



HAL
open science

Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds

Miriam Chligui

► **To cite this version:**

Miriam Chligui. Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2037 . tel-00590446

HAL Id: tel-00590446

<https://theses.hal.science/tel-00590446>

Submitted on 3 May 2011

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE : CEMHTI-CNRS D'ORLEANS

THÈSE présentée par :

Miriam CHLIGUI

Soutenue le : **09 décembre 2010**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Science des Matériaux

**Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres
binaires silicatés d'alcalins lourds**

THÈSE dirigée par :

Yann VAILLS Professeur de l'Université d'Orléans, Directeur de thèse
Patrick SIMON Directeur de Recherche, CNRS Orléans, Co-directeur de thèse

RAPPORTEURS :

François GERVAIS Professeur de l'Université François-Rabelais de Tours
Benoit RUFFLE Professeur de l'Université de Montpellier II

JURY

A. Bulou Professeur de l'Université du Maine, président du jury
M-H. Chopinet Ingénieur de recherche à SGR, Aubervilliers
D. de Ligny Maître de conférences de l'Université Claude Bernard Lyon 1
F. Gervais Professeur de l'Université François-Rabelais, Tours
B. Rufflé Professeur de l'Université de Montpellier II
JL. You Professeur de l'Université de Shanghai, Chine
P. Simon Directeur de Recherche, CNRS Orléans
Y. Vaills Professeur de l'Université d'Orléans

À mes parents,

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à M. Dominique Massiot, Directeur de recherche au CNRS, directeur du Condition Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation (UPR3079 CNRS) pour m'avoir accueilli au sein de laboratoire durant ces trois ans.

Je remercie mes deux directeurs de thèse : Patrick Simon, Directeur de recherche, et Yann Vaills, Professeur de l'université d'Orléans, qui m'ont accueilli au sein de leur équipe. Merci infiniment pour votre grande disponibilité, votre enthousiasme ainsi que pour vos précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans leur confiance, leur patience et leur sympathie. Au-delà de leurs qualités scientifiques, je les remercie également pour leurs qualités humaines. Je leur exprime donc toute ma gratitude et leur dis mille mercis.

Je tiens à remercier M. François Gervais, Professeur à l'université de Tours et M. Benoit Rufflé, Professeur à l'université Montpellier II, rapporteurs de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux de recherche. Merci également à M. Alain Bulou, Professeur à l'Université de Maine et président de jury, à M. Dominique de Ligny, Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1, à Madame Marie Héléne Chopinet, Ingénieur de recherche à SGR, Aubervilliers et à M. You Jinglin, Professeur à l'Université de Shanghai - Chine, et d'avoir accepté de juger mon travail.

Une thèse ne serait pas vraiment une thèse sans les personnes qui conseillent et aident. Je souhaite exprimer un merci tout particulier à :

- Domingos De Sousa Meneses, qui m'a fait bénéficier de ses compétences et de ces précieux conseils. Il m'a initié aux méthodes de déconvolution des spectres (par le logiciel Focus) avec beaucoup de gentillesse et de patience.
- Aurélien Canizares notre ingénieur optique.
- Nicole Raimboux, pour son aide et sa gentillesse.
- Emmanuel Veron, pour les expériences au MEB.
- Sandra Ory, pour les expériences EDS.
- Guy Matzen, pour les discussions sur les résultats EDS et de son savoir faire.
- Aux membres de groupe Raman et à l'ensemble du personnel du CEMHTI.

Je n'oublie pas de remercier M. Mohamed Guedda pour son aide et son soutien dès mon arrivé ici en France.

Je n'oublie pas aussi de remercier tous mes amis avec qui j'ai passé de bons moments, je pense en premier lieu à Mourad, Majda, Louiza, Malika, Fadoua, Amirouche, Mohamed, Mohamed-Ramzi, Abdessamad et Brahim.

Enfin, de tout mon cœur, je remercie ma famille de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue tant au long de mon parcours, et surtout lors de mon séjour en France. Je commence tout naturellement par mes parents, mon frère et mes sœurs, tout en faisant un petit coucou à ma petite nièce Malak.

A toute ma famille je dédie ce travail.

Sommaire

| | |
|--|--------|
| <i>INTRODUCTION</i> | - 13 - |
| <i>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART – GENERALITES SUR L'ETUDE DES VERRES SILICATES</i> | - 17 - |
| <i>I.1 GENERALITES SUR LES VERRES ET LEUR FORMATION</i> | - 19 - |
| <i>I.1.1 Histoire</i> | - 19 - |
| <i>I.1.2 Système vitreux</i> | - 19 - |
| <i>I.1.3. Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen</i> | - 22 - |
| <i>I.1.4 Classification des verres silicatés</i> | - 23 - |
| <i>I.2. STRUCTURE DES VERRES</i> | - 25 - |
| <i>I.2.1 Généralités</i> | - 25 - |
| <i>I.2.2 Silicates d'alcalins lourds (SiO₂)_{1-x}(R₂O)_x avec R = Cs ou Rb</i> | - 26 - |
| I.2.2.1 Caractéristiques des cations Cs et Rb..... | - 26 - |
| I.2.2.2 Séparation de phase dans les binaires d'alcalins (R ₂ O) _x -(SiO ₂) _{1-x} | - 27 - |
| I.2.2.3 Effets du rubidium et du césium sur les propriétés du verre..... | - 29 - |
| I.2.2.3 Etudes antérieures sur les verres binaires silicatés d'alcalins lourds (SiO ₂) _{1-x} (R ₂ O) _x avec R=Cs ou Rb. - | - 30 - |
| <i>FIGURES– CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ETUDE DES VERRES SILICATES</i> | - 37 - |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i> | - 39 - |
| <i>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i> | - 43 - |
| <i>II.1 INTRODUCTION</i> | - 45 - |
| <i>II.2 DIFFUSION INELASTIQUE DE LA LUMIERE</i> | - 45 - |
| <i>II.3 LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 45 - |
| <i>II.3.1 Principe de l'effet Raman</i> | - 45 - |
| <i>II.3.2 Description classique du phénomène</i> | - 47 - |
| <i>II.3.3 Description quantique</i> | - 49 - |
| <i>II.3.4 Traitement mécanique semi quantique</i> | - 51 - |
| <i>II.3.5 Mesure de polarisation</i> | - 55 - |
| <i>II.3.6 Nature de polarisabilité</i> | - 56 - |
| <i>II.3.7 Dispositif expérimental</i> | - 57 - |
| <i>II.4 LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN</i> | - 62 - |
| <i>II.4.1 Quelques rappels sur la théorie de la diffusion Brillouin</i> | - 62 - |
| <i>II.4.2 Rappels d'élasticité dynamique</i> | - 64 - |
| <i>II.4.3 Dispositif expérimental</i> | - 67 - |
| <i>II.4.4 Interféromètre Fabry-Pérot</i> | - 68 - |

| | |
|--|---------|
| <i>II.5 SYNTHÈSE DES VERRES BINAIRES SILICATES D'ALCALINS LOURDS Rb_2O-SiO_2 ET Cs_2O-SiO_2</i> | - 72 - |
| <i>II.5.1 Introduction</i> | - 72 - |
| <i>II.5.2 Synthèse des échantillons pour les études Raman</i> | - 72 - |
| <i>II.5.3 Synthèse des échantillons pour les études de diffusion Brillouin</i> | - 74 - |
| <i>TABLES DES FIGURES ET EQUATIONS - CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</i> | - 77 - |
| <i>FIGURES :</i> | - 77 - |
| <i>EQUATIONS :</i> | - 79 - |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i> | - 83 - |
| <i>CHAPITRE III : APPROCHE A COURTE DISTANCE SPECTROSCOPIES DE DIFFUSION RAMAN ET INFRAROUGE</i> | - 85 - |
| <i>PARTIE A : SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 87 - |
| <i>III.1 INTRODUCTION</i> | - 87 - |
| <i>III.2 SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 87 - |
| <i>III.2.1 Spectres Raman</i> | - 87 - |
| <i>III.2.2 Déconvolution des spectres Raman</i> | - 89 - |
| <i>III.2.2.1 Généralités sur la déconvolution des spectres Raman</i> | - 89 - |
| <i>III.2.2.2 Déconvolution des spectres Raman dans le système R_2O-SiO_2</i> | - 91 - |
| <i>III.2.3 Évolution des modes de vibrations en fonction de la composition</i> | - 97 - |
| <i>III.2.4 Effet de l'alcalin : comparaison des spectres Raman de $(Cs_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$ et $(Rb_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$</i> | - 99 - |
| <i>III.2.5 Évolution des modes de vibrations en fonction de la température</i> | - 102 - |
| <i>III.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</i> | - 107 - |
| <i>III.3.1 Spectres infrarouge</i> | - 107 - |
| <i>III.3.2 Modes de vibrations Infrarouge:</i> | - 109 - |
| <i>III.4 COMPARAISONS DES MODES DE VIBRATION RAMAN ET INFRAROUGE</i> | - 111 - |
| <i>PARTIE B : SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN – CARTOGRAPHIE RAMAN ...</i> | - 114 - |
| <i>III.1 INTRODUCTION</i> | - 114 - |
| <i>III.2 SILICE A TRES HAUT RAPPORT SIGNAL/BRUIT</i> | - 114 - |
| <i>III.2.1 introduction</i> | - 114 - |
| <i>III.2.2 Spectre Raman à très haut rapport signal / bruit de la silice</i> | - 115 - |
| <i>III.2.3 Déconvolution du spectre Raman de la silice</i> | - 117 - |
| <i>III.2.4 Conclusion</i> | - 118 - |

| | |
|--|----------------|
| <i>III.3 CARTOGRAPHIE RAMAN.....</i> | <i>- 119 -</i> |
| <i>III.3.1 Principe de la cartographie Raman.....</i> | <i>- 119 -</i> |
| <i>III.3.2 But d'étude.....</i> | <i>- 119 -</i> |
| <i>III.4 METHODES D'ANALYSE STATISTIQUE.....</i> | <i>- 120 -</i> |
| <i>III.4.1 PCA : analyse en composantes principales.....</i> | <i>- 120 -</i> |
| <i>III.4.2 DCLS: Direct classical least squares component analysis.....</i> | <i>- 121 -</i> |
| <i>III.5 ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU VERRE COMPLEXE.....</i> | <i>- 122 -</i> |
| <i>III.5.1 Présentation de l'échantillon.....</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2 Résultats de la cartographie Raman.....</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2.1 Spectres Raman.....</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2.2 Cartographie Raman.....</i> | <i>- 124 -</i> |
| <i>III.5.3 Résultats des analyses statistiques.....</i> | <i>- 125 -</i> |
| <i>III.5.3.1 PCA.....</i> | <i>- 125 -</i> |
| <i>III.5.3.2 DCLS.....</i> | <i>- 126 -</i> |
| <i>III.5.3.3 Etudes complémentaires au MEB.....</i> | <i>- 128 -</i> |
| <i>III.6 CARTOGRAPHIE RAMAN SUR UN VERRE BINAIRE DE CESIUM.....</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.1 Présentation de l'échantillon.....</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.2 Résultats de la cartographie Raman.....</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.2.1 Allure générale des spectres Raman.....</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.3 Résultats des analyses statistiques.....</i> | <i>- 130 -</i> |
| <i>III.6.3.1 PCA.....</i> | <i>- 130 -</i> |
| <i>III.6.3.2 DCLS.....</i> | <i>- 132 -</i> |
| <i>III.7 CONCLUSIONS.....</i> | <i>- 134 -</i> |
| <i>FIGURES - CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX RAMAN ET INFRAROUGE :.....</i> | <i>- 135 -</i> |
| <i>BIBLIOGRAPHIE.....</i> | <i>- 139 -</i> |
| <i>CHAPITRE IV : APPROCHE A MOYENNE ET LONGUE DISTANCES -</i> | |
| <i>DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE.....</i> | <i>- 141 -</i> |
| <i>IV.1 INTRODUCTION.....</i> | <i>- 143 -</i> |
| <i>IV.2 THEORIE DES CONTRAINTES.....</i> | <i>- 143 -</i> |
| <i>IV.2.1 Le « treillis » vitreux.....</i> | <i>- 143 -</i> |
| <i>IV.2.2 Contraintes α et contraintes β.....</i> | <i>- 144 -</i> |
| <i>IV.2.3 Etats de rigidité d'un réseau.....</i> | <i>- 145 -</i> |
| <i>IV.2.4 Transition de rigidité dans les réseaux aléatoires.....</i> | <i>- 146 -</i> |
| <i>IV.2.4.1 Algorithme de calcul des contraintes.....</i> | <i>- 146 -</i> |

Sommaire

| | |
|---|----------------|
| IV.2.4.2 Contraintes dans $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ où R est un alcalin | - 147 - |
| IV.3 MASSE VOLUMIQUE ET INDICE DE REFRACTION..... | - 149 - |
| IV.3.1 Détermination de la masse volumique..... | - 149 - |
| IV.3.2 Détermination de l'indice de réfraction | - 151 - |
| IV.4 LES MODES DE VIBRATION PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE..... | - 152 - |
| IV.4.1 Etude à température ambiante | - 153 - |
| IV.4.1.1 Evolution des constantes élastiques C_{11} et C_{44} | - 153 - |
| IV.4.1.2 Module de Young..... | - 156 - |
| IV.4.2 Etudes en fonction de la température..... | - 157 - |
| IV.4.2.1 Evolution des fréquences en fonction de température | - 158 - |
| IV.4.2.3 Evolution avec la température de la fréquence et la largeur des raies Brillouin longitudinales : suivie la transition vitreuse et les phénomènes de relaxation au dessous de T_g | - 170 - |
| IV.4.3 Conclusions | - 179 - |
| FIGURES ET EQUATIONS - CHAPITRE IV: APPROCHE A MOYENNE ET LONGUE DISTANCES - DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE | - 181 - |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | - 187 - |
| ANNEXE1 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | - 193 - |
| L'interaction rayonnement – matière..... | - 193 - |
| Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique | - 194 - |
| Modélisation de la fonction diélectrique dans les systèmes désordonnés..... | - 195 - |
| Dispositif expérimental | - 196 - |
| ANNEXE2 : CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE DSC : | - 198 - |
| Diagramme d'Angell - Uhlmann..... | - 200 - |
| ANNEXE3 : LISTES DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS..... | - 202 - |
| ANNEXE4 : ARTICLE SOUMIS A PHYS.REV.LETT : NEW PEAK CONNECTED WITH TETRAHEDRA RING STRUCTURE IN THE RAMAN SPECTRUM OF SILICA..... | - 203 - |

Introduction

L'étude présentée ici est consacrée à une approche expérimentale dans les verres silicatés d'alcalins lourds : $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. La polymérisation du réseau est dépendante de la composition du verre, la concentration en cation modificateur ainsi que sa nature vont donc être des facteurs importants influençant la topologie du réseau silicaté. Afin de mieux comprendre les propriétés de ces verres, il est indispensable d'en connaître la structure. Dans ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'ordre à moyenne distance qui contrôle les propriétés mécaniques, et à l'ordre à courte distance déterminant pour les propriétés optiques.

La spécificité de ce travail réside dans la volonté comprendre le rôle des cations lourds sur la structure et les propriétés du réseau silicaté, dans les binaires alcalins, à l'échelle macroscopique à l'aide de diffusion Brillouin et à l'échelle microscopique en utilisant les spectroscopies Raman et Infrarouge.

Ce mémoire présente l'étude de l'ordre aux différentes échelles de distance dans des verres binaires, $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. Il est organisé en quatre chapitres :

- Au premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur les verres en général et les verres silicatés en particulier. Ensuite, nous présenterons une étude bibliographique succincte sur la structure des verres binaires silicatés d'alcalins et plus spécialement celle des verres au rubidium et au césium.
- Le second chapitre sera dédié à nos méthodes de caractérisations et de synthèses des échantillons. Nous y détaillerons les spectroscopies de diffusion Raman et Brillouin.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'étude spectroscopique par Infrarouge et diffusion Raman, des verres silicatés de rubidium et césium. Dans une première partie, l'ensemble des résultats obtenus grâce aux spectroscopies vibrationnelles ainsi que leurs interprétations seront présentés et la complémentarité des deux spectroscopies vibrationnelles Raman et Infrarouge sera discutée. Dans une seconde partie, on abordera deux études complémentaires : une étude à très haut signal / bruit à température ambiante sur une silice (0% d'alcalin) par spectroscopie Raman, suivie par deux

applications de cartographie Raman, l'une de type méthodologique sur des verres silicatés complexes et l'autre appliquée à nos verres binaires $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$.

- Le quatrième chapitre présentera les résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$ par diffusion Brillouin de la lumière, de la température ambiante jusqu'au ramollissement du verre. Les résultats seront discutés en terme de rigidité de réseaux et nous les comparerons à ceux obtenus dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ (thèse soutenue en 2004 par F. Chaimbault). Les seuils de transition de rigidité seront déterminés expérimentalement et confrontés aux valeurs théoriques prévues par Philips et Thorpe.
- Enfin la dernière section dressera les conclusions de ce travail, et les directions futures d'investigation qu'il serait intéressant d'entreprendre.
- Enfin, une série d'annexes regroupe des présentations de méthodologies expérimentales (infrarouge et microscopie électronique à balayage), une liste de productions scientifiques et un 'préprint' d'un manuscrit actuellement soumis pour publication.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART – GENERALITES SUR L'ETUDE DES VERRES SILICATES

| | |
|--|--------|
| <i>I.1 GENERALITES SUR LES VERRES ET LEUR FORMATION</i> | - 19 - |
| <i>I.1.1 Histoire</i> | - 19 - |
| <i>I.1.2 Système vitreux</i> | - 19 - |
| <i>I.1.3. Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen</i> | - 22 - |
| <i>I.1.4 Classification des verres silicatés</i> | - 23 - |
| <i>I.2. STRUCTURE DES VERRES</i> | - 25 - |
| <i>I.2.1 Généralités</i> | - 25 - |
| <i>I.2.2 Silicates d'alcalins lourds $(SiO_2)_{1-x}(R_2O)_x$ avec $R = Cs$ ou Rb</i> | - 26 - |
| I.2.2.1 Caractéristiques des cations Cs et Rb | - 26 - |
| I.2.2.2 Séparation de phase dans les binaires d'alcalins $(R_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$ | - 27 - |
| I.2.2.3 Effets du rubidium et du césium sur les propriétés du verre..... | - 29 - |
| I.2.2.3 Etudes antérieures sur les verres binaires silicatés d'alcalins lourds $(SiO_2)_{1-x}(R_2O)_x$ avec $R=Cs$ ou Rb | - 30 - |
| <i>FIGURES– CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ETUDE DES VERRES SILICATES</i> | - 37 - |

I.1 Généralités sur les verres et leur formation

I.1.1 Histoire

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et automatisé (laminage, polissage,...), fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX^{ème} siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre ne date en revanche que de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple).

I.1.2 Système vitreux

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas. En effet, certains verres sont non transparents dans le visible alors que certains cristaux (par exemple, le quartz) le sont. Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique ou enthalpique différentielle d'un verre et d'un cristal (Figure I.1) on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- Une réaction endothermique : la transition vitreuse
- Une réaction exothermique : la cristallisation

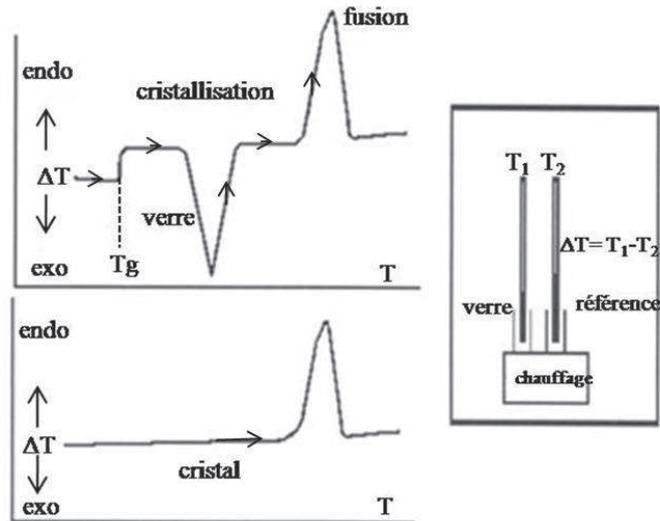


Figure I.1 : Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification T_s , deux phénomènes peuvent avoir lieu. Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques (Figure I.2) telles que l'enthalpie ou le volume spécifique.

Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée (à l'échelle de temps de la durée de l'expérience, typiquement 60s), le système se fige dans un état désordonné métastable vis à vis de son énergie libre : l'état vitreux.

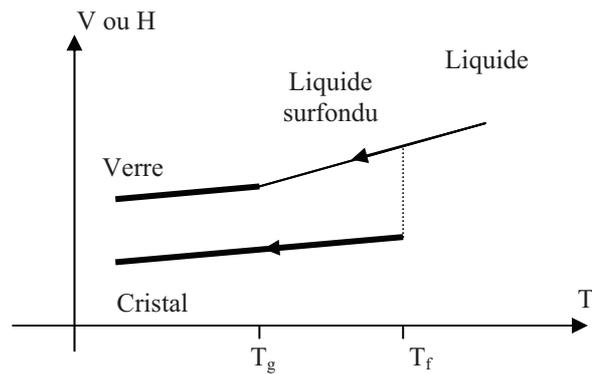


Figure I.2 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide[1].

Zarzycki [1] donne donc la définition suivante d'un verre : " **le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux** ". La température de transition vitreuse, notée T_g , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à 10^{12} Pa.s, soit 10^{13} Poises.

La valeur de T_g dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle de températures T_g , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. En outre, en raison de sa nature instable, le verre peut vieillir, c'est-à-dire voir varier dans le temps certaines de ses grandeurs d'état. Ce phénomène sera favorisé à une température typiquement de l'ordre de $0,8-0,9 T_g$ [2].

Très en dessous de T_g , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates et plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures à la température ambiante.

La transition vitreuse a été surtout étudiée du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple. La description relaxationnelle de la transition vitreuse conduit à admettre une

dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

I.1.3. Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen

Il existe plusieurs façons de classer les verres. Zachariasen [3] s'est particulièrement intéressé aux oxydes. En effet, il a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire plusieurs règles:

- L'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- Ces tétraèdres (cas du Silicium...) ou ces triangles n'ont de commun que les sommets.
- Certains atomes d'oxygène ne sont simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Le tableau I-1 donne la classification des principaux oxydes dans la pratique :

| Oxydes formateurs | | Oxydes intermédiaires | | Oxydes modificateurs | |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Symbole | Électronégativité du cation | Symbole | Électronégativité du cation | Symbole | Électronégativité du cation |
| SiO ₂ | 1.8 | Al ₂ O ₃ | 1.5 | Li ₂ O | 1.0 |
| B ₂ O ₃ | 1.9 | PbO | 1.8 | Na ₂ O | 0.9 |
| P ₂ O ₅ | 2.1 | ZnO | 1.5 | K ₂ O | 0.8 |
| GeO ₂ | 1.8 | CdO | 1.4 | Rb ₂ O | 0.8 |
| As ₂ O ₅ | 2.0 | TiO ₂ | 1.5 | Cs ₂ O | 0.7 |
| As ₂ O ₃ | 1.6 | | | CaO | 1 |
| V ₂ O ₅ | 2.0 | | | La ₂ O ₃ | 1.2 |

Tableau I.1 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant [3]

Zachariasen définit trois types de cations selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

Les cations *formateurs* de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre un oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau.

Les cations *modificateurs* de réseau ne constituent pas directement le réseau vitreux. Ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.

Les cations *intermédiaires* peuvent avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre.

I.1.4 Classification des verres silicatés

Référence : [4]

Dans le composé SiO_2 , une même unité de base est observée quelle que soit sa forme : cristalline (quartz, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite) ou vitreuse (silice). Tous ces matériaux sont constitués de tétraèdres SiO_4 , reliés en leurs sommets par les atomes d'oxygènes dits « pontants ». Rigoureusement on devrait noter $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ ces tétraèdres pour signifier que chaque oxygène appartient à deux tétraèdres (Figure I.3.a). Leurs enchaînements forment un réseau vitreux à 3 dimensions, ordonné et périodique dans le cas du cristal. (Figure I.3.c). La trempe opérée à partir de l'état liquide fige la structure dans une configuration spatiale désordonnée. (Figure I.3.b). Il en résulte une distribution des angles Si–O–Si et des longueurs de liaisons Si–O beaucoup plus large que dans leurs analogues cristallins.

