters in Yb:CaF<sub>2</sub>”*
- [31] **S. Chenu, E. Veron, C. Genevois et al.**  
Advanced optical materials, Vol 2, Issue 4, (2014), pp 364-372  
*“Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics”*
- [30] **P. Denis, P. Dherbécourt, O. Latry, C. Genevois, F. Cuvilly, M. Brault, M. Kadi**  
Diamond and related materials, Vol.44, (2014), pp62-70  
*“Robustness of 4H-SiC 1200V Schottky diodes under high electrostatic discharge like human body model stresses: An In-Depth failure analysis”*
- [29] **M. Belmeguenai, C. Genevois, F. Zighem, Y. Roussigné, S.M. Chérif et al.**  
Thin Solid Films, Vol 551, (2014), pp 163-170  
*“Transmission electron microscopy and ferromagnetic resonance investigations of tunnel magnetic junctions using Co<sub>2</sub>MnGe Heusler alloys as magnetic electrodes”*
- [28] **S. Chenu, E. Veron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen and M. Allix.**  
Journal of Materials Chemistry C, Vol 2, Issue 46, (2014), pp10002-10010  
*“Long-lasting luminescent ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> transparent glass-ceramics”*
- [27] **M. Belmeguenai, H. Tuzcuoglu, F. Zighem, SM. Cherif, Y. Roussigne, K. Westerholt, P. Moch, A. El Bahoui, C. Genevois, A. Fnidiki**  
Sensor Letters, Vol.11, Issue 11 (2013), pp2043-2048  
*“Magnetization dynamics in Co<sub>2</sub>MnGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co tunnel junctions grown on different substrates»*
- [26] **Y. Wang, P. Ruterana, J. Chen, S. Kret, S. El Kazzi, C. Genevois, et al.**  
ACS Applied Materials & interfaces, Vol 5, Issue 19, (2013), pp9760-9764  
*“Antimony-Mediated Control of Misfit Dislocations and Strain at the Highly Lattice Mismatched GaSb/GaAs Interface”*
- [25] **A. Portmann, A. Min, C. Genevois, L. Chevalier et al.**  
Journal Français d’ophtalmologie, Vol36, Issue 7, (2013) pp 561-566  
*“Secondary opacification of hydrophilic acrylic intraocular lenses: Report of two cases”*
- [24] **A. El Bahoui, C. Genevois, J. Juraszek, C. Bordel, D. Ledue**  
Physica B, Vol. 416, (2013), pp 45-50  
*“Structural and magnetic properties of (Fe/Mn) exchange-biased multilayers”*
- [23] **V. Kuksenko, C. Pareige, C. Genevois, P. Pareige**  
Journal of Nuclear Materials, Vol. 434, (2013), pp 49-55  
*“Characterisation of Cr, Si and P distribution at dislocations and grain-boundaries in neutron irradiated Fe–Cr model alloys of low purity”*
- [22] **I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, E. Cadel, C. Genevois et al.**  
Journal of Applied Physics, Vol.112, pp113918, (2012)  
*“Composition and morphology of self-organized Mn-rich nanocolumns embedded in Ge: Correlation with the magnetic properties”*
- [21] **J.-B. Fonder, L. Chevalier, C. Genevois, O. Latry, C. Duperrier, F. Temcamani, H. Maanane**  
Microelectronics Reliability, Vol 52, Issue 9-10, (2012), pp2205-2209  
*“Physical analysis of Schottky contact on power AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT after pulsed-RF life test”*
- [20] **E. Talbot, M. Roussel, C. Genevois, P. Pareige, L. Khomenkova et al.**  
Journal of Applied Physics, Vol.111, pp103519, (2012)  
*“Atomic scale observation of phase separation and formation of silicon clusters in Hf high-κ silicates”*