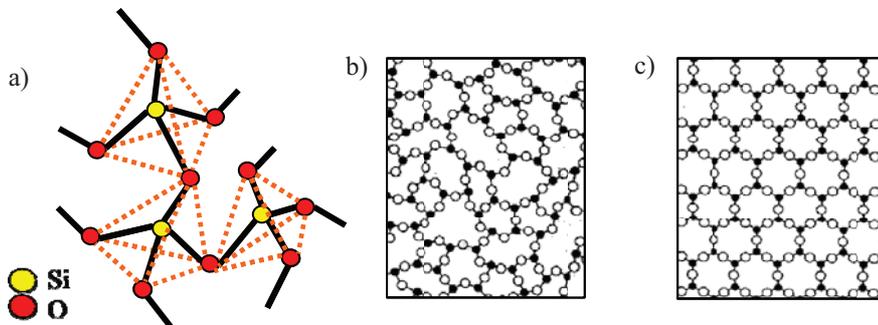


Figure I.3 : a) 3 tétraèdres $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ reliés par des oxygènes pontants. b) Représentation plane d'un réseau désordonné de SiO_2 . c) Représentation plane d'un réseau ordonné de SiO_2 (Quartz).

Lorsqu'on ajoute à la silice SiO_2 un oxyde non formateur tel que par exemple Rb_2O , les oxygènes supplémentaires introduits viennent participer au réseau en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons (Figure I.4).

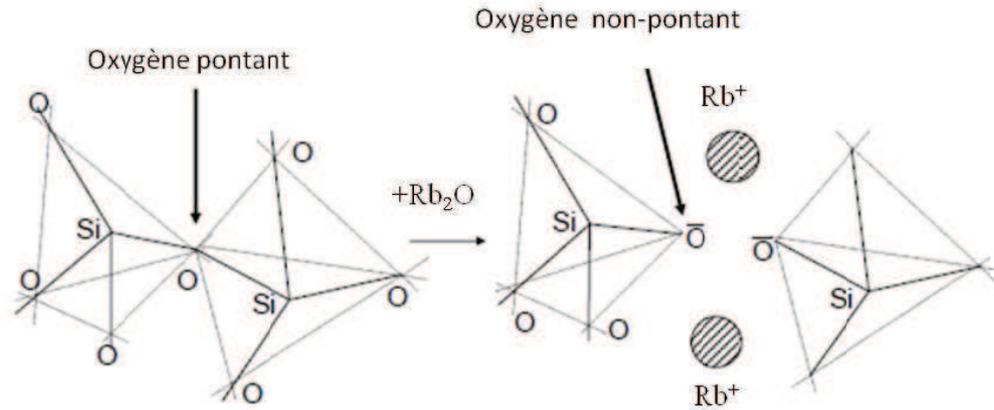


Figure I.4 : Rupture d'un pont Si-O-Si par adjonction d'une molécule de modificateur Rb_2O

Au cours de la fusion qui aboutit à la formation du verre, le réseau primitif de SiO_2 se trouve donc progressivement dépolymérisé, et pour des raisons électrostatiques évidentes les cations se logent au voisinage des liaisons rompues. Nous sommes alors en présence de deux types d'oxygènes : les uns liés à deux Si sont dits *oxygènes pontants*, les autres liés à un seul Si sont dits *oxygènes non pontants* (NBO pour Non-Bridging Oxygens dans la nomenclature internationale).

Généralement, la communauté des spectroscopistes utilise pour décrire de tels réseaux la notation « Q_n ». Une entité Q_n représente un tétraèdre (SiO_4) qui possède n oxygènes pontants et $4-n$ oxygènes non-pontants (Figure I.5). C'est la notation qui sera utilisée par la suite dans ce manuscrit. La distribution de ces sites évolue avec la concentration en ions modificateurs.

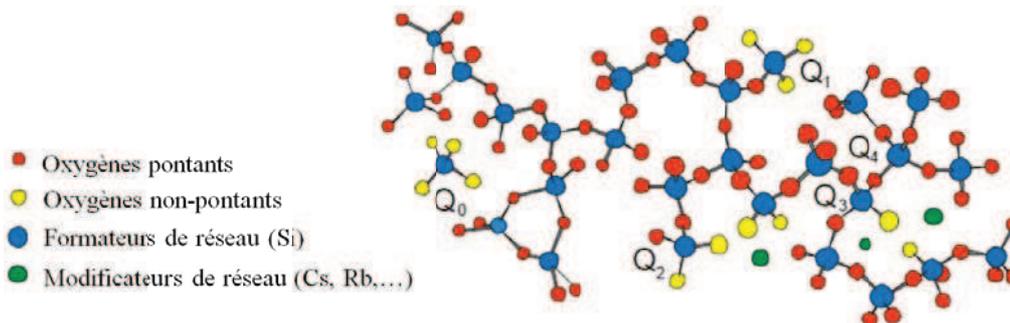


Figure I.5 : Schéma d'un verre de silicate où les différents types d'arrangements tétraédriques (Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4) sont montrés.

I.2. Structure des verres

I.2.1 Généralités

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celui des phases cristallisées correspondantes. Mais les verres sont dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance » sur laquelle portent toujours beaucoup d'études. Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir. C'est également celle qui va voir intervenir les mécanismes réagissant les propriétés physiques du verre (optiques, mécaniques).

La description microscopique la plus ancienne du verre, proposée par Zachariasen et introduite ci-dessus [3] a été reprise par Warren [1]. Elle considère l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs. Pour cette raison ce modèle est appelé Random Network Model.

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs. En effet, des simulations de dynamique moléculaire [5, 6] en accord avec les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption X (XAFS) [7] et la RMN MAS [8] ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins ou les alcalino-terreux forment des canaux liés au réseau par des oxygènes non pontants. Un modèle, proposé par Greaves et prenant en compte ces résultats, peut être exploité pour décrire la conductivité ionique. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcalins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network) [9]

La Figure I.6, représentant ce réseau, met en évidence l'existence de zones riches en modificateurs. Des chemins de percolation disponibles à la migration des modificateurs

peuvent être déterminés par connexion des oxygènes non pontants. On peut ainsi identifier les limites des chemins de conduction.



Figure I.6 : Représentation de la structure des verres selon le modèle de Réseau Modifié Aléatoirement (MRN) [9] : les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs les cations modificateurs.

I.2.2 Silicates d'alcalins lourds $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $\text{R} = \text{Cs}$ ou Rb

I.2.2.1 Caractéristiques des cations Cs et Rb

Le rubidium et le césium sont des métaux alcalins monovalents (poids atomique : $\text{Rb} = 85.468$ uma, $\text{Cs} = 132.905$ uma), parmi ceux qui présentent le nombre de protons et le poids atomique le plus élevé.

Contrairement aux métaux alcalins de plus petite taille, les systèmes $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ ne présentent pas de séparation de phases connue par non-miscibilité. Par contre la séparation de phases se produit dans les systèmes binaires de borates $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ et $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [10, 11].

Le rayon ionique des métaux alcalins augmente avec le numéro atomique, ainsi l'ion césium est le plus grand parmi les métaux monovalents. Cette caractéristique est relative à l'immobilité de ses ions, il est observé que les ions de grande taille ne peuvent se trouver un chemin de percolation dans la structure, et sont donc des éléments qui développent le caractère d'isolant électrique (et sans doute thermique) des verres.

I.2.2.2 Séparation de phase dans les binaires d'alcalins $(R_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$.

i La séparation de phase dans les verres

Dans la littérature, peu d'articles [12-14] traitent de la séparation de phase dans les verres silicatés binaires d'alcalins $(R_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$. (R = Na, K ou Li) (diffusion Raman [12], Infrarouge [13] et A.F.M. [14]), des conditions expérimentales de leur apparition (préparations des échantillons), et sur les caractéristiques structurales qui peuvent ressortir par l'utilisation de chacune de ces techniques.

Dans un système binaire, une séparation de phase se traduit par l'apparition de deux liquides non miscibles et de compositions distinctes. La séparation résulte du fait que l'enthalpie libre présente deux minima respectifs en fonction du facteur de composition x . La tangente commune aux minima détermine la composition des phases en équilibre (Figure I.7).

ii Mécanismes de la séparation de phases

Référence [14, 15]

Un verre homogène, chauffé à une température à laquelle la démixtion se produit, va donc se séparer en deux verres de compositions très différentes (Figure I.7). Les premières étapes de la séparation sont dépendantes de la composition initiale du verre.

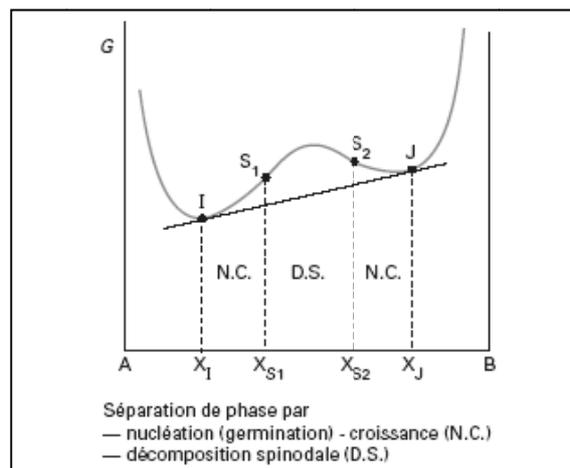


Figure I.7: diagramme de variation de l'enthalpie libre en fonction de la composition [15]

Le mécanisme de la séparation de phase dépend de la variation d'enthalpie libre G en fonction d'une variation infinitésimale de la composition x (Figure I.7) :

- Si la composition initiale est comprise dans les domaines IS_1 ou S_2J , correspondant à $\frac{d^2G}{dX^2} > 0$ alors la séparation de phase s'effectue par un mécanisme de nucléation (ou germination) croissance (N.C.). Dans ce cas, la morphologie de la séparation est une dispersion de domaines sphériques isolés dans une matrice continue dont la composition est relativement proche de celle du verre initial comme le montre la Figure I.8.
- Si la composition initiale est comprise dans le domaine $S_1 S_2$ sur la Figure I.7 ci-dessus, ce qui correspond à $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$, alors la séparation est spontanée. Toute fluctuation de composition devient plus stable que la composition homogène de départ, on parle de décomposition spinodale (D.S.). Elle se traduit morphologiquement par l'apparition de deux phases interconnectées, s'étendant dans tout le volume de l'échantillon comme le montre la Figure I.8.
- Lorsque $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$, on est à la limite entre les deux cas précédents. On définit alors les points d'inflexion de la courbe $G(X)$. L'ensemble de ces points forme la courbe spinodale.

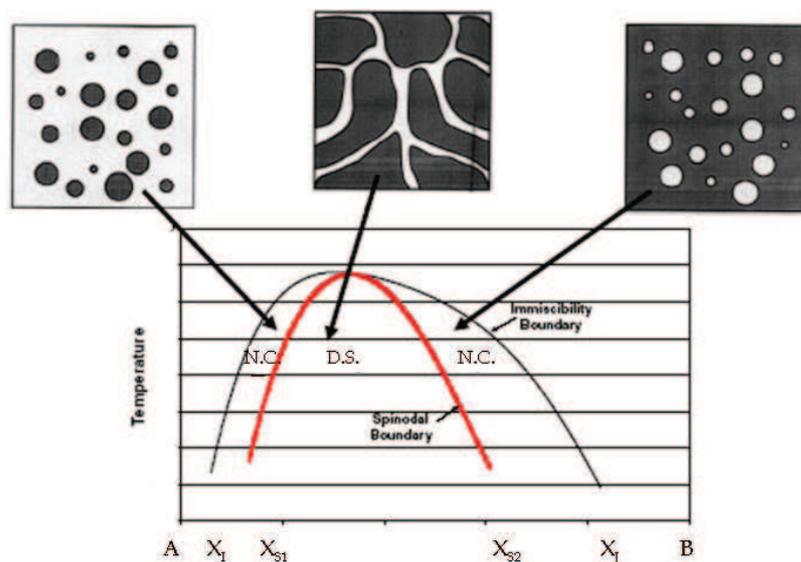


Figure I.8 : diagramme de phase avec représentation schématique de la séparation de phase pour chaque domaine de séparation (ici pour le système Na_2-SiO_2) [14]

En fonction de la nature et de la composition du verre, et en jouant sur la température et le temps de stabilisation, on conçoit qu'il soit ainsi possible de générer des textures les plus diverses dans les verres silicatés binaires d'alcalins $(R_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$. ($R = Na, K$ ou Li). Contrairement à ces cas, dans les verres où $R = Cs$ ou Rb on n'observe pas de séparation de phase.

1.2.2.3 Effets du rubidium et du césium sur les propriétés du verre

Référence : [16]

- Densité et indice de réfraction : ils sont considérablement augmentés par Rb et Cs comparativement aux autres métaux alcalins. La densité des verres de Silice-Chaux-Rubidium varie entre 2.6 et 3.0 g/cm^3 , atteignant ainsi les valeurs caractéristiques des verres au plomb, appelés par ailleurs et paradoxalement « cristal ».
- Expansion thermique : elle est augmentée par ces deux éléments, plus que par Na ou K , de telle façon que pour un verre $Cs_2O-CaO-SiO_2$, contenant 30% molaires de Cs_2O , le coefficient de dilatation atteint une valeur pouvant aller jusqu'à $195 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ (entre 20 et 400°C).
- Viscosité : elle augmente avec l'augmentation du nombre atomique du métal alcalin utilisé.
 - Propriétés électriques : elles sont influencées par Rb et Cs à un niveau extrême. Dans les verres silicatés sodo-calciques, la substitution de Cs_2O par Na_2O augmente la résistivité électrique dans un domaine de valeurs qui dépasse de loin celui des effets obtenus avec le plomb et le baryum. De cette façon, les effets du Rubidium sont similaires à ceux du plomb et du thallium. Étant donné que la permittivité diélectrique des silicates vitreux sodo-calciques augmente du lithium vers le potassium, les trois éléments potassium, rubidium et césium présentent une influence identique.

Le rubidium et le césium maintiennent la parfaite miscibilité qu'ils présentent avec les verres binaires même dans le cas de verres à multiples composants, où ils agissent contre l'apparition de la séparation de phases et de la dévitrification. Les verres contenant Rb et Cs sont hygroscopiques.

I.2.2.3 Etudes antérieures sur les verres binaires silicatés d'alcalins lourds $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $R=\text{Cs}$ ou Rb .

De nombreux travaux ont été réalisés afin de caractériser la structure de verres binaires silicatés d'alcalins : lithium [17], sodium [18-23] et potassium [24, 25]. A notre connaissance, la majeure partie des investigations consacrées aux silicates de césium et de rubidium n'ont utilisé qu'une ou deux techniques expérimentales couplées, parfois avec une étude de simulation [26-30]. Différents auteurs se sont intéressés à la dynamique de réseau ou à la structure de ces systèmes grâce à des techniques spectroscopiques telles que la diffusion Raman, l'infrarouge et la RMN.

i Etudes par spectroscopie Raman

Les études suivantes par spectroscopie Raman ont été réalisées :

- En 1983, Matson *et al.* [26] se sont concentrés sur l'étude de la structure de systèmes binaires silicatés d'alcalins, $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ et $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$) en comparant les spectres Raman pour différents types de cations (Figure I.9).

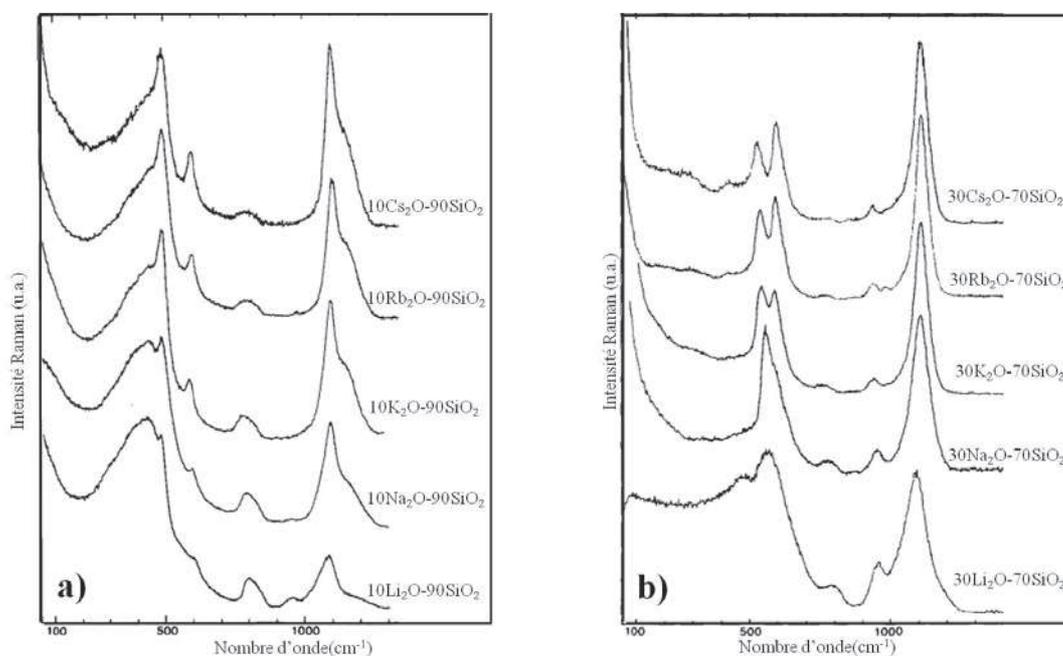


Figure I.9 : Spectre Raman des verres binaires silicatés $x\text{R}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec $R= \text{Li, Na, K, Rb}$ ou Cs , $x=10\%$ mole pour a) et $x=30\%$ mole pour b) [26]

- En 1997, McIntosh *et al.* [31] ont essayé de comprendre la nature des modes de vibration du pic boson à basse fréquence et à température ambiante, avec le système binaire $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs). Ils ont observé que la fréquence du maximum du pic boson diminue avec l'augmentation de la masse molaire de l'alcalin introduit (Figure I.10).

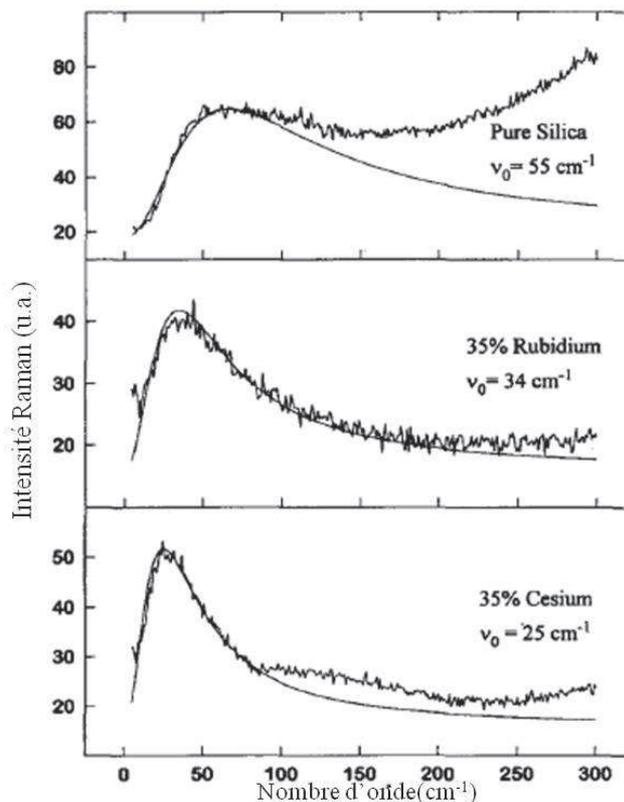


Figure I.10 : Spectres Raman en configuration VV (verticale verticale), pic Boson de la silice pure et du verre $0.35\text{R}_2\text{O}-0.65\text{SiO}_2$ avec $\text{R}=\text{Rb}$ ou Cs

- En 2000, Bykov *et al.*[32] ont calculé à partir de la déconvolution des spectres de diffusion Raman la concentration relative des espèces Q_n en fonction de la composition des verres silicatés de rubidium et de césium à haute fréquence (900 - 1300 cm^{-1}). Ils ont comparé ces résultats avec ceux obtenus dans les binaires au sodium et au potassium (Figure I.11), pour des teneurs d'alcalin élevées (0.33%, 0.37% et 0.40% molaire de R_2O). Ils ont observé qu'en augmentant le rayon ionique de cations d'alcalin ($\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$) l'équilibre de la réaction $2\text{Q}_3 \leftrightarrow \text{Q}_4 + \text{Q}_2$ est décalé vers la gauche.

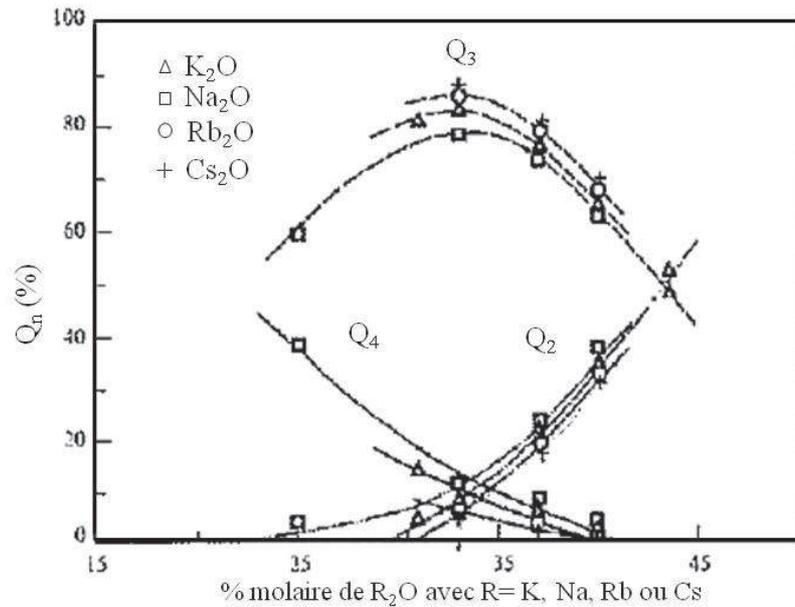


Figure I.11 : Distribution des espèces Q_n , à partir des spectres Raman, en fonction de la composition des verres binaires silicatés R_2O-SiO_2 avec $R=K, Na, Rb$ ou Cs

- Très récemment (2009) Malfait et al [21] ont réalisé des études de simulation par spectroscopie Raman, ils donnent une méthode pour extraire la constante d'équilibre K (avec $K_n = [Q^{n+1}] \times [Q^{n-1}] / [Q^n]^2$) à partir d'un ensemble de spectres de diffusion Raman sur des verres binaires de césium. La Figure I.12 montre que la corrélation entre $\log(K)$ et l'inverse du rayon ionique ($1/r$) est confirmée et prolongé vers les verres au césium. Cette corrélation indique que l'interaction électrostatique entre des oxygènes non pontants chargé négativement dans un tétraèdre SiO_4 détermine, au moins en partie, la grandeur de la constante d'équilibre, pendant que la quantité de charge négative sur les NBO dépend de l'interaction électrostatique du NBO avec le modificateur de réseau, et donc aussi sur $1/r$ du modificateur.

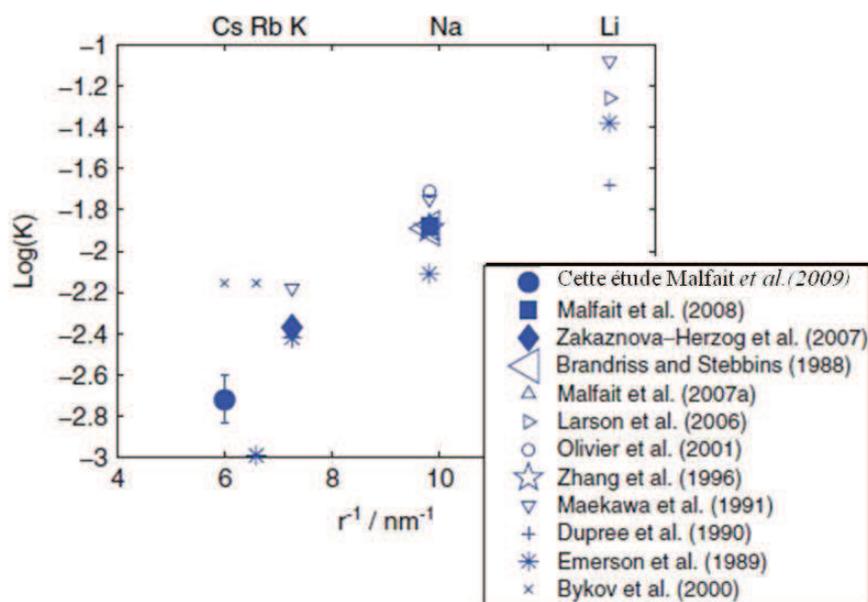


Figure I.12 : $\text{Log}(K)$ en fonction de l'inverse du rayon ionique, des données de différents auteurs sont tracées pour la comparaison [21]

ii Etudes de conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées en 2005 par Nascimento *et al* [30], avec une brève discussion de la constante diélectrique (ϵ) (voir Figure I.13) et de l'énergie d'activation (E_A) (voir Figure I.14) dans les systèmes binaires de silicate de rubidium et de césium dans un grand choix de composition (5-45% molaire de Rb_2O et Cs_2O). Ils ont remarqué une croissance de ϵ et une décroissance de E_A en fonction de la teneur d'oxyde de césium et rubidium.