- [19] **A. Alaeddine, C. Genevois, L. Chevalier, K. Daoud**  
 19th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of integrated circuits (IPFA), (2012), 2013-01-16  
*“Au/Pt/Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interfacial defects analysis of a stressed SiGe HBT by using STEM nanometric characterization”*
- [18] **A. Alaeddine, C. Genevois, L. Chevalier, K. Daoud**  
 Nanoscale Research Letters, (2011), 6:574  
*“STEM nanoanalysis of Au/Pt/Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interfacial defects and reactions during local stress of SiGe HBTs”*
- [17] **C. Genevois, M. Girard, B. Huneau, X. Sauvage, G. Racineux**  
 Metallurgical and Materials Transactions A: Volume 42, Issue 8 (2011), Page 2290-2295  
*“Interfacial reaction during friction stir welding of Al and Cu”*
- [16] **V. Kuksenko, C. Pareige, C. Genevois, F. Cuvilly, M. Roussel, P. Pareige**  
 Journal of Nuclear Materials 415 (2011) 61–66  
*“Effect of neutron-irradiation on the microstructure of a Fe–12at.%Cr alloy”*
- [15] **A. Alaeddine, C. Genevois, M. Kadi, F. Cuvilly, K. Daoud**  
 Semiconductor Science and Technology 26(2011) 025003  
*“Degradation of Au-Ti contacts of SiGe HBT’s during electromagnetic field stress”*
- [14] **A. Chbihi, X. Sauvage, C. Genevois, D. Blavette, D. Gunderov, A.G. Popov**  
 Solid State Phenomena, Vols 172-174 (2011) 703-708  
*“Disordering and ordering in a severely deformed FePd alloy”*
- [13] **M. Girard, B. Huneau, C. Genevois, X. Sauvage and G. Racineux**  
 Science and Technology of Welding and Joining Volume 15, Issue 8, November 2010, 661-665  
*“Friction stir diffusion bonding of dissimilar metals”*
- [12] **A. Etienne, B. Radiguet, C. Genevois, J-M. Le Breton, R. Valiev, P. Pareige**  
 Materials Science and Engineering A 527 (2010) 5805–5810  
*“Thermal stability of ultrafine-grained austenitic stainless steels”*
- [11] **A. Chbihi, X. Sauvage, C. Genevois, D. Blavette, D. Gunderov, A.G. Popov**  
 Adv. Eng. Mater. (2010) Volume 12, Issue 8, August 2010, 708-713  
*“Optimization of the magnetic properties of FePd alloys by severe plastic deformation”*
- [10] **A. Etienne, M. Hernández-Mayoral, C. Genevois, B. Radiguet, P. Pareige**  
 Journal of Nuclear Materials, Volume 100, Issue 1, pp 56-63 (2010)  
 « [Dislocation loop evolution under ion irradiation in austenitic stainless steels](#) »
- [9] **X. Sauvage, C. Genevois, G. Da Costa, V. Pansyrny**  
 Scripta Materialia, Vol.61, (2009), pp660–663  
*“Atomic scale characterization of deformation induced interfacial mixing in a Cu/V nanocomposite wire”*
- [8] **O. Cojocar-Miredin, E. Cadet, D. Blavette, D. Mangelinck, K. Hoummada, C. Genevois, B. Deconihout**  
 Ultramicroscopy, Vol.109, Issue 7, (2009), pp797-801  
*“Atomic-scale redistribution of Pt during reactive diffusion in Ni (5% Pt)-Si contacts”*
- [7] **X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, K. Hono**  
 Scripta Mater., Vol.60, (2009), pp1056–1061.  
*“Complementary use of TEM and APT for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation”*



- [6] **PY. Thery, A. Fraczkiewicz, C. Genevois, X. Longaygue, F. Ropital**  
Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 980, (2007), p 57  
*“High temperature sulfidation resistance of DO3-ordered FeAl tested in H2S-rich gases”*
- [5] **C. Genevois, D. Fabrègue, A. Deschamps, W.J. Poole**  
Materials Science and Engineering A, Volume 441, Issues 1-2, December 2006, p 39-48  
*“On the coupling between precipitation and plastic deformation in relation with Friction Stir Welding of AA2024 T3 aluminium alloy”*
- [4] **C. Genevois, A. Deschamps, P. Vacher**  
Materials Science and Engineering A, Volume 415, Issues 1-2, January 2006, p 162-170  
*“Comparative study on local and global mechanical properties of 2024 T351, 2024 T6 and 5251 O friction stir welds”*
- [3] **A. Deschamps, C. Genevois, M. Nicolas, F. Perrard, F. Bley**  
Philosophical Magazine, Volume 85, Number 26-27, September 2005, p 3091-3112  
*“Study of precipitation kinetics : towards non-isothermal and coupled phenomena”*
- [2] **C. Genevois, A. Deschamps, A. Denquin, B. Doisneau-Cottignies**  
Acta Materialia, Volume 53, Issue 8, May 2005, p2447-2458  
*“Quantitative investigation of precipitation and mechanical behaviour on AA2024 friction stir welds”*
- [1] **C. Genevois, J.M. Missiaen, F. Robaut, F. Grillon, P. Tenaud**  
Journal of the European Ceramic Society, 25(2005), p719-728  
*“Development of a morphological texture in relation with the cristallographic texture during sintering of strontium hexaferrites”*