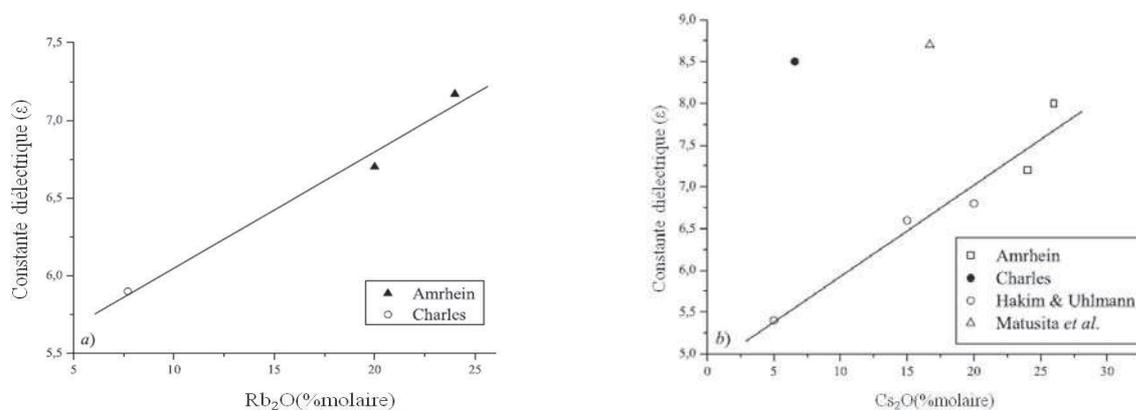


Figure I.13 : Valeurs relatives expérimentales de constante diélectrique (ϵ) de divers auteurs dans les systèmes $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (a) et de $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (b) [30]

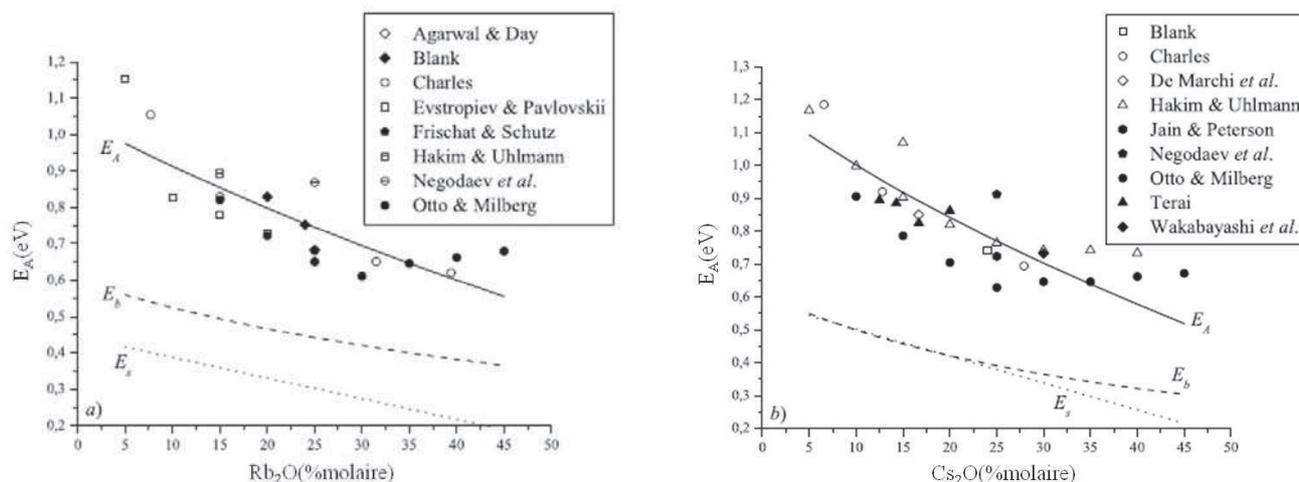


Figure I.14 : Ajustement non linéaire (en trait plein) sur les énergies d'activation E_A de divers auteurs des systèmes de Rb_2O-SiO_2 (a) et de Cs_2O-SiO_2 (b). E_b est l'énergie de liaison (ligne pleine), et E_s est l'énergie de tension (ligne pointillée) [30]

iii Etudes par spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN a également été utilisée. En 1986 Dupree *et al* [28] ont étudié le rôle des cations alcalins en déterminant la structure des verres binaires silicatés par RMN en rotation à l'angle magique de ^{29}Si et de ^{133}Cs dans Rb_2O-SiO_2 et Cs_2O-SiO_2 (jusqu'à 50% molaire d'oxyde d'alcalin). Les résultats ont été comparés à ceux pour Li_2O-SiO_2 et Na_2O-SiO_2 .

En 2004 Giri *et al* [29]; ont fait une comparaison de la compacité « packing fraction », définie comme le volume ionique divisé par le volume molaire (mesure générale de la structure des verres modifiés par l'oxyde d'alcalin), entre les systèmes binaires d'alcalins silicatés, de germaniums et de borates (Figure I.15) et à ceux de Li_2O-SiO_2 , Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2 (Figure I.16).

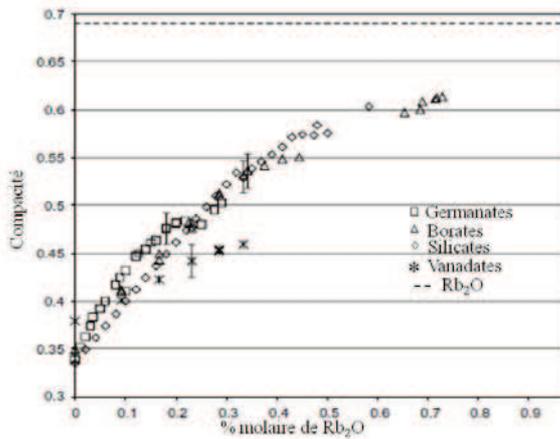


Figure I.15 : Compacité « packing fraction » des familles en verre d'oxyde de rubidium. La ligne pointillée représente l'emballage de l'oxyde de rubidium (Rb_2O) [29]

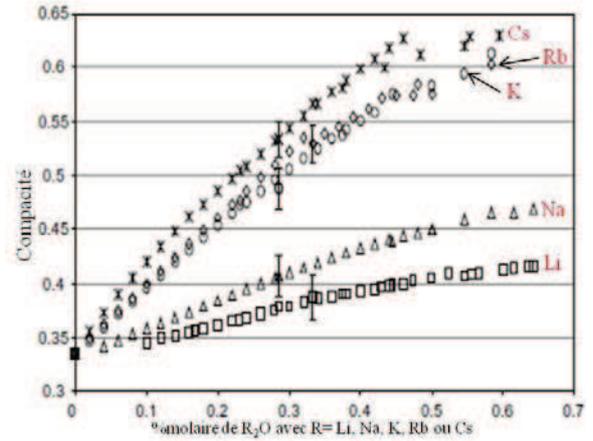


Figure I.16 : Compacité « packing fraction » des verres silicatés d'alcalins (R_2O-SiO_2 avec $R= Li, Na, K, Rb$ ou Cs) [29]

Et plus récemment en 2007 Malfait *et al* [16] ont étudié différents verres binaires (K_2O-SiO_2 , Rb_2O-SiO_2 et Cs_2O-SiO_2 jusqu'à 50% molaire d'oxyde d'alcalin) par spectroscopie RMN de MAS pour ^{29}Si à simple et double quanta, mesurant leurs températures de transition vitreuse (T_g) par calorimétrie, les déplacements chimiques et l'abondance relative des espèces Q_n ils ont observé une corrélation entre la T_g et l'inverse de l'entropie du mélange des différentes espèces Q_n , en accord avec la théorie de relaxation d'Adam-Gibbs.

Figures– Chapitre I : Généralités sur l'étude des verres silicatés

Figure I.1 : Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin..... - 20 -

Figure I.2 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide[1] - 21 -

Figure I.3 : a) 3 tétraèdres $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ reliés par des oxygènes pontants. b) Représentation plane d'un réseau désordonné de SiO_2 . c) Représentation plane d'un réseau ordonné de SiO_2 (Quartz). - 23 -

Figure I.4 : Rupture d'un pont Si-O-Si par adjonction d'une molécule de modificateur Rb_2O ..- 24 -

Figure I.5 : Schéma d'un verre de silicate où les différents types d'arrangements tétraédriques (Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 et Q_4) sont montrés..... - 24 -

Figure I.6 : Représentation de la structure des verres selon le modèle de Réseau Modifié Aléatoirement (MRN) [9] : les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs les cations modificateurs..... - 26 -

Figure I.7: diagramme de variation de l'enthalpie libre en fonction de la composition [15]- 27 -

Figure I.8 : diagramme de phase avec représentation schématique de la séparation de phase pour chaque domaine de séparation (ici pour le système $\text{Na}_2\text{-SiO}_2$) [14]..... - 28 -

Figure I.9 : Spectre Raman des verres binaires silicatés $x\text{R}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec $\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb}$ ou Cs , $x=10\%$ mole pour a) et $x=30\%$ mole pour b) [26] - 30 -

Figure I.10 : Spectres Raman en configuration VV (verticale verticale), pic Boson de la silice pure et du verre $0.35\text{R}_2\text{O}-0.65\text{SiO}_2$ avec $\text{R}=\text{Rb}$ ou Cs - 31 -

Figure I.11 : Distribution des espèces Q_n , à partir des spectres Raman, en fonction de la composition des verres binaires silicatés $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ avec $\text{R} = \text{K, Na, Rb}$ ou Cs - 32 -

Figure I.12 : $\text{Log}(K)$ en fonction de l'inverse du rayon ionique, des données de différents auteurs sont tracées pour la comparaison [21] - 33 -

Figure I.13 : Valeurs relatives expérimentales de constante diélectrique (ϵ) de divers auteurs dans les systèmes $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ (a) et de $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ (b) [30] - 33 -

Figure I.14 : Ajustement non linéaire (en trait plein) sur les énergies d'activation E_A de divers auteurs des systèmes de Rb_2O-SiO_2 (a) et de Cs_2O-SiO_2 (b). E_b est l'énergie de liaison (ligne pleine), et E_s est l'énergie de tension (ligne pointillée) [30]..... - 34 -

Figure I.15 : Fraction d'emballage des familles en verre d'oxyde de rubidium. La ligne pointillée représente l'emballage de l'oxyde de rubidium (Rb_2O) [29] - 35 -

Figure I.16 : Fraction d'emballage des verres silicatés d'alcalins (R_2O-SiO_2 avec $R= Li, Na, K, Rb$ ou Cs) [29] - 35 -

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, « *Les verres et l'état vitreux* », ed. Masson.(1982).
- [2] J.M. Saiter, A. Assou, J. Grenet et C. Vautier, *Quantification of relaxation processes in amorphous materials.*, Phil. Mag., **64** (1991), 13.
- [3] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., **54** (1932), 3841–3851.
- [4] H. Scholze, « *Le verre : nature, structure et propriétés* ». (1980), Paris: Institut du verre.
- [5] C. Huang et A.N. Cormack, *The structure of sodium silicate glass*, J. Chem. Phys., **93** (1990), 8180-8186.
- [6] B. Vessal, G.N. Greaves, P.T. Marten, A.V. Chadwick, R. Mole et S.N. Houde-Walter, ed. Nature **356**.(1992). 504.
- [7] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux et S.G. Gurman, ed. Nature **293** (1981). 611.
- [8] R. Dupree et D. Holland, "*Glasses and Glass Ceramics*". Chapman and Hall, ed. M.H. Lewis **1**.(1989), New York.
- [9] G.N. Greaves, *EXAFS and the structure of glass*, J. Non-Cryst. Solids, **71** (1985), 203-217.
- [10] P. Hudon et D.R. Baker, *The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. III. Borate and germanate systems*, J. Non-Cryst. Solids, **303** (2002), 354-371.
- [11] C. Martineau, V. K. Michaelis, S. Schuller et S. Kroeker, *Liquid-Liquid Phase Separation in Model Nuclear Waste Glasses: A Solid-State Double-Resonance NMR Study*, Chem. Mater., **22** (2010), 4896-4903.
- [12] T. Maehara, T. Yano et S. Shibata, *Structural rules of phase separation in alkali silicate melts analyzed by high-temperature Raman spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids, **351** (2005), 3685-3692.
- [13] S. Fujita, Y. Kato et M. Tomozawa, *IR peak shift due to phase separation of Na₂O-SiO₂ system glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **328** (2003), 64-70.
- [14] B.R. Wheaton et A.G. Clare, *Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy*, J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 4767-4778.
- [15] J. Phalippou. *Immiscibilité dans les verres*. Available from: <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/af3600niv10003/verres/immiscibilite-dans-les-verres.html>.
- [16] Milos .B Volf, *Chemical Approach to Glass*, ed. Elsevier.(1984).

- [17] G. Hauret, Y. Vaills, T. Parot-Rajaona, F. Gervais, D. Massiot et Y. Luspín, *Dynamic behavior of $(1-x)\text{SiO}_2-0.5x\text{M}_2\text{O}$ glasses ($M = \text{Na, Li}$) investigated by infrared and Brillouin spectroscopies*, J. Non-Cryst. Solids, **191** (1995), 85-93.
- [18] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel et H. Keppeler, *Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ and SiO_2 glasses*, Phys. Rev. B, **60** (1999), 6383-6397.
- [19] W.J. Malfait, W.E. Halter, Y. Morizet, B.H. Meier et R. Verel, *Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum Si-29 NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses*, Geochim. Cosmochim. Acta, **71** (2007), 6002-6018.
- [20] Y. Vaills, Y. Luspín et G. Hauret, *Two opposite effects of sodium on elastic constants of silicate binary glasses.*, Mater. Sci. Eng. B, **40** (1996), 199-202.
- [21] T. Qu, P. Boolchand, Y. Vaills et M. Micoulaut, *Evidence of a thermal reversing window in $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ glasses*, Bull. Am. Phys. Soc., **46** (2001), 325.
- [22] Y. Vaills, Y. Luspín et G. Hauret, *Annealing effects in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses investigated by Brillouin scattering*, J. Non-Cryst. Solids, **286** (2001), 224-234.
- [23] Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault et P. Boolchand, *Direct evidence of rigidity loss and self-organisation in silicate glasses*, J. Phys. Cond. Mat., **17** (2005), 4889-4896.
- [24] W.J. Malfait, V.P. Zakamova-Herzog et W.E. Halter, *Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts*, J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 4029-4042.
- [25] V.P. Zakamova-Herzog, W.J. Malfait, F. Herzog et W.E. Halter, *Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 4015-4028.
- [26] D.W. Matson, S.K. Sharma et J.A. Philpotts, *The structure of high-silica alkali-silicate glasses- a Raman-spectroscopic investigation*, J. Non-Cryst. Solids, **58** (1983), 323-352.
- [27] W.J. Malfait, *Quantitative Raman spectroscopy: speciation of cesium silicate glasses*, J. Raman Spec., **40** (2009), 1895-1901.
- [28] R. Dupree, D. Holland, D. Williams et G. S., *The structure of binary alkali silicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **81** (1986), 185-200.

- [29] S. Giri, C. Gaebler, J. Helmus, M. Affatigato, S. Feller et M. Kodama, *A general study of packing in oxide glass systems containing alkali*, J. Non-Cryst. Solids, **347** (2004), 87-92.
- [30] M.L.F. Nascimento, E.D. Nascimento et S. Watanabe, *Test of Anderson-stuart model and the "universal" conductivity in rubidium and cesium silicate glasses*, Braz. J. Phys, **35** (2005), 6.
- [31] C. McIntosh, J. Toulouse et P. Tick, *The Boson peak in alkali silicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **222** (1997), 335-341.
- [32] V.N. Bykov, A.A. Osipov et V.N.G. Anfilogov, *Structural study of rubidium and caesium silicate glasses by Raman spectroscopy*, Phys. Chem. Glasses, **41** (2000), 10-11.

Chapitre II : Techniques expérimentales

| | |
|---|--------|
| <i>II.1 INTRODUCTION</i> | - 45 - |
| <i>II.2 DIFFUSION INELASTIQUE DE LA LUMIERE</i> | - 45 - |
| <i>II.3 LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 45 - |
| <i>II.3.1 Principe de l'effet Raman</i> | - 45 - |
| <i>II.3.2 Description classique du phénomène</i> | - 47 - |
| <i>II.3.3 Description quantique</i> | - 49 - |
| <i>II.3.4 Traitement mécanique semi quantique</i> | - 51 - |
| <i>II.3.5 Mesure de polarisation</i> | - 55 - |
| <i>II.3.6 Nature de polarisabilité</i> | - 56 - |
| <i>II.3.7 Dispositif expérimental</i> | - 57 - |
| <i>II.4 LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN</i> | - 62 - |
| <i>II.4.1 Quelques rappels sur la théorie de la diffusion Brillouin</i> | - 62 - |
| <i>II.4.2 Rappels d'élasticité dynamique</i> | - 64 - |
| <i>II.4.3 Dispositif expérimental</i> | - 67 - |
| <i>II.4.4 Interféromètre Fabry-Pérot</i> | - 68 - |
| <i>II.5 SYNTHÈSE DES VERRES BINAIRES SILICATES D'ALCALINS LOURDS RB_2O-SiO_2 ET CS_2O-SiO_2</i> | - 72 - |
| <i>II.5.1 Introduction</i> | - 72 - |
| <i>II.5.2 Synthèse des échantillons pour les études Raman</i> | - 72 - |
| <i>II.5.3 Synthèse des échantillons pour les études de diffusion Brillouin</i> | - 74 - |
| <i>TABLES DES FIGURES ET EQUATIONS - CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i> .- | |
| 77 - | |
| <i>FIGURES</i> : | - 77 - |
| <i>EQUATIONS</i> : | - 79 - |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i> | - 83 - |

II.1 INTRODUCTION

Ce chapitre expose en détails les approches expérimentales qui ont été mises en œuvre pour étudier la structure des verres binaires silicatés d'ions lourds. L'analyse de la topologie du réseau formé de tétraèdres SiO_4 est primordiale. L'objectif est donc de caractériser ces tétraèdres particulièrement dépolymérisés par l'ajout d'alcalins des ions lourds constituant le verre ainsi que leurs enchaînements à moyenne distance. Cette étude nécessite l'emploi conjoint de plusieurs spectroscopies vibrationnelles : diffusion Raman, diffusion Brillouin et spectroscopie Infrarouge.

II.2 Diffusion inélastique de la lumière

Les techniques de spectroscopies Raman et Brillouin sondent les niveaux d'énergie vibrationnelle à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Ce processus résulte de l'interaction d'un photon, issu d'une source monochromatique, avec les vibrations des atomes ou molécules de l'échantillon. Approximativement 1 photon sur 10^4 est diffusé élastiquement, sans variation d'énergie. C'est la diffusion Rayleigh, liée aux fluctuations statiques de la polarisabilité. Occasionnellement, un photon sur 10^8 est diffusé inélastiquement, i.e., avec gain ou perte d'énergie. La différence d'énergie observée est due à l'activation d'un des modes de vibration de la matière : c'est la diffusion Raman (modes optiques de vibration) ou la diffusion Brillouin (modes acoustiques de vibration), liée aux fluctuations dynamiques de la polarisabilité. Ces valeurs (10^4 et 10^8) ne sont que des ordres de grandeurs, très fortement dépendants de la nature et de la texture de l'échantillon considéré.

II.3 La spectroscopie de diffusion Raman

II.3.1 Principe de l'effet Raman

Références bibliographique : [1-4]

La technique Raman sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle (déplacement en nombre d'onde de 0 à 4000 cm^{-1} , avec 1 cm^{-1} correspondant à 30 GHz) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. En effet, lorsque des photons issus d'une source de lumière monochromatique interagissent avec des molécules contenues dans un échantillon,

différents phénomènes se produisent (Figure 1) : 1 photon sur 10000 (en ordre de grandeur) sera diffusé élastiquement par les molécules sans variation d'énergie, il s'agit de la diffusion Rayleigh.

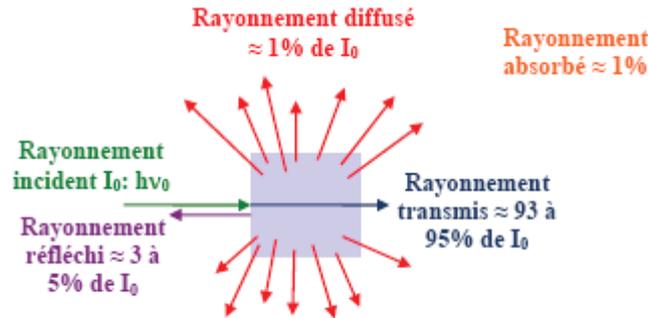


Figure II.1 : Interaction rayonnement - matière dans le cas d'un échantillon transparent

Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 10^8) avec perte ou gain d'énergie correspondant à une transition vibrationnelle, c'est la diffusion Raman. Il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible en intensité, c'est pourquoi des sources intenses de lumière telles que les lasers sont nécessaires. Il faut également un caractère monochromatique, condition que les lasers remplissent. Pour que la diffusion Raman ait lieu, il faut enfin que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de la polarisabilité de la molécule.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Ces deux techniques sont basées sur la même origine physique : une interaction entre une onde électromagnétique et les modes de vibration de la matière (figure 2).

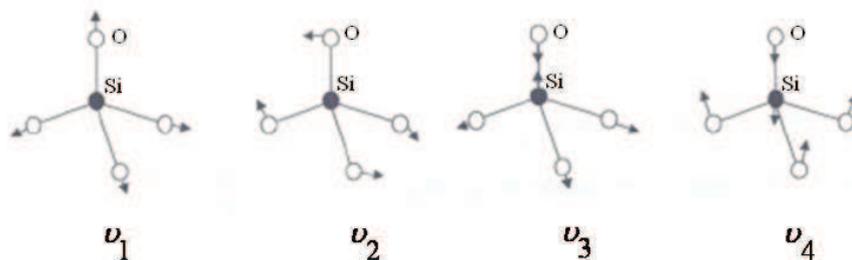


Figure II.2 : Modes de vibration de l'unité tétraédrique SiO_4 .

Dans le cas d'un tétraèdre SiO_4 , dans une première approximation, on suppose que ce tétraèdre vibre isolé du reste du réseau. Ainsi, l'unité SiO_4 isolée, notée Q_0 (zéro oxygène

pontant), possède quatre modes de vibrations décrits sur la figure II 2 : un mode symétrique d'étirement ν_1 , un mode de flexion doublement dégénéré ν_2 , un mode antisymétrique d'étirement triplement dégénéré ν_3 et un mode de flexion triplement dégénéré ν_4 .

Du fait de la nature différente des deux processus d'interaction à l'origine des effets Raman et infrarouge, on distingue trois comportements différents. En effet, certaines vibrations seront actives uniquement en infrarouge ou en Raman (ν_1 à ν_4 sont actifs en Raman et ν_3 et ν_4 sont actifs en infrarouge, si le tétraèdre est parfaitement symétrique). Dans le cas d'un tétraèdre, aucun mode n'est silencieux (inactif en infrarouge et en Raman), mais ce peut être le cas dans des structures plus complexes. Par conséquent, afin de construire une image vibrationnelle plus complète d'un système, on se doit d'utiliser ces deux techniques, surtout pour l'analyse de matériaux désordonnés tels que les verres, où les règles de symétrie ne peuvent plus s'appliquer de manière rigoureuse.

II.3.2 Description classique du phénomène

Soit un rayonnement électromagnétique incident monochromatique dont le champ électrique peut être représenté de la façon suivante par l'équation II.1.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{II.1}$$

(En négligeant le terme de propagation, ν_0 est la fréquence.

Le champ électrique induit un moment dipolaire \vec{P} qui s'écrit :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad \text{II.2}$$

Où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. Ce tenseur rend compte de la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

Les molécules de l'échantillon exécutent des mouvements de vibration avec une pulsation Ω_M . Soit Q , la coordonnée normale de l'un des modes de vibration. La polarisabilité est modulée par cette déformation Q :

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} Q^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \alpha}{\partial Q^n} Q^n \quad \text{II.3}$$

En supposant un mouvement mécanique harmonique, la variation de la coordonnée normale d'un mode de vibration avec le temps t s'exprime par :

$$\vec{Q} = \vec{Q}_0 \cos(\nu_M t) \quad \text{II.4}$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(\nu_M t) + \dots \quad \text{II.5}$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \alpha_1 \cos(\nu_M t) + \dots \quad \text{II.6}$$

D'où l'expression du moment dipolaire induit en présence d'une vibration en négligeant les termes d'ordre 2 et supérieurs dans II.3:

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\nu_0 t) + \alpha_1 E_0 \cos(\nu_0 t) \cos(\nu_M t) \quad \text{II.7}$$

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos[(\nu_0 - \nu_M)t] + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos[(\nu_0 + \nu_M)t] \quad \text{II.8}$$

$$P = P(t, \nu_0) + P(t, \nu_0 - \nu_M) + P(t, \nu_0 + \nu_M) \quad \text{II.9}$$

Il existe donc trois dipôles induits, qui ont chacun une dépendance en temps différente. Trois ondes différentes sont ainsi émises:

- Une à ν_0 , c'est la raie Rayleigh
- Une à $\nu_0 - \nu_M$, c'est la raie Raman Stokes
- Une à $\nu_0 + \nu_M$, c'est la raie Raman anti-Stokes

La description classique permet d'expliquer le phénomène de diffusion, l'existence de raies Stokes et anti-Stokes ainsi que l'activité des modes Raman : un mode est actif si α_1 est différent de zéro, donc quand la vibration qui lui est associée fait varier la polarisabilité de la molécule. L'intensité des ondes diffusées est proportionnelle à $1/\lambda^4$ (λ : longueur d'onde). En revanche, le modèle classique ne permet pas d'expliquer les différences d'intensité entre les intensités Stokes et anti-Stokes [3].

II.3.3 Description quantique

Référence bibliographique : [5]

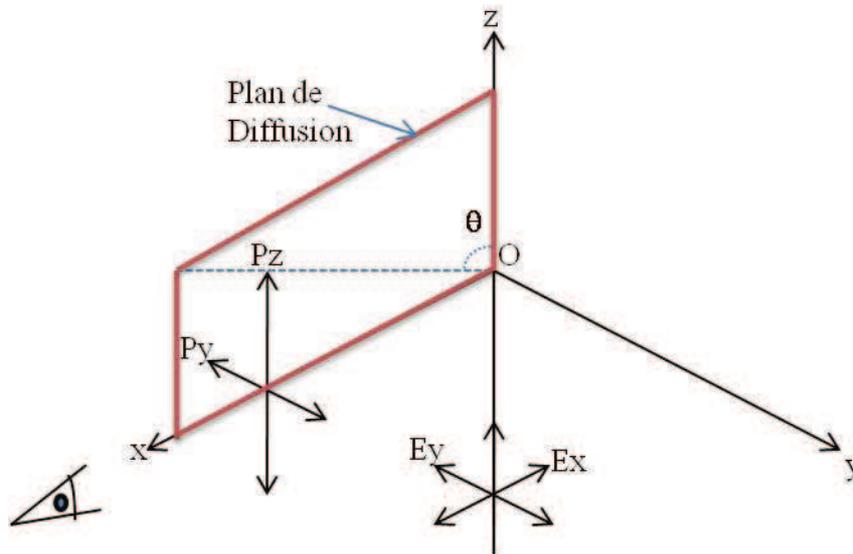


Figure II.3 : Directions de polarisation de la lumière d'une molécule fixée dans l'espace. L'onde incidente se propage suivant Z, l'onde diffuse dans le plan XOZ marqué en rouge, θ fixe la direction dans l'onde diffusée. VV est la configuration de polarisation suivante : polarisation incidente perpendiculaire au plan de diffusion (E_y) et polarisation diffusée perpendiculaire au plan de diffusion (P_y).

Pour une molécule fixée dans l'espace et illuminée par une radiation incidente polarisée rectilignement, et se propageant suivant la direction Z (avec $E_x=E_z=0$ et $E_y \neq 0$), les amplitudes pour les dipôles induits sont les suivantes :

$$P_{y_0} = \alpha'_{yy} E_{y_0} Q_0$$

$$P_{z_0} = \alpha'_{zy} E_{y_0} Q_0$$

II.10

Puisque $P_{y_0}^2 = (\alpha'_{yy})^2 E_{y_0}^2 Q_0^2 = (\alpha'_{yy})^2 Q_0^2 2\mathfrak{I} / c\epsilon_0$

Avec $\overline{\alpha'_{xx}^2} = \overline{\alpha'_{yy}^2} = \overline{\alpha'_{zz}^2} = \frac{45a^{12} - 2\gamma^{12}}{45}$, et $\overline{\alpha'_{xy}^2} = \overline{\alpha'_{yz}^2} = \overline{\alpha'_{zx}^2} = \frac{\gamma^{12}}{15}$

Où $\mathfrak{I} = \frac{1}{2} c\epsilon_0 E_{y_0}^2$ est l'irradiance, ϵ_0 permittivité du vide, et $E_{y_0}^2$ l'amplitude de l'intensité du champ électrique.

L'intensité rayonnée dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction donnée est le rapport de

$$\text{la puissance } d\Phi : \quad I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{2\varepsilon_0} \quad \text{II.11}$$

Cette intensité est la grandeur que nous mesurons, et que nous voulons relier aux paramètres moléculaires et à la radiation excitatrice.

En utilisant l'expression ci-dessus pour $P_{y_0}^2$ et en se rappelant que le nombre d'ondes pour le terme Raman Stokes est $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)$ et posant $\sin \theta = 1$ diffusion à 90° ($\theta = \pi/2$) nous avons :

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 (\alpha'_{yy})^2 Q_0^2 \mathfrak{S} \quad \text{II.12}$$

$$\text{Ou } {}^\perp I_\perp(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 (\alpha'_{yy})^2 Q_0^2 \mathfrak{S}$$

Avec $k = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2}$ et ${}^\perp I_\perp = E_y I_{P_y}$, avec P_y l'orientation de diffusion perpendiculaire au plan de

diffusion, correspondant à une configuration de polarisation VV.

De même à partir de P_{z_0} on trouve :

$${}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 (\alpha'_{zy})^2 Q_0^2 \mathfrak{S} \quad \text{II.13}$$

${}^\perp I_{\parallel} = E_y I_{P_z}$, E_y est l'orientation d'incidence perpendiculaire au plan de diffusion et P_z l'orientation de diffusion parallèle au plan de diffusion, polarisation verticale-horizontale VH.

En introduisant la moyenne sur l'espace et en considérant la diffusion par N molécules nous obtenons :

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \overline{(\alpha'_{yy})^2} Q_0^2 \mathfrak{S} \quad \text{II.14}$$

$$\text{Et } {}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \overline{(\alpha'_{zy})^2} Q_0^2 \mathfrak{S} \quad \text{II.15}$$

La diffusion par N molécules est donc N fois la diffusion Raman par une molécule.

Introduisant les valeurs de $\overline{(\alpha'_{yy})^2}$ et $\overline{(\alpha'_{zy})^2}$, on obtient :

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{45(a')^2 + 4(\gamma')^2}{45} \right\} Q_0^2 \mathfrak{S} \quad \text{II.16}$$

$${}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{4(\gamma')^2}{45} \right\} Q_0^2 \mathfrak{S}$$

Puisque ${}^{\perp}I_{\perp} \neq {}^{\perp}I_{\parallel}$, la radiation diffusée est polarisée. Si on définit un rapport de polarisation, un rapport des intensités entre configuration de polarisation VV et VH :

$$\rho_{\perp}(\pi/2) = \frac{{}^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2)}{{}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)}$$

On trouve $\rho_{\perp}(\pi/2) = \frac{3(\gamma')^2}{45(a')^2 + 4(\gamma')^2}$ II.17

II.3.4 Traitement mécanique semi quantique

Dans le traitement classique nous avons utilisé les amplitudes du dipôle induit

$$P_0^{(1)} = \alpha E_0$$
 II.18

En mécanique quantique on utilise les amplitudes du dipôle induit de transition, donnée par

$$[P_0^{(1)}] = \langle \psi_f / \alpha / \psi_i \rangle E_0$$
 II.19

Avec ψ_f, ψ_i fonctions d'ondes indépendantes du temps pour les états initial i et final f.

En forme développée : $[P_0^{(1)}] = [\alpha_{xx}]_{fi} E_{x_0} + [\alpha_{xy}]_{fi} E_{y_0} + [\alpha_{xz}]_{fi} E_{z_0}$ II.20

Avec x, y et z les coordonnées fixes dans l'espace.

Où $[\alpha_{xx}]_{fi} = \langle \psi_f / \alpha_{xx} / \psi_i \rangle$ ce sont les composantes du tenseur de polarisabilité de transition pour la transition $f \leftrightarrow i$.

Pour une transition vibrationnelle nous pouvons écrire

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_f, v_i} = \langle \Phi_{v_f} / \alpha_{x'y'} / \Phi_{v_i} \rangle$$
 II.21

Avec x', y' et z' coordonnées fixes de la molécule, Φ_{v_f}, Φ_{v_i} fonctions d'ondes vibrationnelles (indépendantes du temps) pour les états vibrationnels.

Pour obtenir ces résultats relativement simples certaines conditions importantes, dites conditions de Placzek, doivent être satisfaites :

- Fréquence excitatrice \gg fréquences vibrationnelles et rotationnelles du système
- Fréquence excitatrice \ll toute fréquence électronique du système
- L'état électronique fondamental est normalement non dégénéré

Ce qui globalement, revient à dire que l'on se situe loin de toute absorption et de tout phénomène de résonance.

Donc nous pouvons remplacer dans les formules classiques $(a')^2 Q^2$ par $[a]_{v_f, v_i}^2$ et $(\gamma')^2 Q^2$ par $[\gamma]_{v_f, v_i}^2$. Ainsi nous obtenons pour une transition vibrationnelle générale :

$${}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N_{v_i} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{45[a]_{v_f, v_i}^2 + 4[\gamma]_{v_f, v_i}^2}{45} \right\} \mathfrak{S} \quad \text{II.22}$$

$${}^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N_{v_i} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{4[\gamma]_{v_f, v_i}^2}{45} \right\} \mathfrak{S}$$

$$\rho_{\perp}(\pi/2) = \frac{3[\gamma]_{v_f, v_i}^2}{45[a]_{v_f, v_i}^2 + 4[\gamma]_{v_f, v_i}^2} \quad \text{II.23}$$

Maintenant considérons une transition spécifique, pour une molécule diatomique (une seule Q). Développons $[\alpha_{x'y'}]_{v_f, v_i}$ en série de Taylor en fonction de Q :

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_f, v_i} = (\alpha_{x'y'}) \cdot \langle \Phi_{v_f} / \Phi_{v_i} \rangle + \frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q} \alpha_{x'y'} \langle \Phi_{v_f} / Q / \Phi_{v_i} \rangle + \dots \quad \text{II.24}$$

$(\alpha_{x'y'})$: Valeur d'équilibre

Et on arrive à une approche d'un oscillateur harmonique :

$$\langle \Phi_{v_f} / \Phi_{v_i} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_i \neq v_f \\ 1 & \text{si } v_i = v_f \end{cases} \quad \text{II.25}$$

$$\langle \Phi_{v_f} / Q / \Phi_{v_i} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_i = v_f \\ (v_i + 1)^{1/2} b & \text{si } v_f = v_i + 1 \\ (v_i)^{1/2} b & \text{si } v_f = v_i - 1 \end{cases} \quad \text{II.26}$$

$$\text{Où } b^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M}$$

Donc nous arrivons à des règles de sélection :

$$v_f = v_i \pm 1 \quad (\text{Diffusion Raman})$$

$$v_f = v_i \quad (\text{Diffusion Rayleigh})$$

$$\text{Et } [\alpha_{x'y'}]_{v_f, v_i} = (\alpha_{x'y'})_0 \quad \text{Rayleigh}$$

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_i+1, v_f} = \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q} \right)_0 (v_i + 1)^{1/2} b \quad \text{Stokes Raman}$$

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_i-1, v_f} = \left(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q} \right)_0 (v_i)^{1/2} b \quad \text{Anti-Stokes Raman}$$

Classiquement on a $(\frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q})_0 Q_0$ Donc pour faire la transition du « classique » au

« quantique » on remplace Q_0 par b , et on introduit la dépendance par rapport à ν

Donc pour obtenir l'intensité totale pour toutes les transitions $\nu_f \leftarrow \nu_i + 1$ qui sont superposées (dans l'approximation harmonique) nous devons faire la somme $\sum_i N(\nu_i + 1) f_{\nu_i}$

Où f_{ν_i} est la fraction de N dans le niveau ν_i .

Donc pour le terme Raman Stokes on obtient :

$${}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 h \{45(a')^2 + 4(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [1 - \exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT]] 45} \quad \text{II.27}$$

$${}^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 h \{(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [1 - \exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT]] 5}$$

Pour le terme Raman anti-Stokes, on obtient :

$${}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4 h \{45(a')^2 + 4(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [\exp[hc\tilde{\nu}_M / kT] - 1] 45} \quad \text{II.28}$$

$${}^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4 h \{(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [\exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT] - 1] 5} \quad \text{II.29}$$

$$\text{Alors } \frac{{}^{\perp}I_{\perp} \text{ Stokes}}{{}^{\perp}I_{\perp} \text{ anti-Stokes}} = \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4} \exp[hc\tilde{\nu}_M / kT] \quad \text{II.30}$$

$$\text{Ou idem } \frac{{}^{\perp}I_{\parallel} \text{ Stokes}}{{}^{\perp}I_{\parallel} \text{ anti-Stokes}} = \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4} \exp[hc\tilde{\nu}_M / kT]$$

Pour résumer :

Le phénomène de diffusion Raman peut être décrit comme une transition entre des niveaux d'énergie de vibration (de molécules ou de réseau cristallin) et des niveaux virtuels d'énergie, comme représenté sur la figure II.4. Ce processus à deux photons correspond respectivement à la diffusion Rayleigh, Stokes et anti-Stokes.

La population P d'un niveau d'énergie E_M donné dépend de la température selon la statistique de Bose -Einstein :

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad \text{II.31}$$

Où k_B représente la constante de Boltzmann ($k=1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température. Donc une transition vers un niveau de plus haute énergie (Stokes) a une probabilité plus élevée de se réaliser qu'une transition vers un niveau de plus basse énergie (anti-Stokes). L'intensité des raies Stokes sera donc plus grande que celle des raies anti-Stokes. Par ailleurs, si le phonon créé ou annihilé est acoustique, on parle de spectroscopie Brillouin, si celui-ci est optique ou dans le cas de systèmes moléculaires, alors on parle de spectroscopie Raman.

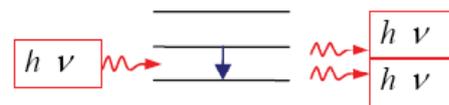


① Émission IR (pas de rayonnement incident)

- Si $\nu_0 = \nu$

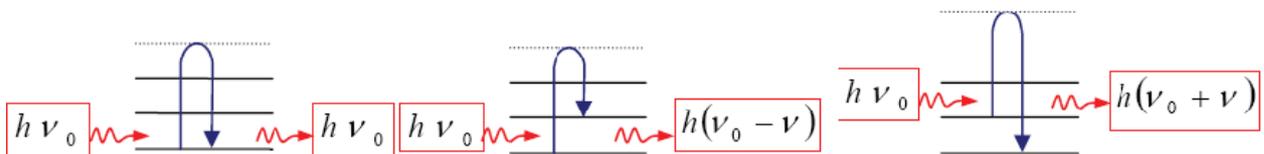


② Absorption IR



③ Emission stimulée

- Si $\nu_0 \gg \nu$



④ Diffusion Rayleigh

⑤ Diffusion Raman Stokes

⑥ Diffusion Raman anti-Stokes

Figure II.4 : interactions photon-matière

Il est possible de montrer que les intensités des raies Stokes et anti-Stokes sont proportionnelles à : $I_{\text{Anti-Stokes}} \propto n(\nu)$ II.32

Et $I_{\text{Stokes}} \propto 1 + n(\nu)$ II.33

On peut donc définir le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes par la relation suivante :

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_{\text{dAS}}}{\nu_{\text{dS}}} \right)^4 \frac{n(\nu)}{1 + n(\nu)} \quad \text{II.34}$$

où apparaît la loi de la diffusion :

$$I \propto (\nu)^4 \quad \text{II.35}$$

En introduisant l'expression de la densité de population (équation II.31), on obtient :

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 e^{-h\nu/k_B T} \quad \text{II.36}$$

Les rapports entre raies Stokes et anti-Stokes correspondant à un facteur de Boltzmann (à la correction de diffusion en λ^4 près). Mais il s'agit pas d'un rapport de population : les populations des niveaux sont gérées par la statistique de Bose-Einstein, les probabilités de transition Stokes et anti-Stokes sont différentes (liées aux valeurs propres différentes des opérateurs création et annihilation, dans la description quantique d'oscillation harmonique).

II.3.5 Mesure de polarisation

A cause du caractère tensoriel de la polarisabilité, le spectre Raman dépend de l'état de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée (Figure II.5). Pour les systèmes isotropes comme les verres ou les liquides, il est suffisant de considérer les cas où les vibrations lumineuses incidentes et diffusées sont parallèles ou perpendiculaires entre elles. La polarisation de la lumière est déterminée par celle du rayonnement laser incident qui est souvent à la verticale du montage expérimental. Une expérience en configuration de polarisation verticale-verticale VV permet d'obtenir les modes de vibration les plus symétriques associés aux éléments diagonaux du tenseur de polarisabilité. Une expérience en configuration de polarisation croisée, VH ou HV, sélectionne uniquement les modes de vibration les moins symétriques correspondant aux éléments non diagonaux du tenseur de polarisabilité.

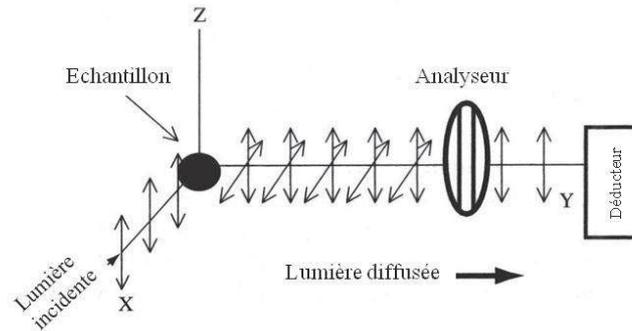


Figure II.5 : Arrangement de la polarisation de diffusion Raman. Les flèches indiquent le plan de la lumière diffusée. L'analyseur est placée pour une diffusion parallèle. Si on le tourne à 90° il permettra une diffusion perpendiculaire

II.3.6 Nature de polarisabilité

Références bibliographiques : [6]et [7]

La réponse d'une molécule à une excitation telle qu'un champ électrique est l'apparition d'un moment dipolaire. Ces deux valeurs (\vec{P} et \vec{E}) sont donc reliées par une relation tensorielle, $\vec{P} = [\alpha]\vec{E}$, qui deviendra scalaire si \vec{P} est parallèle à \vec{E} .

Pour tenir compte de l'angle de polarisation de la lumière polarisée, les composants de polarisabilité de la molécule sont habituellement marqués α_{ij} , avec i la direction du polarisabilité de la molécule, j la polarisation de la lumière incidente. La polarisabilité de la molécule est un tenseur telle que :

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad \text{II.37}$$

On peut exprimer la polarisabilité moyenne en termes de somme de deux quantités indépendantes, sont les diffusions parallèle au plan du rayonnement incident, et perpendiculaire au plan de polarisation. Il est possible de remonter au scalaire de dépolarisation ρ , rapport entre la diffusion parallèle et perpendiculaire[7].

Les parties isotropes et anisotropes du tenseur de polarisation sont représentées par les équations II.38 et II.39 :

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{II.38}$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad \text{II.39}$$

L'effet de polarisation parallèle (polarisation VV verticale-verticale) et perpendiculaire (VH polarisation verticale-horizontale) est décrit par les équations II.40 et II.41

$$\bar{\alpha}_{\parallel}^2 = \frac{1}{45}(45a^2 + 4\gamma^2) \quad \text{II.40}$$

$$\bar{\alpha}_{\perp}^2 = \frac{1}{15}\gamma^2 \quad \text{II.41}$$

$$\text{Alors } a^2 = \bar{\alpha}_{\parallel}^2 - \frac{4}{3}\bar{\alpha}_{\perp}^2 \text{ et } \gamma^2 = 15\bar{\alpha}_{\perp}^2 \quad \text{II.42}$$

En peut déduire aussi le rapport entre la diffusion parallèle et perpendiculaire :

$$\rho = \frac{\bar{\alpha}_{\perp}^2}{\bar{\alpha}_{\parallel}^2} = \frac{3\gamma^2}{45a^2 + 4\gamma^2} \quad \text{II.43}$$

L'importance de cette information devient claire seulement quand on considère les règles de sélection pour la diffusion Raman, puisque le rapport de dépolarisation varie selon la symétrie de la vibration.

La mesure de la diffusion parallèle et perpendiculaire utilisant l'analyseur, a pour but d'obtenir un rapport de dépolarisation qui fournit un contrôle des attributions des pics.

II.3.7 Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion Raman ont été effectuées au laboratoire CEMHTI en utilisant un spectromètre Jobin Yvon T64000 pour les basses fréquences comprises entre 450 et 18 000GHz (correspondant aux nombres d'ondes : 15-600cm⁻¹). Un spectromètre Renishaw Invia Reflex a été utilisé pour les hautes fréquences comprises entre 4500 et 60 000GHz (~150-2000cm⁻¹ en nombre d'ondes).

Du fait de la faible intensité des signaux Raman et de la faible variation des fréquences par rapport à la fréquence de l'excitatrice, la source doit être une source de lumière intense et monochromatique. Le laser s'impose donc comme une source idéale pour la spectroscopie

Raman. Les expériences Raman réalisées pour cette étude ont été obtenues en utilisant la raie de longueur d'onde 514,5 nm issue d'un laser Argon-Krypton ionisé.

i Basse fréquence

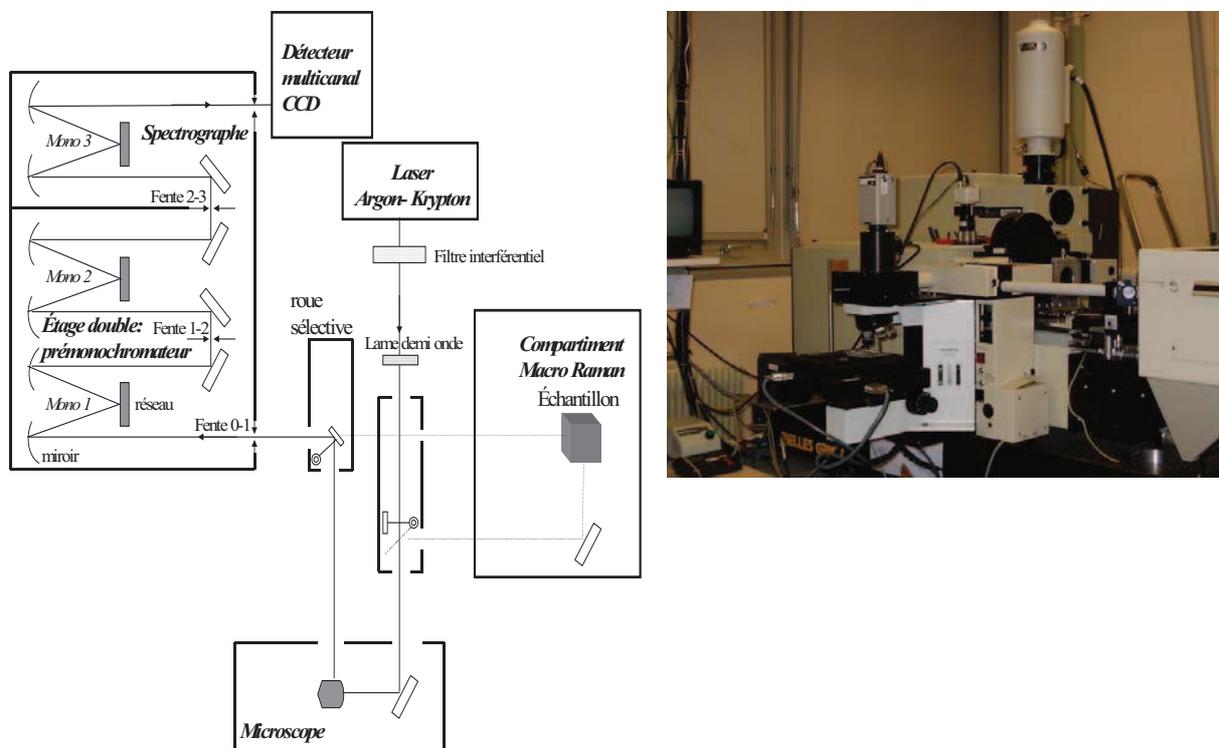


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental du spectromètre T 64000

La figure II.6 présente l'appareil Jobin Yvon T64000 ainsi qu'un schéma descriptif de ces différents étages dont voici quelques caractéristiques :

- Le prémonochromateur et le spectrographe : le double prémonochromateur joue un rôle de filtre passe-bande pour la réjection de la diffusion Rayleigh (montage triple soustractif). L'avantage de ce montage est d'obtenir des informations près de l'excitatrice, quelle qu'elle soit. Enfin, le spectrographe permet d'obtenir le spectre de diffusion Raman.
- Le détecteur : le détecteur est constitué d'une mosaïque de CCD (Charge Coupled Device) refroidie à 140 K.

Il existe deux configurations : le Micro-Raman (géométrie de diffusion à 180°) utilisant un microscope Olympus BX40 et le Macro-Raman (avec une géométrie de diffusion à 90° ou 180°).

Trois configurations d'acquisition des spectres Raman sont possibles.