### Chapitre de livre

- F.Robaut, C. Genevois, J.M. Missiaen, C.P. Carry, L. Maniguet, F. Grillon, F. Brisset, P. Tenaud** L'analyse EBSD: Principes et applications, édition EDP Sciences, 2004  
*“ Deux exemples d'études par analyse EBSD: (2) Texture locale d'échantillons d'hexaferrite de strontium”*

### Brevet avec extension internationale

- G.Humbert, D.Pomarede, J.-L.Auguste, M.Allix, C.Genevois, S.Chenu, G.Delaizir,** 'Fabrication d'une fibre optique à cœur vitrocéramique par le procédé poudre pour la réalisation de sources optiques fibrées', brevet : FR N° 18 52502 22.03.2018 (2018)

### Communication orale dans des congrès internationaux (orateur)

Durant l'année 2020, j'ai déposé 3 demandes d'oraux pour des congrès qui dû à la pandémie ont été annulés ou repoussés à une date ultérieure.

- 13th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Crystallization 2020
- European Microscopy Congress 2020
- USTV-DGG 2020

- [1] 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Crystallization 2017, "Contribution of the Transmission Electron Microscopy to the elaboration of transparent (glass-)ceramics ", Segovia Espagne, septembre 2017.

[2] 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Crystallization 2015, "Tailoring nanoscale phase separation in new gallogermanate and gallosilicate oxide glasses: Application to highly transparent glass-ceramics", Nagaoka Japon, octobre 2015.

[3] 5th International on Friction Stir Welding 2004, "Characterisation of the microstructural evolution during friction stir welding of aluminium alloys : a comparative study of 5251 and 2024 alloys", Metz France, Septembre 2004.

[4] Euromat 2003, "Microstructural study of friction stir welded aluminium alloys : a comparative study of 5251 and 2024 alloys", Lausanne Suisse, septembre 2003

### **Communication orale dans des congrès/workshop nationaux (orateur)**

[1] Cercle des Microscopistes JEOL 2019, « Cristallisation et nanostructure dans des (vitro-)céramiques transparentes », Nancy France, septembre 2019

[2] Workshop Audace 2012, « Failure analysis of the HEMT GaN », Rouen France, juin 2012

### **Communication posters**

[1] The 16th European Microscopy Congress 2016, « Contribution of the Transmission Electron Microscopy to the elaboration of transparent (glass-)ceramics », Lyon France, Août 2016

[2] Société Française de Métallurgie et de Matériaux 2001, "Analyse locale de texture des hexaferrites de strontium par la technique EBSD", Paris, 2001

### **Séminaire international invité**

Guilin University of Technology (GUT), Guilin, Chine, « Contribution of the Transmission Electron Microscopy to the elaboration of transparent (glass-)ceramics », mars 2017.

### **Séminaire national invité**

JThM4, Châtillon France, "Tailoring crystallization in oxyde glasses : Application to nanostructured glass-ceramics and transparent ceramics », novembre 2017

### **Diffusion de la culture scientifique**

[1] Interview Journal France 3 régional, Les talents du CNRS : Médaille de cristal, 2021.

[2] MOOC sur « Les spectroscopies – 2<sup>ème</sup> partie » sur la plateforme FUN (2021). **Coordinatrice du module « Spectroscopies électroniques »** et présentation de la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS).

[3] Exposition « Les Sciences'Elles », Kakemono, 2021.

[4] Fête de la science, 2016 et 2019 animation de l'atelier « coulée de verre »

[5] Conférence organisée par l'INC dans le cadre de l'année de la chimie, de l'école à l'université, mars 2019, Orléans. « Développement de nouvelles céramiques transparentes : Apports de la microscopie électronique en transmission ».

[6] Emission France 3 « Feuilleton dans les laboratoires », 2019.