- La première est la configuration ‘‘simple spectromètre’’ avec un réseau de 600 traits/mm. Elle permet l'obtention de spectres sur une large gamme spectrale (par exemple, de 200 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}). Dans cette configuration, un filtre Notch ou Edge permet d'éliminer la raie Rayleigh.
- La seconde est la configuration ‘‘triple soustractive’’ avec trois réseaux de 1800 traits/mm, et qui permet l'analyse des basses fréquences. La gamme spectrale ainsi sondée est d'environ 640 cm^{-1} .
- La troisième configuration, ‘‘triple additive’’, permet d'optimiser la résolution spectrale aux dépens de l'intensité et de la gamme spectrale. Cette configuration n'a pas été utilisée dans le cadre de cette thèse.

Pour réaliser des expériences en température, un four LINKAM TS 1500 peut remplacer la platine traditionnelle en sortie de microscope. Ce montage permet alors de travailler jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 °C. Cependant, le développement des expériences en Raman pulsé permet d'accéder à des températures plus élevées (jusqu'à plus de 2000°C) [8]. Dans cette étude, l'accès à des températures aussi importantes n'a pas été nécessaire.

Au cours de cette étude, les spectres ont été obtenus en macro Raman à 1800traits/mm afin d'obtenir une gamme spectrale de 15 cm^{-1} jusqu'à 650 cm^{-1} (mode triple soustractif).

ii Haute fréquence

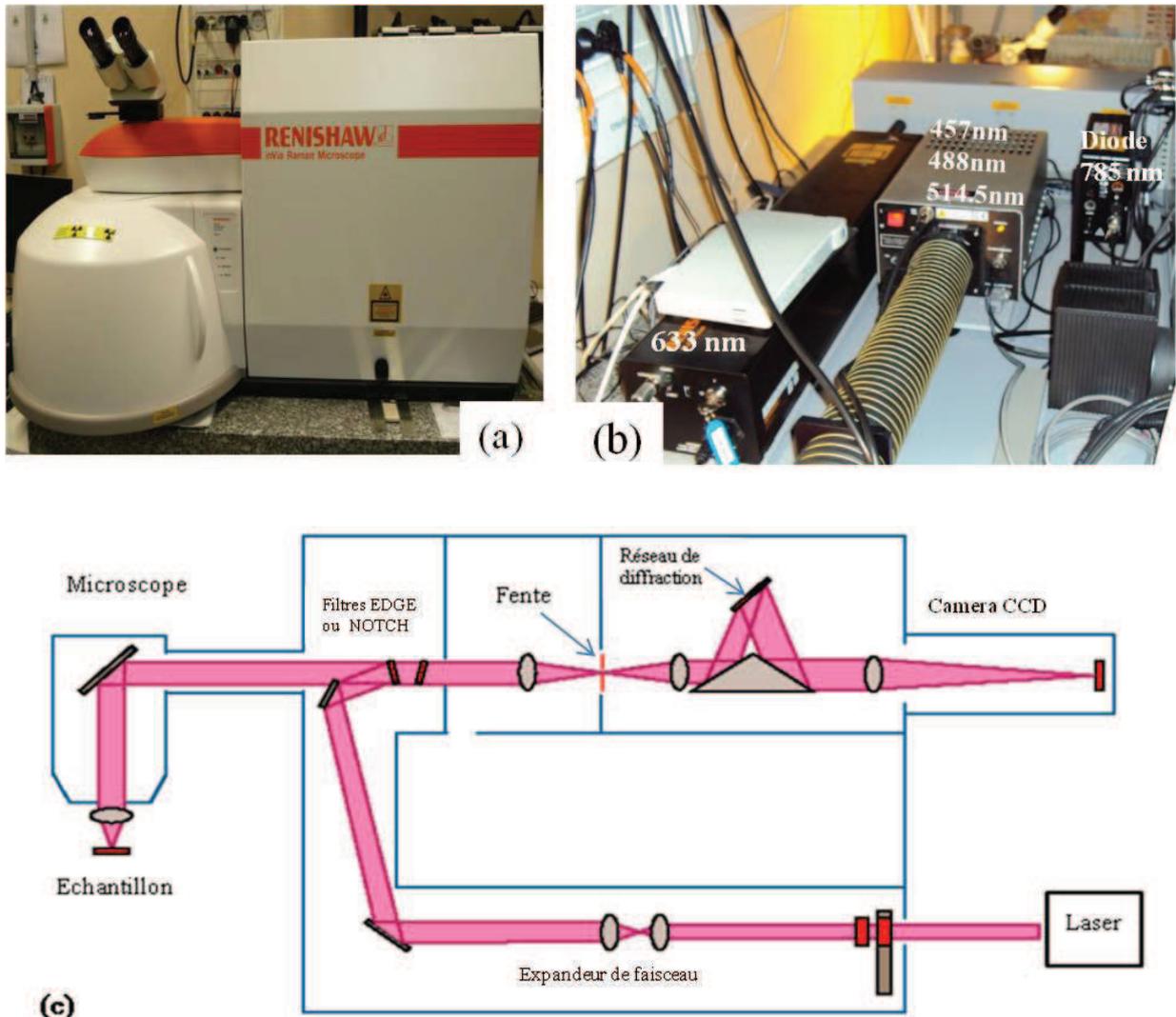


Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental du spectromètre Renishaw Invia (a) et (c) et la gamme des lasers (b)

La figure II.5 présente le spectromètre Raman Renishaw Invia (a). Cet instrument a été conçu pour recevoir toute une gamme de lasers (b) du spectre visible et proche infrarouge, voici quelques caractéristiques :

- Source laser : le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources lasers (b) dans le visible et le proche infra rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le type d'analyse utilisés :
 - Domaine du visible : 457nm (Ar+, violet), 488nm (Ar+, bleu), 514nm (Ar+, vert), 633nm (HeNe, rouge)

-Domaine du proche IR : 785nm (diode laser)

- Un filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice et une demi-onde pour tourner la polarisation si besoin.
- Microscope : un microscope Leica, focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié (de x5, x20, x50 et x100), puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur (polariseur + $\frac{1}{2}$ onde) permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.
- Filtre de réjection : le processus Raman étant peu intense, un filtre de type Edge (passe-bas) est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense, par conséquent la limite basse fréquence avec ce système de filtrage varie de 100 à 150 cm^{-1} (selon la longueur d'onde utilisée).
- Monochromateur : Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente, qui permet, de réaliser un filtrage spatial (type confocal). Un miroir dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600 traits/mm (visible ou infrarouge), 1200 traits/mm, 1800 traits/mm ou 2400 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Le choix du nombre de traits est fait en fonction de la longueur d'onde incidente et de la dispersion souhaitée. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.
- Détecteur : un CCD (Charge Coupled Device), détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé.

Ces diverses configurations optiques sont automatisées et le logiciel permet un contrôle du système simple pour l'utilisateur.

Au cours de cette étude, la meilleure configuration pour les verres a été obtenue avec la longueur d'onde 514.5 nm à 1800 traits/mm pour une gamme spectrale de 100 – 1300 cm^{-1} .

Les spectres obtenus sont ensuite déconvolués avec le logiciel FOCUS développé au laboratoire CEMHTI par Domingos de Sousa Meneses [9, 10]. Les fonctions utilisées pour reconstruire les spectres Raman sont corrigées individuellement avec le facteur de Bose-Einstein. On peut ainsi éliminer une luminescence de manière identique sur tous les spectres et le rapport signal/bruit reste constant sur tout le domaine spectral. Enfin, si besoin est, on peut traiter certains modes d'ordre 2 avec leur propre terme de Bose-Einstein. Ce mode de traitement est plus lourd que la classique "réduction" du spectre en divisant par le facteur de

Bose-Einstein, mais elle est préférable, en particulier pour l'utilisation des algorithmes de simulation automatisée.

II.4 La spectroscopie de diffusion Brillouin

II.4.1 Quelques rappels sur la théorie de la diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin est due à l'interaction de type Raman de la lumière avec les modes de vibration acoustiques de la matière. L'origine physique de la diffusion provient des variations temporelles et spatiales de la permittivité diélectrique du solide, reliées aux fluctuations locales de densité du milieu. Les verres peuvent être considérés comme résultant du figeage d'un liquide et, comme tels, doivent révéler des fluctuations locales de structure [11]. Ces fluctuations peuvent être classifiées selon leur dépendance temporelle et spatiale. Les quantités physiques ayant des fluctuations statiques (densité, composition chimique) sont à l'origine de la diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh). En revanche, la diffusion inélastique de la lumière ou diffusion Brillouin, provient des inhomogénéités temporelles de constante diélectrique provoqué par les phonons acoustiques [12].

A l'intérieur d'un élément de volume, entourant un point de la matière repéré par le vecteur position \vec{r} , une onde acoustique, de pulsation Ω_A et de vecteur d'onde \vec{q}_A , est caractérisée par une onde plane de déplacement \vec{u} :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r}) \quad \text{II.44}$$

Soit une onde lumineuse incidente de pulsation ω_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i , le champ électrique \vec{E} en \vec{r} est donné par :

$$\vec{P} = E_0 \cos(\Omega_A t - \vec{k}_i \vec{r} + \Phi) \quad \text{II.45}$$

La polarisation \vec{P} créée par le champ électrique \vec{E} du rayonnement incident en \vec{r} et à l'instant t s'écrit :

$$\vec{P} = [\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r})] \vec{E} \quad \text{II.46}$$

où $\langle \epsilon \rangle$ représente la valeur moyenne du tenseur de permittivité diélectrique et $\delta\epsilon \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r})$ exprime la modulation de la permittivité par les modes normaux de vibration des ondes acoustiques.

Ainsi, en combinant avec l'équation II.44 et II.45, \vec{P} devient :

$$\vec{P} = \langle \varepsilon \rangle \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \vec{r} + \phi) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta \varepsilon \cos[(\Omega_A + \omega_i)t - (\vec{q}_A + \vec{k}_i) \vec{r}] + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta \varepsilon \cos[(\Omega_A - \omega_i)t - (\vec{q}_A - \vec{k}_i) \vec{r} + \phi]$$

II.47

Au premier terme de la polarisation, relatif à l'onde lumineuse diffusée élastiquement, se superposent deux autres termes, beaucoup plus faibles, qui donnent naissance à deux ondes lumineuses diffusées de pulsation ω_d et de vecteur d'onde \vec{k}_d . Ces deux grandeurs vérifient les relations suivantes :

$$\omega_d = \omega_i \pm \Omega_A \text{ ("-" raie Stokes, "+" raie Anti - Stokes)} \quad \text{II.48}$$

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}_A \quad \text{II.49}$$

La première de ces relations traduit la conservation de l'énergie, la deuxième, la conservation de l'impulsion au cours de l'interaction photon-phonon. Pour une direction \vec{q}_a , dans un milieu homogène isotrope, trois ondes acoustiques sont observables : une longitudinale et deux transverses. Pour la lumière visible, la valeur de \vec{k}_i et \vec{k}_d est de l'ordre de 20000 cm^{-1} . Celle de \vec{q}_a dépend de la géométrie de diffusion selon l'équation suivante :

$$q_a = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta / 2) \quad \text{II.50}$$

Où λ_0 est la longueur d'onde de l'onde lumineuse incidente, n est l'indice de réfraction du matériau et θ l'angle de diffusion.

Les raies Brillouin correspondent à une propagation de phonons à la vitesse du son V . Dans le cas des milieux isotropes, elles sont déplacées de raie Rayleigh par une quantité Ω_A donnée par l'équation II.51

$$\Omega_A = (4\pi n V / \lambda_0) \sin(\theta / 2) \quad \text{II.51}$$

Dans le cas d'une géométrie de diffusion à 90° , la relation II.49 entre la vitesse du son et le déplacement des raies Brillouin Ω_B devient :

$$V = \frac{\Omega_B \lambda_0}{2\pi \sqrt{2n}} \quad \text{II.52}$$

Plusieurs processus provoquent un amortissement des phonons [13, 14]: diffusion des phonons par fluctuation d'entropie, couplage relaxationnel avec des mécanismes de diffusion, interactions anharmoniques entre phonons. Cet amortissement provoque un élargissement de la raie Brillouin. En tenant compte de l'amortissement, l'élongation \bar{u} associée à un phonon acoustique s'écrit :

$$\bar{u} = \bar{u}_0 e^{(-\alpha \bar{r})} \cos(\Omega_A t - \bar{q}_A \bar{r}) \quad \text{II.53}$$

Où α est l'atténuation acoustique que l'on peut relier à la largeur à mi-hauteur de la raie Brillouin par la relation :

$$\Gamma_B = \alpha V / 2\pi \quad \text{II.54}$$

Typiquement, les déplacements en fréquences sont de l'ordre de 10 à 50 GHz et la largeur Γ_B de l'ordre de 10 à 1000 MHz. Puisque la longueur d'onde du phonon est de l'ordre de 100 nm, le milieu peut être considéré comme continu et l'on peut établir des relations entre les vitesses des ondes acoustiques et les constantes élastiques d'un milieu via la théorie de l'élasticité dynamique.

II.4.2 Rappels d'élasticité dynamique

Références bibliographiques : [15, 16]

Les équations du mouvement d'un élément de volume du verre peuvent s'écrire sous la forme suivante:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad \text{II.55}$$

Où ρ est la masse volumique du verre, u_i les composantes du déplacement de l'élément de volume, T_{ij} les composantes du tenseur des contraintes et x_j les coordonnées de l'élément de volume se déplaçant.

La loi de Hooke s'écrit:

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \quad \text{II.56}$$

Où C_{ijkl} est un terme du tenseur des constantes élastiques. L'équation du mouvement devient alors :

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad \text{II.57}$$

En cherchant les solutions de type « onde plane sinusoïdale » et en introduisant la notion de tenseur de Christoffel :

$$\Gamma_{il} = C_{ijkl} n_j n_k \quad \text{II.58}$$

Où Γ_{il} est une composante du tenseur de rang 2 (dit tenseur de Christoffel) et le vecteur \vec{n} la direction de propagation de l'onde plane dans le matériau. La combinaison des équations II.53 et II.56 permet d'obtenir l'équation aux fréquences :

$$|\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}| = 0 \quad \text{II.59}$$

Les vitesses et les polarisations des ondes planes se propageant suivant une direction \vec{n} , dans un matériau de rigidité C_{ijkl} , s'obtiennent en cherchant les valeurs propres et les vecteurs propres du tenseur Γ_{il} . Dans les notations précédentes, les constantes élastiques sont les composantes d'un tenseur de rang 4 dans un espace de dimension 3. Le tenseur de Christoffel est de rang 2. Il est possible de simplifier les notations en introduisant pour les constantes élastiques une notation contractée à 2 indices, où les constantes élastiques sont sous forme d'un tableau 6X6. Les constantes élastiques C_{ijkl} ($i,j,k,l=1,2,3$) sont remplacées par $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha,\beta=1,2,3,4,5,6$) dont les correspondances sont données dans le tableau 1.

| | | | | | | |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|
| ij ou kl | 11 | 22 | 33 | 23 | 31 | 12 |
| α ou β | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

Tableau II.1: Tableau correspondance entre les indices $\alpha \beta$ et $ijkl$

Dans le cas d'un milieu isotrope, le tableau de la matrice des rigidités $C_{\alpha,\beta}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad \text{II.60}$$

$$\text{Avec} \quad C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad \text{II.61}$$

Les vitesses longitudinales V_L et transverses V_T des ondes acoustiques sont reliées aux déplacements des raies Brillouin longitudinales ν_L et transverses ν_T par l'équation II.50. Les constantes élastiques d'un milieu isotrope s'écrivent alors :

$$C_{11} = \rho V_L^2 = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} \nu_L \right)^2 \quad \text{II.62}$$

$$C_{44} = \rho V_T^2 = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} \nu_T \right)^2 \quad \text{II.63}$$

La figure II.6 présente le spectre de l'échantillon $(\text{SiO}_2)_{83}(\text{Cs}_2\text{O})_{17}$, à température ambiante. Elle montre les trois raies observables dans un échantillon vitreux: la raie Rayleigh, la raie Brillouin longitudinale et la raie Brillouin transverse. Les écarts en fréquence entre les raies Brillouin et la raie Rayleigh permettent d'obtenir les constantes élastiques C_{11} et C_{44} du matériau.

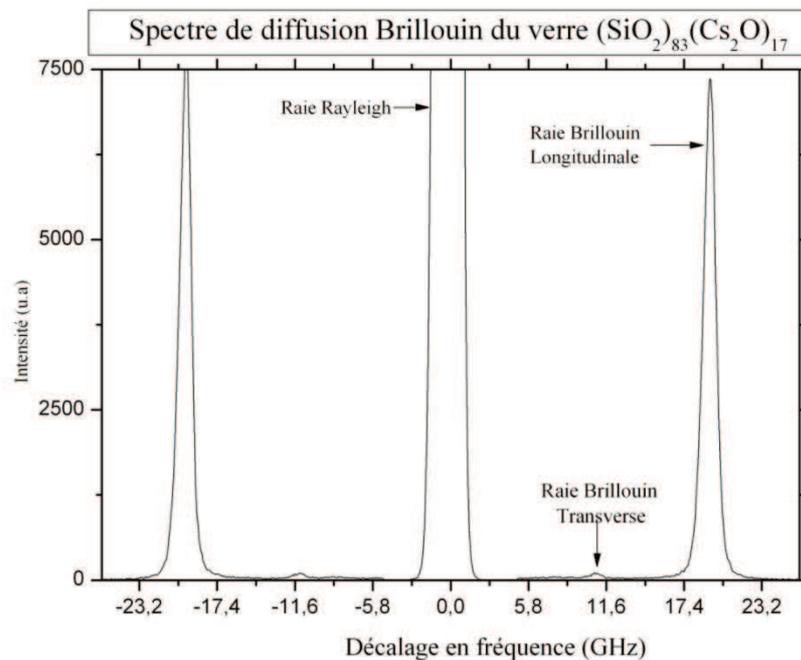


Figure II.8 : spectre de diffusion Brillouin du verre $(\text{SiO}_2)_{0.83}(\text{Cs}_2\text{O})_{0.17}$ à température ambiante

II.4.3 Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion Brillouin ont été effectuées sur un spectromètre Sandercock Tandem Fabry-Pérot (JRS Instruments), schématisé sur la figure II.9 dont le laboratoire s'est doté au cours de cette étude. Ce montage permet l'étude de la lumière diffusée à 90° ou 180° par des verres ou des cristaux [15].

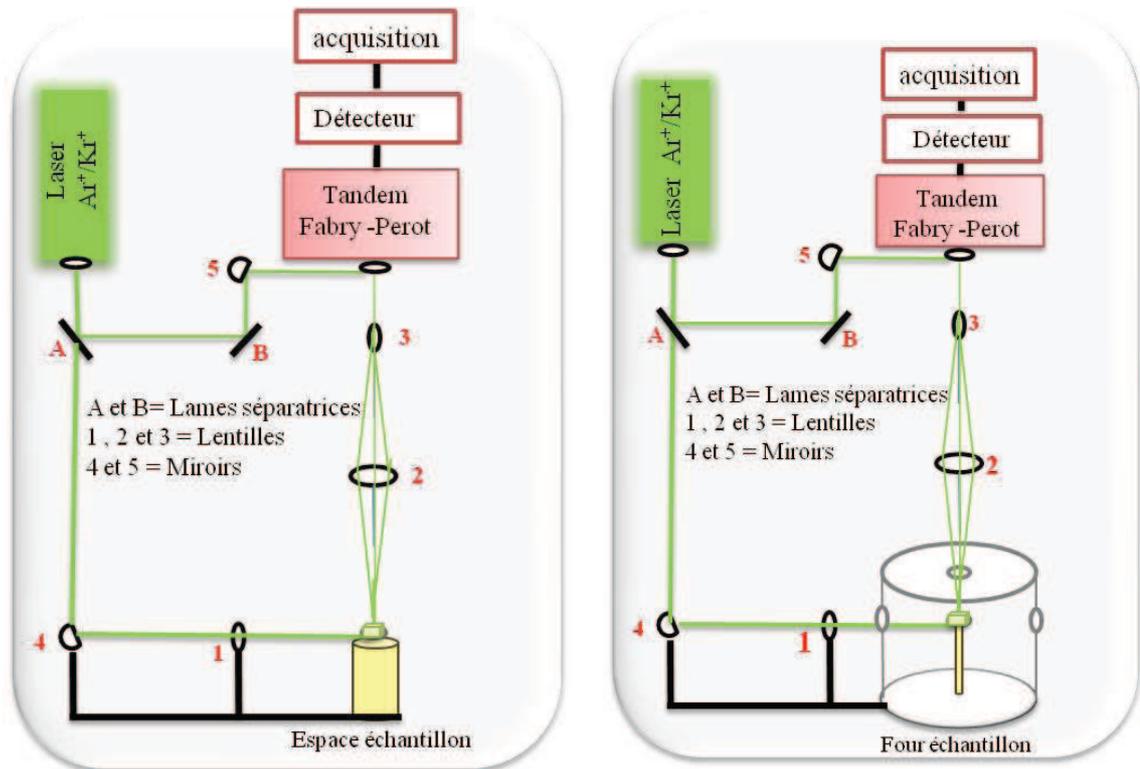


Figure II.9 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la diffusion Brillouin configuration 90° à température ambiante (à gauche) et avec le four (à droite).

Voici les caractéristiques principales du montage:

- La source : comme pour la diffusion Raman, la faible intensité des signaux Brillouin et la faible variation des fréquences par rapport à la fréquence excitatrice nécessitent une source de lumière intense et monochromatique. La raie à $514,5 \text{ nm}$ d'un laser Ar ionisé monomode longitudinal, qui est nécessaire vu les très faibles écarts entre raie Rayleigh et Brillouin, a été utilisée avec une puissance en sortie de 300 mW .
- Le système dispersif : Il est constitué d'un tandem Fabry-Pérot (qui sera détaillé dans le paragraphe suivant) à 3 passages doté d'un contraste effectif de 10^{11} , il permet de mettre

en évidence les plus petits écarts en fréquence. Il se trouve dans une enceinte, afin de faire varier la différence de marche du Fabry-Pérot.

- Le détecteur : il s'agit d'un photomultiplicateur qui transforme le signal lumineux en un signal électrique.

Un four construit au laboratoire CEMHTI a été monté pour réaliser des expériences en température, ce montage permet alors de travailler vers 1000 °C. Au cours de notre étude les températures d'intérêt pour nos verres étaient de l'ordre de 1000°C au maximum.

II.4.4 Interféromètre Fabry-Pérot

C'est le type de l'interféromètre à ondes multiples (Figure II.10), où la séparation des faisceaux est obtenue par division d'amplitude. Considérons en effet deux surfaces partiellement réfléchissantes parallèles (Figure II.11). Soient R et T les coefficients de réflexion et de transmission en intensité, respectivement. Les intensités des divers faisceaux transmis ont pour expressions I_0T^2 , $I_0T^2R^2$, $I_0T^2R^4$,...

Il est facile de voir, à partir des expressions précédentes, que les intensités des divers faisceaux ne sont comparables que si le coefficient de réflexion R est voisin de l'unité. Si ce n'est pas le cas, les amplitudes des ondes qui interfèrent sont fortement différentes, et les franges sont trop peu contrastées pour être utilisables.

Les couches métalliques ont un coefficient de réflexion sensiblement indépendant de la longueur d'onde et de l'incidence, mais leur absorption est assez forte (de l'ordre de 40 à 50 %). Inversement, les miroirs diélectriques sont peu absorbants, mais leur efficacité varie rapidement avec la longueur d'onde et avec l'inclinaison des rayons lumineux.

L'interféromètre de Fabry-Pérot est constitué de deux lames de verre, ou de silice, encadrant une lame d'air (Figure II.11). Les faces en regard sont recouvertes d'un revêtement métallique ou diélectrique à couches alternées, de façon à accroître leur pouvoir réflecteur.

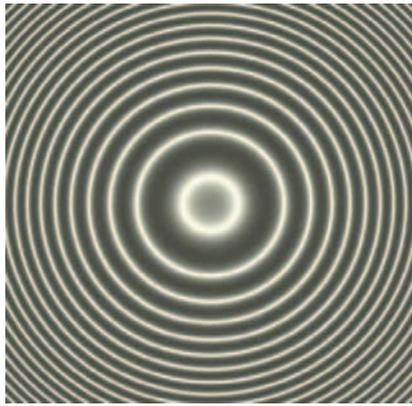
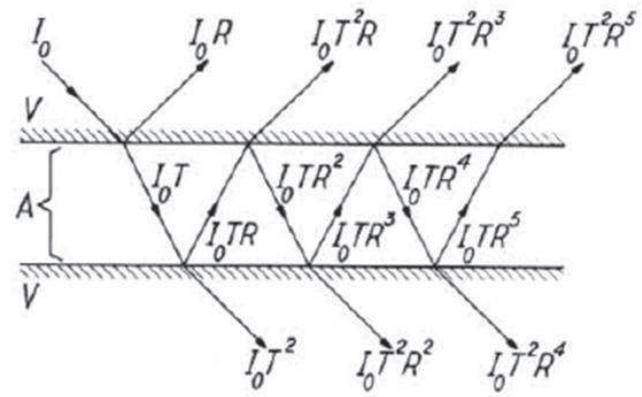


Figure II.10 : Interférences à ondes multiples. Franges d'égale inclinaison (anneaux de Fabry-Pérot).



A: lame d'air V: lames de verres

Figure II.11 : Principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot. Intensités des rayons réfléchis et transmis

Les lames de verre elles-mêmes sont légèrement prismatiques, avec un angle de l'ordre de 1° , de façon à éliminer du champ de vision les anneaux formés par réflexion à l'intérieur de chaque lame. Dans la plupart des cas, l'écartement des lames est maintenu constant grâce à des cales en acier, ou mieux en invar. Le parallélisme est réglé en écrasant légèrement ces cales par l'intermédiaire de ressorts. Quelquefois, une des lames reste fixe et l'autre mobile ; un ensemble mécanique de haute précision permet de maintenir le parallélisme au cours du déplacement, avec une erreur qui ne dépasse pas la seconde d'arc.

i Intervalle spectral libre

En principe, les seules franges observées avec un interféromètre de Fabry-Pérot sont des franges d'égale inclinaison. Si e est la distance des miroirs et n l'indice de l'air compris entre eux, la différence de marche introduite entre deux rayons consécutifs est :

$$\Delta = 2ne \cos r$$

Il y a un anneau brillant (interférence constructive) pour toutes les radiations telles que :

$$2ne \cos r = k \lambda$$

avec k ordre d'interférence (il est toujours très élevé, de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de milliers). Deux radiations telles que l'ordre d'interférence soit k pour l'une et $k + 1$ pour l'autre ne seront pas séparées. C'est un recouvrement d'ordres, que l'on observe aussi avec un réseau. Elles sont distantes de $\delta\lambda$, avec :

$$\delta\lambda = \lambda^2 / 2ne$$

Cette valeur est l'intervalle spectral libre de l'interféromètre. Il est très réduit et, pratiquement, la lumière incidente doit toujours être filtrée par un monochromateur avant d'être analysée par l'interféromètre.

ii Influence de la planéité des lames

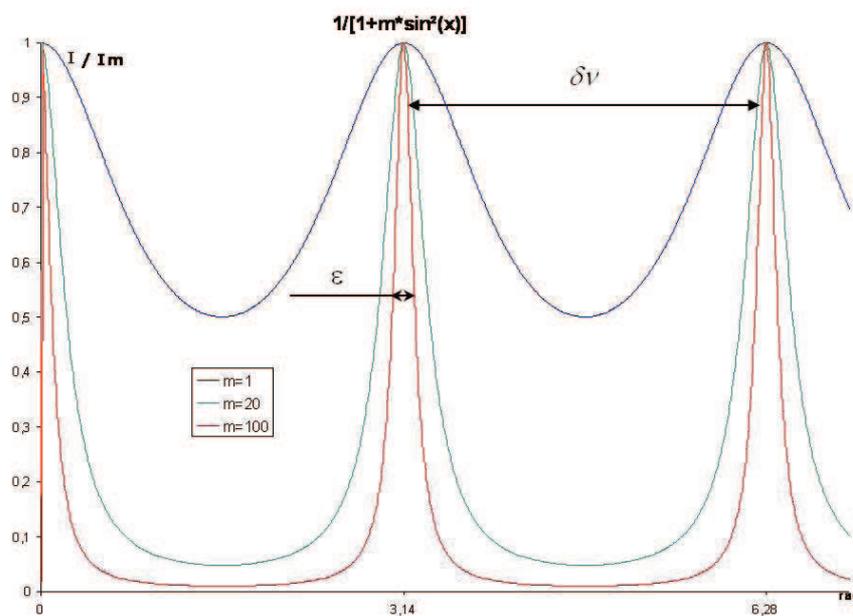
La planéité des lames influe sur la finesse (F) et le contraste (C) des anneaux. La différence de phase associée à l'épaisseur e est $\varphi = 4\pi e/\lambda$ sous incidence normale. À toute variation δe de l'épaisseur correspond donc une variation de phase $\delta\varphi$:

$$\delta\varphi = 4\pi\delta e/\lambda$$

Nous pouvons calculer un ordre de grandeur de la variation d'épaisseur maximale δe en admettant que $\delta\varphi$ correspond à la largeur à mi-hauteur d'un des maximums de lumière. En tenant compte du fait que les intensités des faisceaux transmis par la lame d'air sont en progression géométrique (Figure II.11), la répartition d'intensité lumineuse autour d'un tel maximum est:

$$I = \frac{a^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad \text{ou} \quad I = \frac{I_M}{1 + m \sin^2 \pi p}$$

Avec $I_M = \frac{I_0}{(1-R)^2}$ et $m = \frac{4R}{(1-R)^2}$



Pour pouvoir mieux séparer les différents anneaux, il est intéressant qu'ils soient les plus fins possibles. On peut montrer que cela est équivalent à affiner les pics de la courbe ci-dessus, c'est-à-dire à réduire ε par rapport à $\delta\nu$. Ainsi, un interféromètre de bonne qualité présentera un ε beaucoup plus faible que $\delta\nu$.

Pour simplifier, on utilise la grandeur suivante, appelée finesse :

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad \text{ou} \quad F = \frac{\delta\nu}{\varepsilon}$$

| | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| R(%) | 10 | 20 | 50 | 90 | 95 | 99 | 99.9 |
| F | 1,1038 | 1,7562 | 4,4429 | 29,804 | 61,241 | 312,58 | 3140 |

Et donc, plus la finesse est importante, plus les anneaux sont fins. Afin d'augmenter cette finesse, il est possible de rendre les surfaces formant la cavité très réfléchissantes.

L'intervalle spectral libre (FSR) est l'écart entre deux maxima

| | | | | | | | | |
|-----------|-----|----|----|----|-----|-----|------|------|
| FSR (GHz) | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 |
| e (mm) | 150 | 75 | 30 | 15 | 7.5 | 3.0 | 1.50 | 0.75 |

$$FSR = \frac{c}{2e} \quad \text{avec } C \text{ le contraste et } e \text{ l'épaisseur.}$$

Le contraste C :

$$C_6 = \frac{I_6^{\text{Max}}}{I_6^{\text{Min}}} = \frac{[1+R]^6}{[1-R]^6} \quad \text{avec } I_6 = I_0 \left[\frac{1}{(1-R)^2} \frac{1}{1+m \sin^2 \pi p} \right]^6$$

Le contraste vaut :

- Pour $R = 0,78$ on obtient $C_6 = 10^{11}$
- Pour $R = 0,95$ on obtient $C_6 = 1,26 \cdot 10^{19}$

L'interféromètre Fabry-Pérot est doté d'un contraste effectif de 10^{11} et d'une finesse de 61.2 avec $R=95\%$.

II.5 Synthèse des verres binaires silicatés d'alcalins lourds $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$

II.5.1 Introduction

La synthèse des verres binaires silicatés d'alcalins de composition $(\text{R}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$ avec $\text{R} = \text{Cs}$ ou Rb nécessite deux étapes successives.

La première étape consiste à former un mélange homogène des carbonates entrant dans la composition par voie solide. Ce mélange de poudres s'effectue sous boîte à gants car les composés sont fortement hygroscopiques.

La seconde étape est la fusion du mélange puis son refroidissement. En effet, comme cela a été montré au Chapitre I (Généralités sur l'étude des verres binaires d'alcalins), la vitesse de refroidissement du liquide va permettre l'obtention d'un verre ou d'un cristal.

L'enjeu de ce travail était de confronter les apports des spectroscopies de diffusion Raman et Brillouin, ce qui nous a mener à respecter quelques conditions expérimentales :

- les matériaux étudiés doivent répondre aux critères de transparence et d'hygroscopie.
- obtention de deux faces perpendiculaires pour la diffusion à 90° .
- obtention de deux faces parallèles pour la diffusion à 180°
- polis miroir pour l'acquisition des spectres (face d'entrée et de sortie de la lumière).
- grande quantité de verre pour les études de diffusion Brillouin : deux verres par composition, l'un recuit et l'autre non recuit.

II.5.2 Synthèse des échantillons pour les études Raman

Les verres binaires silicatés de rubidium et césium ont été synthétisés sous forme de poudre, à partir des carbonates d'alcalin R_2CO_3 , de pureté 99.9% avec $\text{R} = \text{Cs}$ ou Rb , et de la silice de pureté 99.99%, dans une boîte à gants.

La poudre récoltée (15 grammes), placée dans un creuset de fusion en platine rhodié à 10%, est fondue à une température autour de 1600°C dans un four traditionnel à effet Joule permet la sortie du creuset. Un refroidissement rapide obtenu par une trempe à l'air, sur une plaque métallique, permet l'obtention du verre. Un recuit à 520°C est ensuite réalisé (en dessous de la température de transition vitreuse T_g) afin de relaxer les contraintes internes des verres. Le verre obtenu est ensuite coupé et poli à l'état miroir avant l'acquisition des

spectres. La température de traitement thermique effectué ainsi que les compositions réalisées sont résumées dans le Tableau II-2.

| Composition % molaire de R ₂ O avec R= Cs ou Rb | Température d'élaboration | Température de recuit |
|--|---------------------------|---|
| 5%, 7.5% et 10% | 1650°C pendant 4heures | 520°C pendant 2H refroidissement 48H |
| 13%, 15% ; 17%, 20%, 22%, 25%, 30% et 36% | 1600°C pendant 4heures | |

Tableau II.2 : Traitement thermique des verres dans le four traditionnel

Les températures de fusion ont été déterminées grâce aux diagrammes de phases de Cs₂O-SiO₂ et de Rb₂O-SiO₂ (Figures II.12 et II.13).

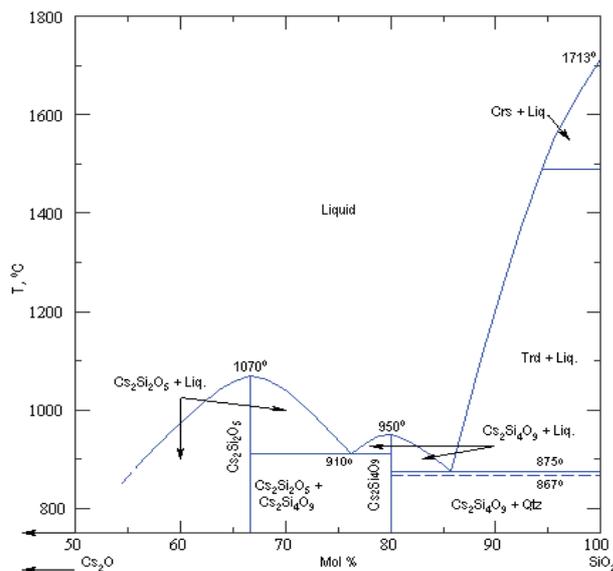


Figure II.12 : Diagramme de phase Cs₂O-SiO₂

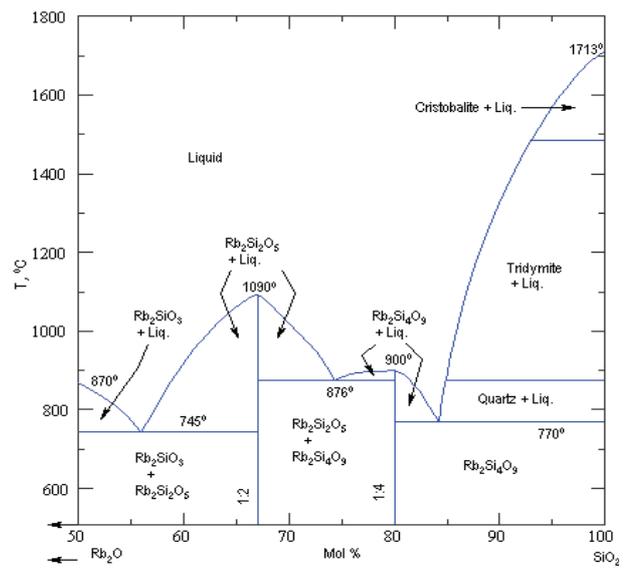


Figure II.13 : Diagramme de phase Rb₂O-SiO₂

De plus, des expériences de calorimétrie différentielle par balayage DSC (voir annexe) ont été réalisées pour les différentes compositions du verre n'ont pas donné des informations thermiques sur la transition vitreuse, cette difficulté à caractériser les T_g par DSC est probablement à rapprocher de la notion de ces verres, proches de la silice, "forts" au sens de la classification fort-fragile (*cf* Angell, voir l'annexe). Les températures de transition vitreuse ont été déterminées à partir des expériences de diffusion Brillouin de la lumière à haute

température, il s'agit de rupture de pente sur les courbes des fréquences en fonction de la température. (Voir paragraphe IV.3.2.2).

Des analyses en microscopie à balayage électronique (mode EDX discrimination des photons X par leurs énergies) ont également été faites pour contrôler la composition de chaque échantillon.

II.5.3 Synthèse des échantillons pour les études de diffusion Brillouin

Les verres pour la synthèse de diffusion Brillouin ont été élaborés en grande quantité, sous format de gros lingots, au laboratoire CEMHTI (~150 grammes par composition). Ils ont été préparés sous boîte à gant à partir de silice (sous forme de sable), de carbonates d'alcalin R_2CO_3 , avec $R = Cs$ ou Rb (pureté 99.9%) et de sulfates d'alcalin (~0.1% molaire de la quantité silice+carbonate d'alcalin), les sulfates sont ajoutés afin d'homogénéiser au maximum une grande quantité de verre. Ce processus "d'affinage" contribue à une élimination plus rapide des carbonates, et donc à celle des bulles au sein du verre, mais le sulfate est gênant pour les mesures de diffusion Raman car on observe une signature spectrale vers 966 cm^{-1} (Figure II.14), mode symétrique de SO_4^{2-} , superposé à celui des entités de vibration Q^2 du tétraèdre SiO_4 .

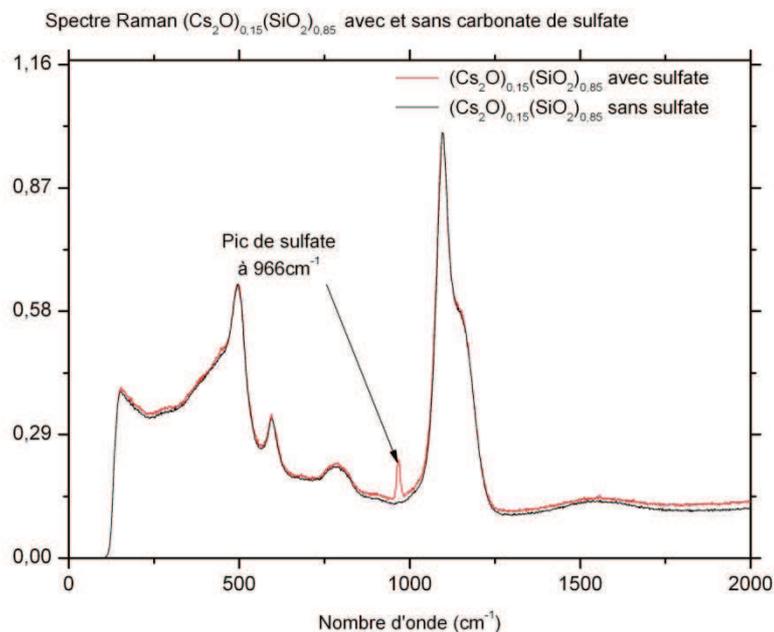


Figure II.14 : Effet de l'ajout du sulfate sur les spectres Raman

Le mélange de poudres est ensuite placé dans un mélangeur pendant quelques heures. Après cette étape, on met le mélange dans le four basculant à effet Joule (Figure II.15) qui contient un grand creuset en platine pouvant atteindre 1650°C. Le verre fondu est coulé sur une plaque, de dimension 10cm x 3cm, en acier divisée en deux parties. On obtient ainsi deux verres de même composition :

- L'un est recuit pendant deux heures à 520°C et refroidi dans le four jusqu'à température ambiante pendant 48 heures. Le recuit permet de relâcher les contraintes à l'intérieur du verre et évite ainsi qu'il se casse ensuite.
- L'autre, non recuit, seulement trempé à l'air. Mais dans le cas de certaines compositions (à partir de 15% molaire d'oxyde d'alcalin) le verre éclate avant toutes manipulations.

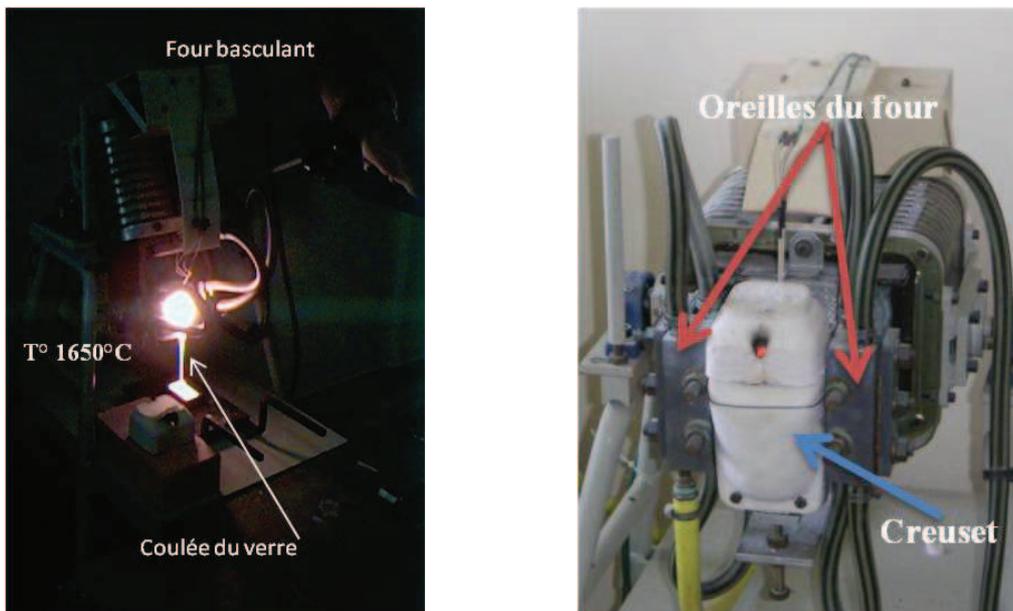


Figure II.15 : Four basculant à effet Joule (le courant arrive par les oreilles du four) contient un grand creuset en platine pouvant atteindre 1650°C

Tables des Figures et Equations - Chapitre II : Techniques expérimentales

Figures :

| | |
|--|--------|
| Figure II.1 : Interaction rayonnement - matière dans le cas d'un échantillon transparent.. | - 46 - |
| Figure II.2 : Modes de vibration de l'unité tétraédrique SiO ₄ . | - 46 - |
| Figure II.3 : Directions de polarisation de la lumière d'une molécule fixée dans l'espace. L'onde incidente se propage suivant Z, l'onde diffuse dans le plan XOZ marqué en rouge, θ fixe la direction dans l'onde diffusée. VV est la configuration de polarisation suivante : polarisation incidente perpendiculaire au plan de diffusion (E_y) et polarisation diffusée perpendiculaire au plan de diffusion(P_y). | - 49 - |
| Figure II.4 : interactions photon-matière..... | - 54 - |
| Figure II.5 : Arrangement de la polarisation de diffusion Raman. Les flèches indiquent le plan de la lumière diffusée. L'analyseur est placée pour une diffusion parallèle. Si on le tourne à 90° il permettra une diffusion perpendiculaire..... | - 56 - |
| Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental du spectromètre T 64000 | - 58 - |
| Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental du spectromètre Renishaw Invia (a) et (c) et la gamme des lasers (b)..... | - 60 - |
| Figure II.8 : spectre de diffusion Brillouin du verre (SiO ₂) _{0.83} (Cs ₂ O) _{0.17} à température ambiante | - 66 - |
| Figure II.9 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la diffusion Brillouin configuration 90° à température ambiante (à gauche) et avec le four (à droite)..... | - 67 - |
| Figure II.10 : Interférences à ondes multiples. Franges d'égale inclinaison (anneaux de Fabry-Pérot)..... | - 69 - |
| Figure II.11 : Principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot. Intensités des rayons réfléchis et transmis..... | - 69 - |
| Figure II.12 : Diagramme de phase Cs ₂ O-SiO ₂ | - 73 - |
| Figure II.13 : Diagramme de phase Rb ₂ O-SiO ₂ | - 73 - |
| Figure II.14 : Effet de l'ajout du sulfate sur les spectres Raman | - 74 - |
| Figure II.15 : Four basculant à effet Joule (le courant arrive par les oreilles du four) contient un grand creuset en platine pouvant atteindre 1650°C..... | - 75 - |

Equations :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{II.1} \dots\dots\dots - 47 -$$

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad \text{II.2} \dots\dots\dots - 47 -$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2} Q^2 + \dots\dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n\alpha}{\partial Q^n} Q^n \quad \text{II.3} \dots\dots\dots - 47 -$$

$$\vec{Q} = \vec{Q}_0 \cos(\nu_M t) \quad \text{II.4} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(\nu_M t) + \dots\dots \quad \text{II.5} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \alpha_1 \cos(\nu_M t) + \dots\dots \quad \text{II.6} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\nu_0 t) + \alpha_1 E_0 \cos(\nu_0 t) \cos(\nu_M t) \quad \text{II.7} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos[(\nu_0 - \nu_M)t] + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos[(\nu_0 + \nu_M)t] \quad \text{II.8} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$P = P(t, \nu_0) + P(t, \nu_0 - \nu_M) + P(t, \nu_0 + \nu_M) \quad \text{II.9} \dots\dots\dots - 48 -$$

$$P_{y_0} = \alpha'_{yy} E_{y_0} Q_0$$

$$P_{z_0} = \alpha'_{zy} E_{y_0} Q_0 \quad \text{II.10} \dots\dots\dots - 49 -$$

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \tilde{\nu}^4 P_0^2 \sin^2 \theta}{2\varepsilon_0} \quad \text{II.11} \dots\dots\dots - 50 -$$

$${}^\perp I_{\perp}(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 (\alpha'_{yy})^2 Q_0^2 \mathfrak{I} \quad \text{II.12} \dots\dots\dots - 50 -$$

$${}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 (\alpha'_{zy})^2 Q_0^2 \mathfrak{I} \quad \text{II.13} \dots\dots\dots - 50 -$$

$${}^\perp I_{\perp}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \overline{(\alpha'_{yy})^2} Q_0^2 \mathfrak{I} \quad \text{II.14} \dots\dots\dots - 50 -$$

$$\text{Et } {}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \overline{(\alpha'_{zy})^2} Q_0^2 \mathfrak{I} \quad \text{II.15} \dots\dots\dots - 50 -$$

$${}^\perp I_{\perp}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{45(a')^2 + 4(\gamma')^2}{45} \right\} Q_0^2 \mathfrak{I} \quad \text{II.16} \dots\dots\dots - 50 -$$

$${}^\perp I_{\parallel}(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{4(\gamma')^2}{45} \right\} Q_0^2 \mathfrak{I}$$

$$\rho_{\perp}(\pi/2) = \frac{3(\gamma')^2}{45(a')^2 + 4(\gamma')^2} \quad \text{II.17} \dots\dots\dots - 51 -$$

$$P_0^{(1)} = \alpha E_0 \quad \text{II.18} \dots\dots\dots - 51 -$$

$$[P_0^{(1)}] = \langle \psi_f / \alpha / \psi_i \rangle E_0 \quad \text{II.19} \dots\dots\dots - 51 -$$

$$[P_0^{(1)}] = [\alpha_{xx}]_{fi} E_{x_0} + [\alpha_{xy}]_{fi} E_{y_0} + [\alpha_{xz}]_{fi} E_{z_0} \quad \text{II.20} \dots\dots\dots - 51 -$$

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_f v_i} = \langle \Phi_{v_f} / \alpha_{x'y'} / \Phi_{v_i} \rangle \quad \text{II.21} \dots\dots\dots - 51 -$$

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N_{v_i} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{45[a]_{v_f v_i}^2 + 4[\gamma]_{v_f v_i}^2}{45} \right\} \mathfrak{S} \quad \text{II.22} \dots\dots\dots - 52 -$$

$${}^\perp I_\parallel(\pi/2) = k_{\tilde{\nu}} N_{v_i} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 \left\{ \frac{4[\gamma]_{v_f v_i}^2}{45} \right\} \mathfrak{S}$$

$$\rho_\perp(\pi/2) = \frac{3[\gamma]_{v_f v_i}^2}{45[a]_{v_f v_i}^2 + 4[\gamma]_{v_f v_i}^2} \quad \text{II.23} \dots\dots\dots - 52 -$$

$$[\alpha_{x'y'}]_{v_f v_i} = (\alpha_{x'y'}) \cdot \langle \Phi_{v_f} / \Phi_{v_i} \rangle + \frac{\partial \alpha_{x'y'}}{\partial Q} \alpha_{x'y'} \langle \Phi_{v_f} / Q / \Phi_{v_i} \rangle + \dots \quad \text{II.24} \dots\dots\dots - 52 -$$

$$\langle \Phi_{v_f} / \Phi_{v_i} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_i \neq v_f \\ 1 & \text{si } v_i = v_f \end{cases} \quad \text{II.25} \dots\dots\dots - 52 -$$

$$\langle \Phi_{v_f} / Q / \Phi_{v_i} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } v_i = v_f \\ (v_i + 1)^{1/2} b & \text{si } v_f = v_i + 1 \\ (v_i)^{1/2} b & \text{si } v_f = v_i - 1 \end{cases} \quad \text{II.26} \dots\dots\dots - 52 -$$