## Participation à des programmes de recherches financés

### Projets ANR

**ANR HEMERALD** (High Efficiency of Massive Emitting ceramic for the 1.7-2.7 $\mu$ m Laser window). Projet démarré en 2021 - .... Porteur : Véronique JUBERA (ICMCB). Partenaires : ICMCB-Bordeaux, CEMHTI-Orléans, IRCer-Limoges. Projet proposant le développement de Nouvelles céramiques transparentes comme matériaux à gain actif pour la fenêtre laser de 1.7-2.7 $\mu$ m.

**ANR PERSIST** (Contrôle des pièges dans les matériaux à luminescence persistante). Projet démarré en 2019-.... Porteur : Bruno VIANA (IRCP). Partenaires : IMN-Nantes, CEMHTI-Orléans, IRCP-Paris, BREVALOR. Projet portant sur la recherche d'une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la luminescence persistante et à l'exploration des capacités de nouveaux matériaux transparents.

**ANR Healthyglass** (Surfaces de verre performantes et durables pour la pharmacie). Projet qui s'est déroulé de 2018 à 2021. Porteur : Constantin VAHLAS (CIRIMAT). Partenaires : CIRIMAT-Toulouse, CEMHTI-Orléans, SGC-Toulouse, LGD Pharma. Le projet porte sur le développement et l'optimisation des performances barrières et de la durabilité chimique de revêtements innovants (CVD thermique) à l'intérieur de flacons pharmaceutiques.

**ANR FOCAL** (Fibres Optiques Céramiques pour Applications Lasers). Porteur : Mathieu ALLIX (CEMHTI). Partenaires : CEMHTI-Orléans, IRCer-Limoges, XLIM-Limoges. Projet de recherche fondamentale original démarré en octobre 2014-2018. Il vise à démontrer la faisabilité de nouvelles fibres optiques céramiques fonctionnelles.

### Projets Européens

**Actislag** (New Activation Route for Early Strength Development of Granular Blast Furnace Slag). Projet s'étant déroulé de 2017 à 2022. Porteur : Judit KAKNICS (ArcelorMittal). Partenaires : ECOCEM (Irlande) – FEhS (Allemagne) – LMCD (Toulouse-France), CEMHTI (Orléans-France), TUC (Allemagne), ArcelorMittal (France). L'objectif de ce projet est de le développement d'un laitier granulé broyé de haut fourneau

**EUROfusion** – Consortium (Agreement number 633053) Projet de recherche portant sur l'étude de l'évolution microstructurale du tungstène (et alliages) sous irradiation ion-W. Le tungstène est le matériau envisagé pour constituer le divertor du réacteur à fusion ITER.

### PICS

**TransPho** Transparent Phosphors, avec A.I BECERRO de l'université de Séville (Espagne), 2017-2019.

**TransElectro** Transparent Electroceramics, avec X. KUANG de l'université de Guilin (Chine), 2015-2018.

### Contrat de collaboration recherche

**Contrat de prestations de service avec SANOFI-Pasteur** entre 2015-2018 puis 2018-2021. Ce contrat portait sur la caractérisation nanostructurale, par différentes techniques (RMN, Diffraction des rayons X, MET), de gels d'aluminium (hydroxyde ou phosphate d'aluminium).

**Convention de recherche avec Michelin** entre 05/2005 et 12/2007. **Responsable des études** portant sur les renforts métalliques des pneumatiques pour poids lourd.

**Chef de projet intérim en collaboration avec le CEA – EDF – Framatome** entre 10/2004 et 03/2005. Ce projet porté sur l'étude d'alliages base Ni-Cr-W comme candidats pour la réalisation des circuits primaires dans les Réacteurs Haute Température (RHT). Pour cela, nous nous sommes intéressés à la

tenue en fluage et des évolutions des propriétés mécaniques et microstructurales en température de ces alliages.

Entre 2005 et 2007, j'ai été responsable de nombreuses études en lien avec le monde industriel telle que les sociétés AREVA, Air Liquide, Saint Jean...

## **Encadrement**

### **Co-encadrement de postdoctorant**

**Alessio Zandonà** (Financement Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – 2021 – Direction M. Allix). Sujet « Unravelling the role of Ti in the crystallization of glass melts: a modern systematic approach based on in-situ characterization and containerless melting ».

**Jintai Fan** (Financement China Scholarship Council (CSC) – 2018 - Direction M. Allix). Sujet "Compréhension et optimisation de la synthèse de céramiques transparentes dans le système  $Sr_{1-x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ".