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 h \{45(a')^2 + 4(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [1 - \exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT]] 45} \quad \text{II.27} \dots\dots\dots - 53 -$$

$${}^\perp I_\parallel(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4 h \{(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [1 - \exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT]] 5}$$

$${}^\perp I_\perp(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4 h \{45(a')^2 + 4(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [\exp[hc\tilde{\nu}_M / kT] - 1] 45} \quad \text{II.28} \dots\dots\dots - 53 -$$

$${}^\perp I_\parallel(\pi/2) = \frac{k_{\tilde{\nu}} N (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4 h \{(\gamma')^2\} \mathfrak{S}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_M [\exp[-hc\tilde{\nu}_M / kT] - 1] 5} \quad \text{II.29} \dots\dots\dots - 53 -$$

$$\text{Alors } \frac{{}^\perp I_\perp \text{ Stokes}}{{}^\perp I_\perp \text{ anti-Stokes}} = \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4} \exp[hc\tilde{\nu}_M / kT] \quad \text{II.30} \dots\dots\dots - 53 -$$

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad \text{II.31} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$I_{\text{Anti-Stokes}} \propto n(\nu) \quad \text{II.32} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$I_{\text{Stokes}} \propto 1 + n(\nu) \quad \text{II.33} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_{\text{dAS}}}{\nu_{\text{dS}}} \right)^4 \frac{n(\nu)}{1 + n(\nu)} \quad \text{II.34} \dots\dots\dots - 54 -$$

$$I \propto (\nu)^4 \quad \text{II.35} \dots\dots\dots - 55 -$$

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 e^{-h\nu/k_B T} \quad \text{II.36} \dots\dots\dots - 55 -$$

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad \text{II.37} \dots\dots\dots - 56 -$$

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{II.38} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad \text{II.39} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\bar{\alpha}_{\parallel}^2 = \frac{1}{45}(45a^2 + 4\gamma^2) \quad \text{II.40} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\bar{\alpha}_{\perp}^2 = \frac{1}{15}\gamma^2 \quad \text{II.41} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\text{Alors } a^2 = \bar{\alpha}_{\parallel}^2 - \frac{4}{3}\bar{\alpha}_{\perp}^2 \text{ et } \gamma^2 = 15\bar{\alpha}_{\perp}^2 \quad \text{II.42} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\rho = \frac{\bar{\alpha}_{\perp}^2}{\bar{\alpha}_{\parallel}^2} = \frac{3\gamma^2}{45a^2 + 4\gamma^2} \quad \text{II.43} \dots\dots\dots - 57 -$$

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r}) \quad \text{II.44} \dots\dots\dots - 62 -$$

$$\vec{P} = E_0 \cos(\Omega_A t - \vec{k}_i \vec{r} + \Phi) \quad \text{II.45} \dots\dots\dots - 62 -$$

$$\vec{P} = [\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r})] \vec{E} \quad \text{II.46} \dots\dots\dots - 62 -$$

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \langle \epsilon \rangle \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \vec{r} + \phi) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta\epsilon \cos[(\Omega_A + \omega_i)t - (\vec{q}_A + \vec{k}_i)\vec{r}] \\ & + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta\epsilon \cos[(\Omega_A - \omega_i)t - (\vec{q}_A - \vec{k}_i)\vec{r} + \phi] \end{aligned} \quad \text{II.47} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$\omega_d = \omega_i \pm \Omega_A \text{ ("-" raie Stokes, "+" raie Anti - Stokes)} \quad \text{II.48} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}_A \quad \text{II.49} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$q_a = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad \text{II.50} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$\Omega_A = (4\pi n V / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad \text{II.51} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$V = \frac{\Omega_B \lambda_0}{2\pi \sqrt{2n}} \quad \text{II.52} \dots\dots\dots - 63 -$$

$$\vec{u} = \vec{u}_0 e^{(-\alpha \vec{r})} \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \vec{r}) \quad \text{II.53} \dots\dots\dots - 64 -$$

$$\Gamma_B = \alpha V / 2\pi \quad \text{II.54} \dots\dots\dots - 64 -$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad \text{II.55} \dots\dots\dots - 64 -$$

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \quad \text{II.56} \dots\dots\dots - 64 -$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad \text{II.57} \dots\dots\dots - 65 -$$

$$\Gamma_{il} = C_{ijkl} \ln_j n_k \quad \text{II.58} \dots\dots\dots - 65 -$$

$$|\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}| = 0 \quad \text{II.59} \dots\dots\dots - 65 -$$

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad \text{II.60} \dots\dots\dots - 65 -$$

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad \text{II.61} \dots\dots\dots - 66 -$$

$$C_{11} = \rho V_L^2 = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_L \right)^2 \quad \text{II.62} \dots\dots\dots - 66 -$$

$$C_{44} = \rho V_T^2 = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_T \right)^2 \quad \text{II.63} \dots\dots\dots - 66 -$$

Bibliographie

- [1] « *Cours de Spectrométries Infrarouge et Raman* », ed. S.d.f. permanente.(1985), CNRS, laboratoire de spectroscopie Infrarouge Université de Bordeaux I
- [2] G.Lucazeau, « *Spectroscopie Raman en chimie et Physique des matériaux* ».(1998.), Ecole thématique CNRS-Autrans.
- [3] B.Shrader, « *Infrared et Raman Spectroscopy, methods and applications* », ed. VCH.(1995), Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- [4] B. Shrader, « *Infrared et Raman Spectroscopy, methods and applications* », ed. VCH.(1995), Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- [5] D.A.Long, "*The Raman effect*", ed. J. Wiley and Sons.(2002).
- [6] S. Ewen et G. Dent, "*Modern Raman spectroscopy A partical approach*", ed. J. Willey and Sons.(2005).
- [7] G. Guimbretiere, A. Bouchet, V. Rodriguez, M. Couzi, D. Talaga, T. Buffeteau et L. Canioni, *Structural and Dynamical Insights from Vibrational Multipolar Analyses of Isotropic Media: Application to Molecular Liquid CCl4 and Silica Glass SiO2*, J. Phys. Chem. C, **112** (2008), 17906-17915.
- [8] P. Simon, B. Moulin, E. Buixaderas, N. Raimboux, E. Herault, B. Chazallon, N. Magneron, H. Cattey, J. Oswald et D. Hocrelle, *High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection*, J. Raman Spec., **34** (2003), 497-504.
- [9] D. De Sousa Meneses, *Site Web de FOCUS* : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>.
- [10] D.D.S. Meneses, G. Gruener, M. Malki et P. Echegut, *Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **351** (2005), 124-129.
- [11] J. Zarzycki, « *Les verres et l'état vitreux* », ed. Masson.(1982).
- [12] R. Vacher et J. Pelous, *Rayleigh Brillouin scattering and molecular disorder in glassy crystals and molecular glasses*, J. Chim. Physique, **82** (1985), 311-316.
- [13] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque et A. Zarembowitch, *Frequency dependence of sound absorption of vitreous silica between 10MHz and 35 GHz*, J. Phys. Colloques, **42** (1981), C5-553-C5-556

- [14] R. Vacher, E. Courtens et M. Foret, *Are high frequency acoustic modes in glasses dominated by strong scattering or by lifetime broadening?*, Phil. Mag. B, **79** (1999), 1763 - 1774.
- [15] N.Magneron, « *Approche multiéchelle de AlPO4. Etude par spectroscopies Brillouin, Infrarouge et RMN* ». 1998, Université d'Orléans: Orléans
- [16] E. Dieulesaint et D. Royer, « *Ondes élastiques dans les solides* », ed. Masson.(1974).

CHAPITRE III : APPROCHE A COURTE DISTANCE SPECTROSCOPIES DE DIFFUSION RAMAN ET INFRAROUGE

| | |
|--|---------|
| <i>PARTIE A : SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 87 - |
| <i>III.1 INTRODUCTION</i> | - 87 - |
| <i>III.2 SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN</i> | - 87 - |
| <i>III.2.1 Spectres Raman</i> | - 87 - |
| <i>III.2.2 Déconvolution des spectres Raman</i> | - 89 - |
| <i>III.2.3 Évolution des modes de vibrations en fonction de la composition</i> | - 97 - |
| <i>III.2.4 Effet de l'alcalin : comparaison des spectres Raman de $(\text{Cs}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{Rb}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$</i> | - 99 - |
| <i>III.2.5 Évolution des modes de vibrations en fonction de la température</i> | - 102 - |
| <i>III.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</i> | - 107 - |
| <i>III.3.1 Spectres infrarouge</i> | - 107 - |
| <i>III.3.2 Modes de vibrations Infrarouge:</i> | - 109 - |
| <i>III.4 COMPARAISONS DES MODES DE VIBRATION RAMAN ET INFRAROUGE</i> | - 111 - |
| <i>PARTIE B : SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN – CARTOGRAPHIE RAMAN</i> ... | - 114 - |
| <i>III.1 INTRODUCTION</i> | - 114 - |
| <i>III.2 SILICE A TRES HAUT RAPPORT SIGNAL/BRUIT</i> | - 114 - |
| <i>III.2.1 introduction</i> | - 114 - |
| <i>III.2.2 Spectre Raman à très haut rapport signal / bruit de la silice</i> | - 115 - |
| <i>III.2.3 Déconvolution du spectre Raman de la silice</i> | - 117 - |
| <i>III.2.4 Conclusion</i> | - 118 - |
| <i>III.3 CARTOGRAPHIE RAMAN</i> | - 119 - |
| <i>III.3.1 Principe de la cartographie Raman</i> | - 119 - |
| <i>III.3.2 But d'étude</i> | - 119 - |
| <i>III.4 METHODES D'ANALYSE STATISTIQUE</i> | - 120 - |

Chapitre III Approche à courte distance - Résultats expérimentaux Raman et Infrarouge

| | |
|---|-----------------------|
| <i>III.4.1 PCA : analyse en composantes principales.....</i> | <i>- 120 -</i> |
| <i>III.4.2 DCLS: Direct classical least squares component analysis</i> | <i>- 121 -</i> |
| <i>III.5 ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU VERRE COMPLEXE</i> | <i>- 122 -</i> |
| <i>III.5.1 Présentation de l'échantillon</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2 Résultats de la cartographie Raman</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2.1 Spectres Raman.....</i> | <i>- 123 -</i> |
| <i>III.5.2.2 Cartographie Raman.....</i> | <i>- 124 -</i> |
| <i>III.5.3 Résultats des analyses statistiques</i> | <i>- 125 -</i> |
| <i>III.5.3.1 PCA</i> | <i>- 125 -</i> |
| <i>III.5.3.2 DCLS.....</i> | <i>- 126 -</i> |
| <i>III.6 CARTOGRAPHIE RAMAN SUR UN VERRE BINAIRE DE CESIUM</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.1 Présentation de l'échantillon</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.2 Résultats de la cartographie Raman</i> | <i>- 129 -</i> |
| <i>III.6.3 Résultats des analyses statistiques</i> | <i>- 130 -</i> |
| <i>III.7 CONCLUSIONS.....</i> | <i>- 134 -</i> |
| <i>FIGURES - CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX RAMAN ET INFRAROUGE :.....</i> | <i>-</i> |
| <i>135 -</i> | |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i> | <i>- 139 -</i> |

Partie A : Spectroscopies Infrarouge et de diffusion Raman

III.1 Introduction

Cette étude de deux séries de verres, $\text{Rb}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{-SiO}_2$, a été effectuée par spectroscopies Raman et Infrarouge pour déterminer les spectres des phonons optiques. L'objectif de cette étude multi spectroscopique est de donner une approche structurale et une vue cohérente entre les deux spectroscopies vibrationnelles, Raman et Infrarouge.

III.2 Spectroscopie de diffusion Raman

III.2.1 Spectres Raman

La Figure III. 1 présente les spectres Raman en configuration de polarisation VV (Verticale-Verticale) des verres binaires $(\text{R}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2)_{(1-x)}$ avec $\text{R} = \text{Rb}$ ou Cs , dont le pourcentage en oxyde d'alcalin varie entre 5 et 36 % molaire. La configuration de polarisation VV permet d'obtenir les modes de vibration les plus symétriques associés aux éléments diagonaux du tenseur de polarisabilité. De ce fait, nos analyses des spectres Raman vont porter essentiellement sur la configuration de polarisation VV, l'autre configuration (VH) servant principalement à optimiser la déconvolution des spectres obtenus en mode VV.

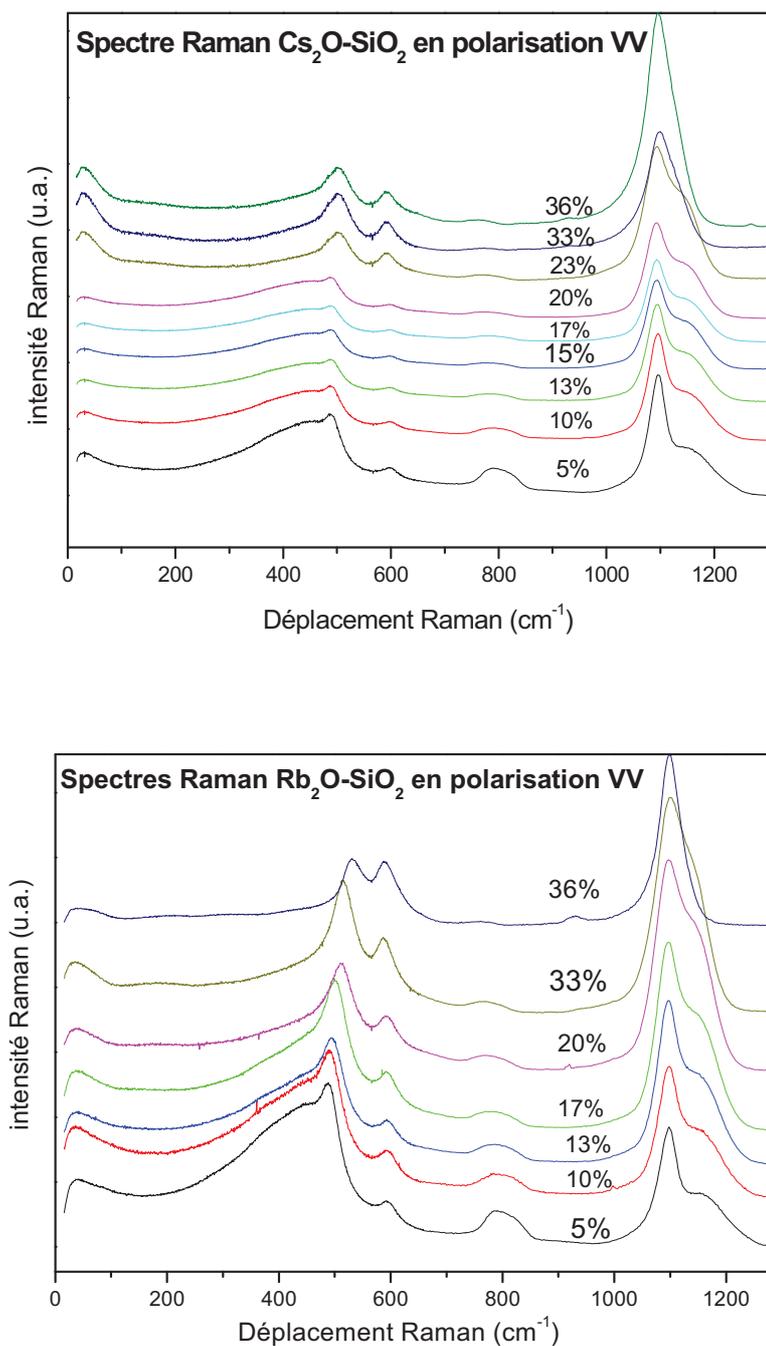


Figure III. 1 : Spectres Raman en configuration de polarisation VV (Verticale-Verticale) des verres binaires $(R_2O)_x-(SiO_2)_{(1-x)}$ avec $R= Rb$ ou Cs

Sur l'ensemble des spectres Raman, quatre grands domaines de nombres d'ondes peuvent être distingués : le premier correspond aux déplacements Raman situés en dessous de

200 cm^{-1} , le second à la gamme de 200-650 cm^{-1} , le troisième de 650-850 cm^{-1} et le quatrième à l'intervalle 850-1200 cm^{-1} .

De nombreuses études ont en effet montré [1-6] que le spectre Raman d'une phase silicatée amorphe est constitué principalement de deux massifs, l'un centré vers 500 cm^{-1} et l'autre vers 1000 cm^{-1} , et de deux régions moins intenses. Les deux principaux massifs proviennent des vibrations internes du tétraèdre SiO_4 .

Pour la première de ces quatre régions, la réponse est dominée par le pic boson [7, 8] dont le côté haute fréquence s'étend d'ailleurs largement au dessus de 200 cm^{-1} . Pour les hautes teneurs en alcalins (>20%) il apparait en plus un pic bien marqué vers 30 à 50 cm^{-1} .

La deuxième région est dominée par les modes de balancement (bending - ν_2 ainsi que ν_4) des tétraèdres, et les modes caractéristiques des structures en anneaux bien connues dans la silice ($D_1=495 \text{ cm}^{-1}$, anneaux à 4 tétraèdres et $D_2=600 \text{ cm}^{-1}$, anneaux à 3 tétraèdres). Ces modes se décalent vers les hautes fréquences pour les teneurs supérieures à 20% pour le césium et à 17% pour le rubidium.

La troisième région est celle des modes intertétraédriques (doublet polaire TO-LO pour la silice). Ces composantes diminuent rapidement en intensité en s'éloignant du pôle silice.

Enfin la quatrième région est celle des modes d'élongation internes au tétraèdre SiO_4 (ν_1 et ν_3). La réponse apparait constituée de deux raies évoluant progressivement avec la teneur en alcalins, puis d'une seule pour la plus haute teneur 36%, dans les deux cas Rb comme Cs.

III.2.2 Déconvolution des spectres Raman

III.2.2.1 Généralités sur la déconvolution des spectres Raman

Afin de traiter plus quantitativement les spectres obtenus, une déconvolution systématique des spectres en composantes individuelles a été effectuée. La discussion portera surtout sur le massif des modes internes d'élongation des tétraèdres; ce massif permet de caractériser le réseau silicaté formateur du verre. Cependant la réponse n'étant jamais nulle en dessous de 1000 cm^{-1} , il est nécessaire de simuler l'ensemble des spectre pour reproduire correctement les données expérimentales.

Le massif vers 1000 cm^{-1} est décomposé en cinq bandes de type gaussien correspondant aux conformations Q_n (cf. Chapitre I). Les positions des différentes structures Q_n sont

attribuées aux vibrations de tétraèdres SiO_4 avec zéro (Q_0 , $\sim 800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), un (Q_1 , $\sim 850\text{-}920\text{ cm}^{-1}$), deux (Q_2 , $\sim 920\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), trois (Q_3 , $\sim 1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) et quatre (Q_4 , $\sim 1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) oxygènes pontants par groupe tétraédrique. Les nombres d'ondes caractéristiques des configurations Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , permettront d'identifier les différents types de tétraèdres présents dans une structure (Figure III. 2). Le principal avantage de ce modèle des Q_n est qu'il est applicable à toutes les compositions de silicates depuis celles constituées principalement de structures fortement polymérisées jusqu'à celles à base de tétraèdres isolés. Rappelons les hypothèses qu'il sous-tend :

- Le modèle implique l'utilisation de bandes de caractères principalement gaussiens dus au caractère aléatoire du verre.
- Les spectres Raman de tous les silicates alcalins sont décomposés indépendamment afin d'ajuster au mieux la décomposition avec un maximum de cinq composantes pour le massif d'élongation, dans l'hypothèse où seuls les modes ν_s dominent la réponse.

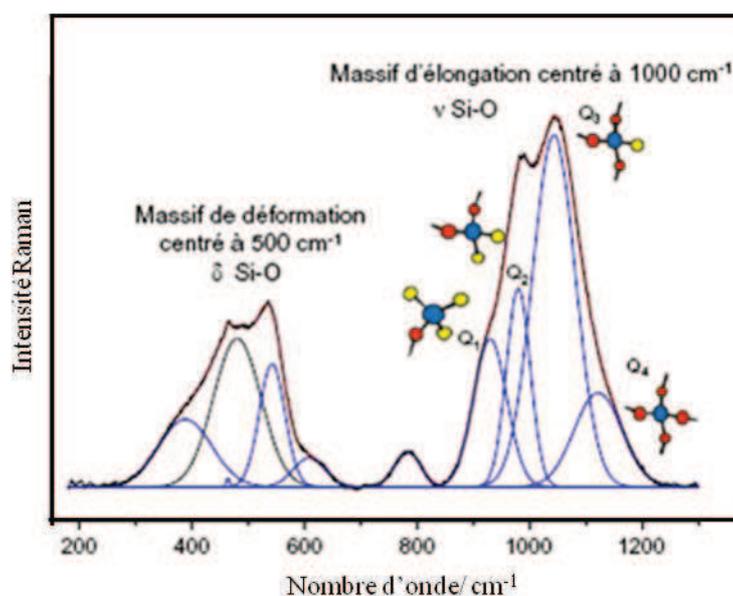


Figure III. 2 : Attribution schématique des modes d'élongation selon le modèle Q_n .

III.2.2.2 Déconvolution des spectres Raman dans le système R_2O-SiO_2

i. Déconvolution des spectres dans la gamme spectrale 15–850 cm^{-1}

Les spectres de diffusion Raman des différentes compositions ont été reconstitués pour les verres au césium et rubidium. La Figure III. 3 présente la déconvolution des deux spectres Raman, $0.05\%R_2O - 0.95\%SiO_2$ avec $R=Rb$ ou Cs , dans la gamme spectrale 15 - 850 cm^{-1} .

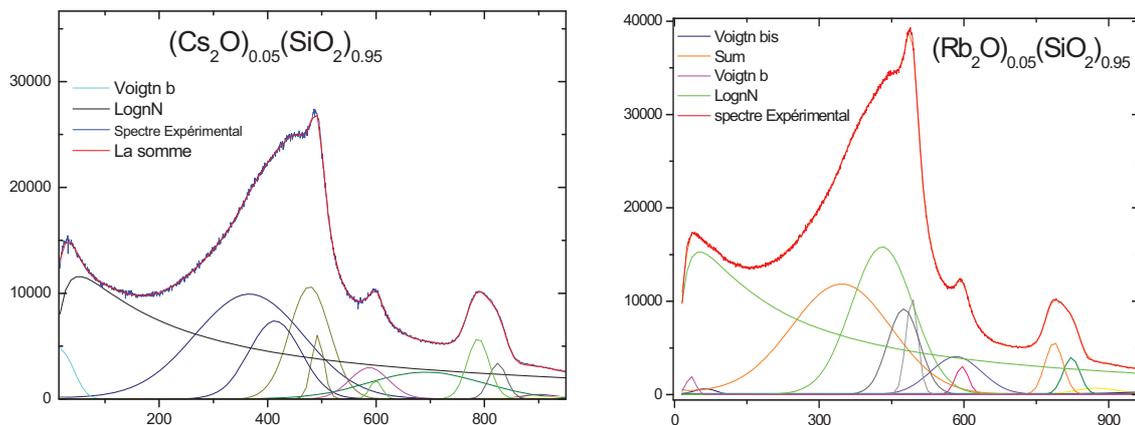


Figure III. 3 : Exemple de déconvolution des spectres dans le système $0.05\%R_2O - 0.95\%SiO_2$, avec $R=Rb$ ou Cs , dans la gamme spectrale 15-900 cm^{-1}

À faible fréquence (10-100 cm^{-1}), se trouve un pic d'origine vibrationnelle qui est une caractéristique quasi universelle des verres. Ce pic est appelé pic boson car son intensité varie avec la température comme le facteur de Bose-Einstein. Sa forme asymétrique semble également universelle pour tous les verres [9, 10]. Elle peut être représentée par une loi log-normale:

$$I_{BP}(\omega) = \frac{A}{\sqrt{2\pi w \omega}} \exp \left[-\frac{\left(\ln \frac{\omega}{x_{BP}} \right)^2}{2w^2} \right]$$

Où A est un facteur d'amplitude, x_{BP} est la position du pic et w la déviation standard qui détermine sa largeur. De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de ce pic à basse fréquence [11-13]. Notamment, B. Hehlen *et al.* ont confirmés, par des mesures hyper-Raman dans la silice, la proposition de Buchenau *et al.* [13], attribuant le pic boson

visible en diffusion inélastique des neutrons et Raman, à des mouvements couplés de rotation (libration) des tétraèdres SiO_4 constituant le réseau vitreux [7, 8]. Cette proposition sur l'origine du pic Boson répond à la plupart des questions posées par sa présence et sera adoptée par la suite.