**Pierre Aballea** (Financement ANR FOCAL – 2016 - Direction M. Allix). Sujet : "Synthèse de céramiques transparentes par orientation de la cristallisation dans le verre".

### **Co-encadrement de thèse**

**Amandine Ridouard** (Financement Région – Thèse commencée en oct 2020 – Direction Franck Fayon).

**Weiwei Cao** (Financement China Scholarship Council (CSC) – Thèse soutenue 16-12-2021 – Direction M. Allix). Sujet de thèse : « Synthèse et caractérisation d'oxydes de grenat fortement non-stœchiométriques »

**Charlotte Monteiro** (Financement Région – Thèse soutenue 17-12-2019 - Direction M. Allix). Sujet de thèse : " Nouvelles (vitro)céramiques transparentes dans les systèmes  $MO-Al_2O_3-SiO_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )".

**Marina Boyer** (Cofinancement INC / région – Thèse soutenue 22-09-2016 - Direction G. Matzen – M. Allix). Sujet de thèse : " Cristallisation dans les verres : application à l'élaboration de nouvelles (vitro)céramiques polycristallines transparentes".

### **Encadrement de stagiaires**

**Lucas Enos** (Polytec Orléans – L3 – stage de 2 mois - 2018). Sujet de stage : « Traitement, simulation et analyse d'images STEM-HAADF ».

**Vanina Pelouard** (Université d'Orléans – L3 – stage de 1 mois - 2018). Sujet de stage : « Céramiques transparentes et vitrocéramiques ».

**Florianne Vayet** (ENS Paris Saclay – M1 – Stage de 2 mois - 2017). Sujet de stage : « Elaboration de vitrocéramiques transparentes par cristallisation du verre : Etude du système  $Sr_{1-x/2}(Al/Ga)_{2+x}Si_{2-x}O_8$  »

### **Management projet**

**Animation d'une équipe de deux techniciens** autour du projet sur les alliages base Ni-Cr-W avec le CEA – EDF – Framatome. L'un s'occupait des essais mécaniques et le second des préparations d'échantillons pour caractérisation microstructurale.

**Responsable d'une technicienne** dans le cadre de la convention de recherche avec Michelin, 2005-2007.

### *Participation jurys de thèse*

- **2021** : Membre invitée dans le jury de thèse de doctorat de Weiwei CAO (Université d'Orléans)
- **2019** : Membre invitée dans le jury de thèse de doctorat de Charlotte MONTEIRO (Université d'Orléans)
- **2010** : Rapporteur dans le jury de thèse de doctorat de Marion GIRARD (Ecole Centrale de Nantes)

## Activités scientifiques

### *Collaborations principales*

- **G. Delaizir, J-R. Duclère**, IRCER, Limoges
- **S. Chenu**, ISCR, Rennes
- **X. Kuang**, University of Guilin, Chine
- **G. Humbert**, XLIM, Limoges
- **Y. Ledemi, Y. Messaddeq**, COPL (Centre d'Optique, Photonique et Laser), Université de Laval, Canada
- **A.I. Becerro Nieto**, ICMS, Université de Séville (Espagne)
- **J. Li**, University of Beijin, Chine
- **Z. Li**, University of Suzhou, Chine
- **F. Giovannelli**, GREMAN, Blois
- **B. Viana**, IRCP, Paris
- **C. Vahlas, V. Turq**, CIRIMAT, Toulouse
- **B. Caussat**, LGC, Toulouse

### *Séjours dans d'autres laboratoires*

- Séjour à l'Université de Séville dans le cadre du projet PICS, collaboratrice : A.I. Becerro, Séville, Espagne, 1 semaine, 2017
- Séjour à l'Université de Guilin dans le cadre du projet PICS, collaborateur : X. Kuang, Guilin, Chine, 1 semaine, 2015

### *Missions d'expertise*

- **Membre experte** du comité HCERES, 2020.
- **Responsable scientifique** : projet acquisition **MET-FEG double corrigé dernière génération** - plateforme MACLE-CVL Orléans, 2015-2019.
- **Membre experte** du comité HCERES, 2019.
- **Experte technique** sur le projet d'acquisition du **1<sup>er</sup> MET-FEG corrigé sonde** – GPM Rouen, 2007-2009

### *Distinction*

- Lauréate de la médaille de cristal du CNRS en 2021





## ANNEXE 2: Sélection de publications