Son influence s'étend sur toute la largeur du spectre (Figure III. 3). On tient donc compte de celui-ci pour simuler correctement toutes les vibrations.

La Figure III. 5 représente la dépendance en concentration d'alcalins des paramètres caractérisant le pic boson obtenue par la simulation à l'aide de la loi log-normale rappelée ci-dessus. Cette formule n'est pas toujours utilisée exactement sous cette forme (notamment le préfacteur). Il en résulte une difficulté de comparaison entre données de différentes sources. Afin d'avoir des paramètres comparables entre toutes les simulations, la position du pic boson présentée dans cette figure n'est pas le x_{BP} déterminé par la simulation, mais le maximum (déterminé par un calcul Matlab) de la composante individuelle pic boson ainsi obtenue (voir Figure III. 4).

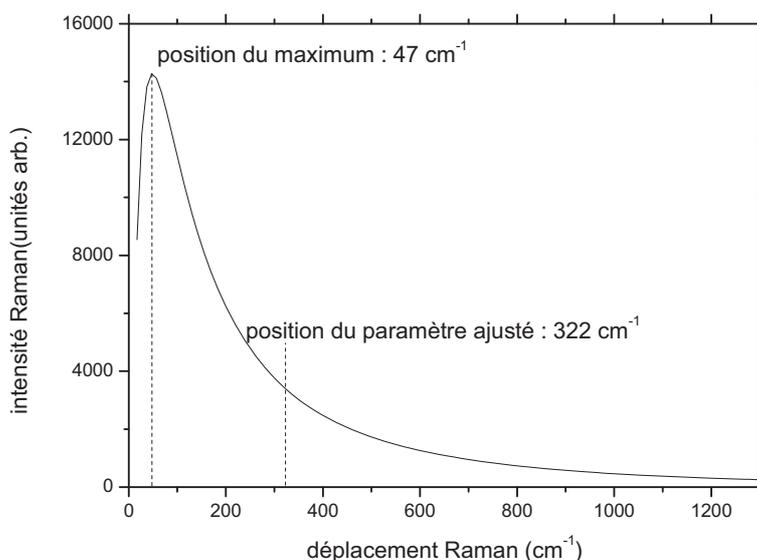


Figure III. 4 : Position de la composante individuelle pic boson obtenue avec la simulation (322 cm^{-1}), et maximum à 47 cm^{-1} (déterminé précisément par un calcul Matlab) pour la composition $0.2 \text{ Cs}_2\text{O} - 0.8 \text{ SiO}_2$

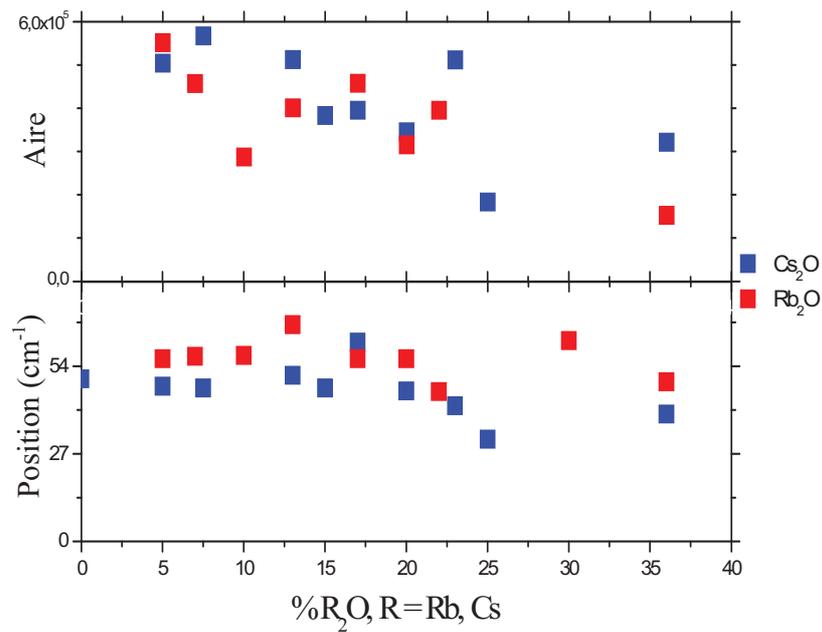


Figure III. 5 : Evolution des paramètres caractéristiques du pic boson, pour rubidium (en rouge) et césium(en bleu).

On constate que la position du pic boson apparaît rester constante jusqu'à 20% de concentration d'alcalins ; ensuite, une légère diminution semble affecter les données pour le césium, alors que celles du rubidium paraissent constantes. Les intensités montrent une diminution progressive avec l'ajout d'alcalins pour le césium comme pour le rubidium. Cependant, l'incertitude importante qui affecte ces données limite les conclusions qui peuvent être tirées de cette analyse. Et de plus, la composante observé expérimentalement ici inclut le « vrai » pic boson et la contribution des librations (cf. [7, 8])

A côté du pic boson, et à plus faible nombre d'ondes, une fonction de Voigt (combinaison gaussienne de raies lorentziennes) doit être ajoutée pour les verres au césium et deux fonctions pour les verres au rubidium (Figure III. 6). Ceci n'a pas été observé dans d'autres verres binaires d'alcalins silicatés, mais l'a déjà été pour des verres alcalino-terreux (système BaO-SiO₂) [14]. Ces contributions supplémentaires sont donc spécifiques à la présence des cations lourds. Il apparaît alors clairement que les cations lourds modificateurs (Cs, Rb, et même Ba) ont une influence sur la dynamique à basse fréquence du réseau vitreux à l'origine du pic Boson (librations couplées de SiO₄). De telles contraintes, dont l'origine précise reste à être identifiée ne semblent pas exister dans les systèmes binaires au sodium ou au potassium, qui ne présentent pas de telles raies [15]. Pour le rubidium, les deux composantes apparaissent purement gaussiennes (largeur lorentzienne ≈ 0), alors que pour le

césium une composante lorentzienne est détectable, de l'ordre de 10% à 20%. Les modes localisés dans le cas du rubidium seraient donc plus découplés des autres vibrations que celui du césium. Ils sont également d'intensité nettement plus faible.

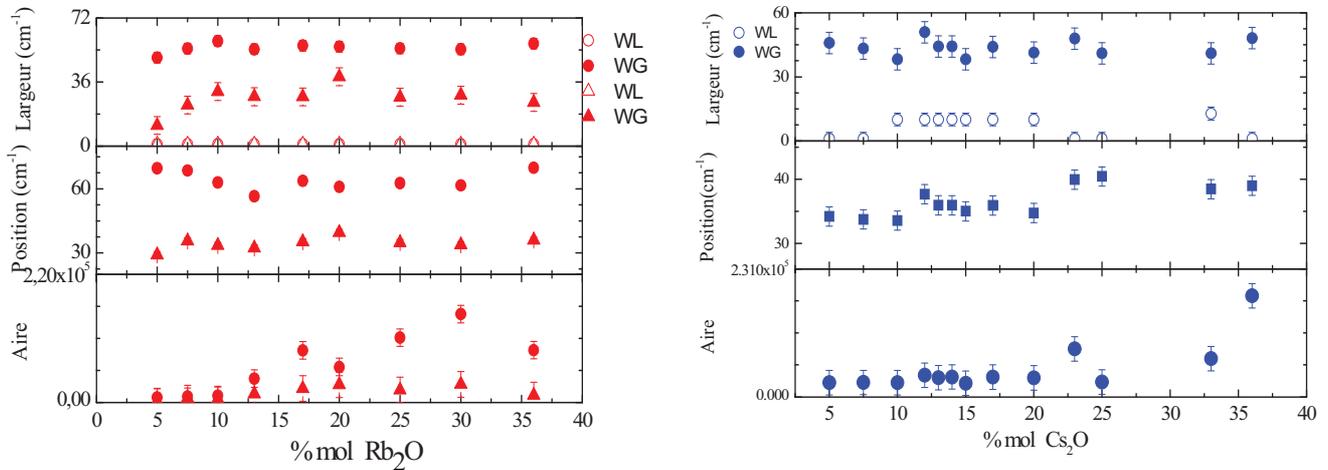


Figure III. 6 : Evolution des deux fonctions Voigt à basse fréquence, pour le rubidium (en rouge) et le césium(en bleu).
De bas en haut : aires, positions, et largeurs lorentziennes et gaussiennes

La Figure III. 7 représente l'évolution des deux modes D₁ et D₂, aux alentours de 495 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹ correspond aux anneaux à 4 et 3 tétraèdres respectivement, en fonction de la teneur en xR₂O-(1-x)SiO₂ avec R= Cs (en bleu) ou Rb (en rouge). On remarque un basculement vers 20% molaire de R₂O, plus brutal sur le césium que sur le rubidium, avec un déplacement vers les hautes fréquences de 10 cm⁻¹ pour D₁, et de 8 cm⁻¹ vers les basses fréquences pour D₂. Quant à l'aire, elle reste sensiblement constante jusqu'à 20%, après elle augmente progressivement avec la dépolymérisation du réseau silicaté.

Les modes D₁ et D₂ changent donc clairement de nature vers 20% molaire d'oxyde d'alcalin.

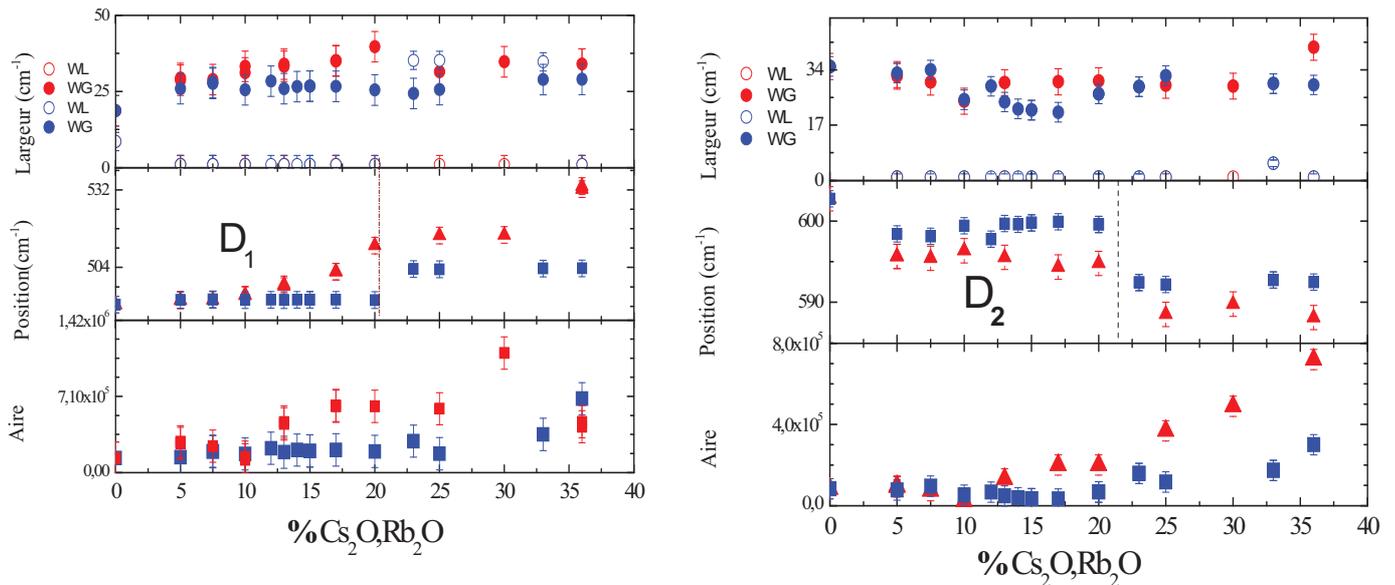


Figure III. 7 : Evolution des deux modes D_1 et D_2 en fonction de la teneur de $xR_2O-(1-x)SiO_2$, avec $R= Cs$ (en bleu) ou Rb (en rouge) dans la région spectrale

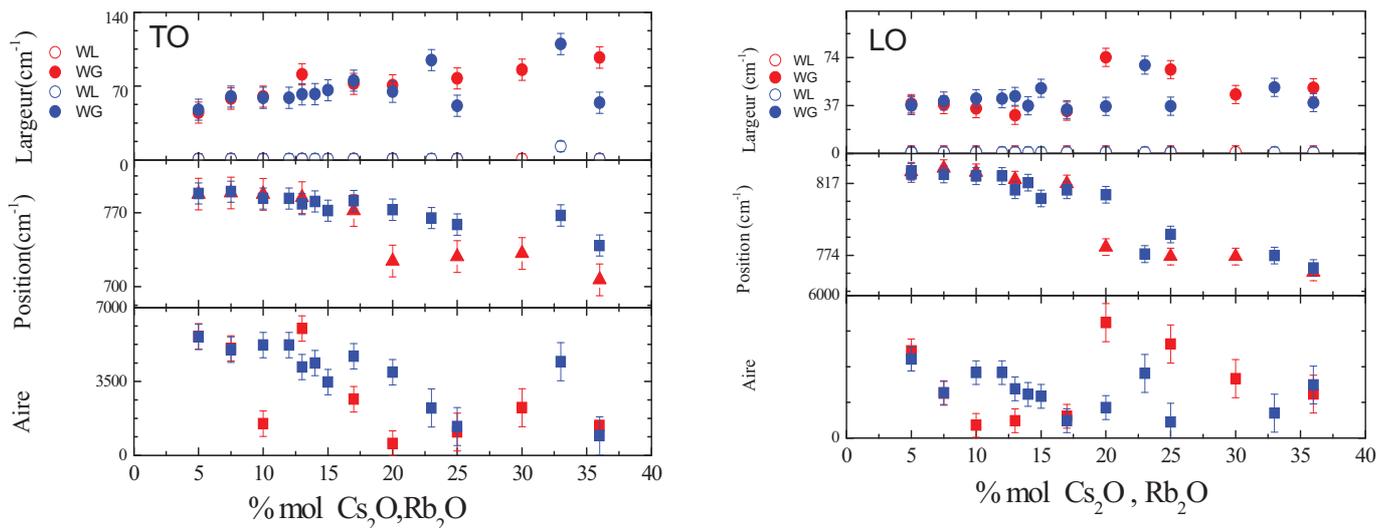


Figure III. 8 : évolution des deux modes TO et LO en fonction de la teneur de $xR_2O-(1-x)SiO_2$, avec $R= Cs$ (en bleu) ou Rb (en rouge) dans la région spectrale $700-850\text{ cm}^{-1}$

Dans la région spectrale $650-850\text{ cm}^{-1}$, les modes polaires TO et LO de la silice évoluent comme indiqué sur la Figure III. 8. On constate une différence de comportement dans les verres au rubidium et ceux au césium: changement d'ordre à moyenne distance (mode polaire). Jusqu'aux environs de 20%, les fréquences des modes (TO et LO , Cs et Rb) n'évoluent quasiment pas. A plus haute teneur en alcalins, les modes TO et LO se ramollissent légèrement pour Rb ; seule la composante LO apparaît affectée pour Cs . Il est difficile de dégager une tendance pour les intensités comme pour les largeurs, les variations

restant faibles comparé à l'incertitude. La contribution lorentzienne trouvée très faible est elle aussi à considérer avec prudence, compte tenu de la faible intensité de ces modes.

ii Déconvolution des spectres dans la zone spectrale 900–1300 cm^{-1}

Nous allons maintenant nous intéresser à la région du spectre correspondant aux vibrations d'élongation des tétraèdres Q_n (entre 900 et 1300 cm^{-1}) afin d'étudier la dépolymérisation du réseau vitreux. En tenant compte du pic boson et de son extension dans cette gamme spectrale, cinq bandes, ajustées par des profils de Voigt corrigés par le facteur de Bose-Einstein, ont été nécessaires pour reconstruire les spectres expérimentaux (Figure III. 9).

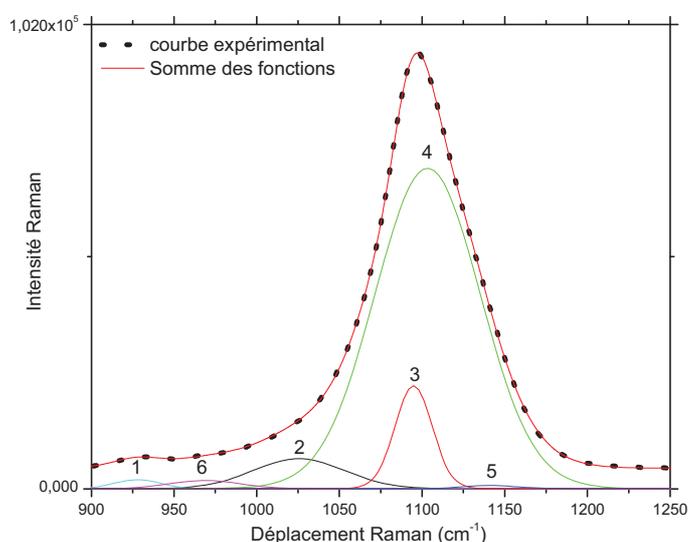


Figure III. 9 : Déconvolution du spectre Raman en configuration VV de la région 900-1250 cm^{-1} . L'exemple donné correspond au verre de composition 0.29Cs₂O-0.71 SiO₂ (courbe expérimentale = trait noir, somme des fonctions = trait rouge).

La Figure III. 9 présente la déconvolution du spectre Raman en configuration verticale-verticale donnant naissance à cinq bandes :

- La bande n°1, se situant aux alentours de 930 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'entités Q_2 qui apparaît à partir de 27% molaire de Rb_2O et Cs_2O .
- La bande n°2 autour de 1030 cm^{-1} , au contraire, non affectée à un mode de vibration Q_n [1-6], est cependant toujours présente dans les spectres de système $(\text{BaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ [14].
- La bande n°3, dont la position reste stable avec la composition à 1093 cm^{-1} est pour l'instant dénommée Q'_3 et sera discutée plus loin.
- La bande n°4, se situant entre 1080 et 1089 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration des entités Q_3 .

- la bande n° 5, assimilée au mode de vibration des entités Q_4 , située entre 1110 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} .
- Enfin la bande n° 6, attribuée au mode Si-OH [16], située autour 970 cm^{-1} est parait due au caractère hygroscopique des verres.

Les trois modes 1, 4, et 5 sont beaucoup plus intenses en configuration VV qu'en VH, en accord avec leur attribution à un mode de respiration, totalement symétrique et donc créant uniquement des termes diagonaux dans le tenseur de polarisabilité.

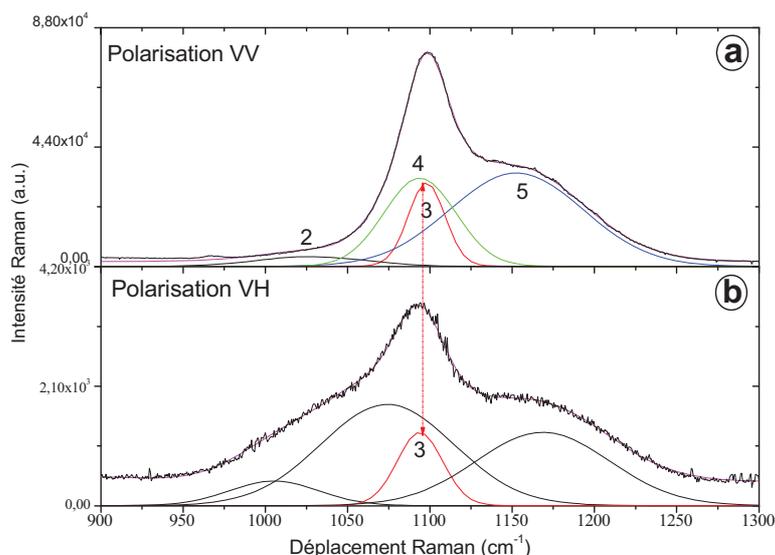


Figure III. 10 : Agrandissement dans la gamme des hautes fréquences du spectre Raman en configuration de polarisations VV (a), VH (b) pour l'échantillon $0.1\text{Cs}_2\text{O}-0.9\text{SiO}_2$ (courbe expérimentale = trait noir, somme des fonctions = trait rose).

Le mode de vibration n°3 se voit aussi bien en configuration VV qu'en VH ce qui traduit une origine différente des Q_n . Nous avons utilisé ce fait pour déterminer leurs paramètres d'après les spectres VH (Figure III. 10), où ils sont intenses, pour ensuite utiliser ces mêmes paramètres dans le spectre VV, où les autres modes, plus intenses, gênent une détermination directe et précise des paramètres de ce mode.

III.2.3 Évolution des modes de vibrations en fonction de la composition

A partir de ces résultats, on peut tracer l'évolution de la largeur (Figure III. 11A), de la position (Figure III. 11B), et de l'aire intégrée (Figure III. 11C) en fonction du pourcentage de R_2O ($R = \text{Cs}$ et Rb) contenu dans le verre pour chaque mode de vibration observé.

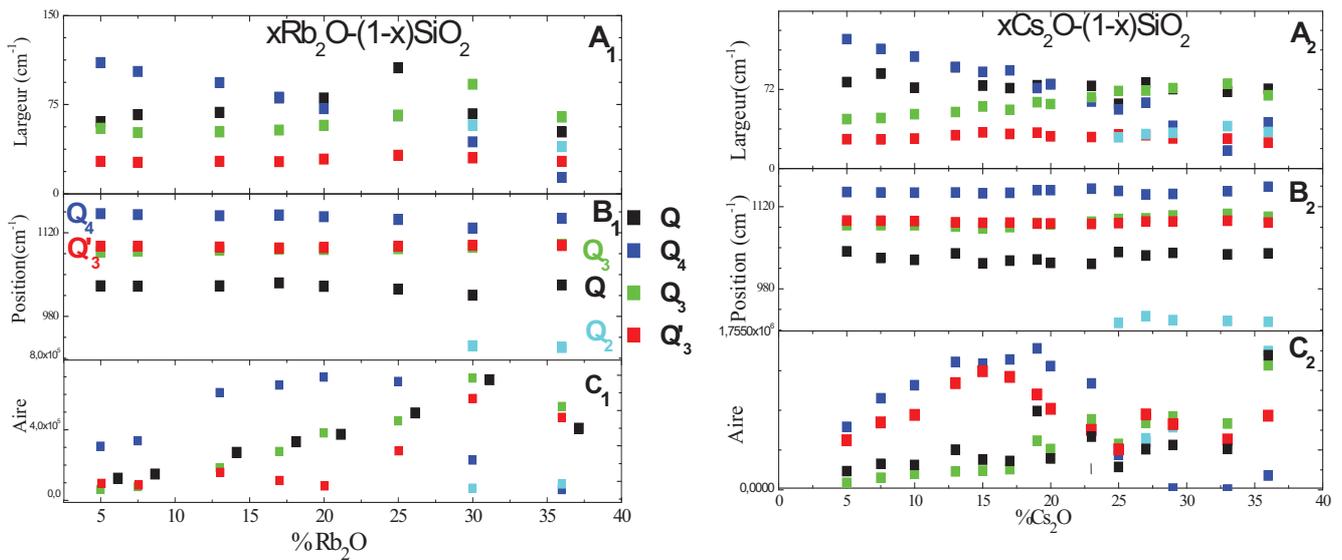


Figure III. 11: Évolution de la largeur (A), de la position (B) et de l'aire intégrée (C) de chaque mode de vibration observé dans la partie haute fréquence du spectre Raman en configuration de polarisations VV, en fonction du pourcentage molaire de Rb₂O (gauche) et Cs₂O (droite).

Lorsque le pourcentage de R₂O augmente, le réseau silicaté se dépolymérise. En traçant les aires intégrées Raman des modes de vibrations des tétraèdres Q_n, on observe la croissance de la raie Q₄ avec un maximum à 20% mol de R₂O, suivi d'une chute. En principe, le mode de respiration du tétraèdre Q₄ ne peut pas être observé en diffusion Raman dans un réseau totalement polymérisé : il n'entraîne pas de modification de polarisabilité globale; l'augmentation de polarisabilité d'un tétraèdre est exactement compensée par la diminution de celle du tétraèdre voisin. C'est ainsi que dans la silice pure, les modes de respiration des tétraèdres Q₄ ne sont quasiment pas visibles. C'est la raison pour laquelle on observe une contribution croissante de la raie Q₄ avec l'addition de tétraèdres, alors même que le nombre de tétraèdres Q₄ diminue. Avec l'augmentation du taux d'alcalins, chaque Q₄ devient progressivement entouré d'espèces moins pontantes (Q₃), ce qui contribue à diminuer la compensation de polarisabilités en tétraèdres voisins ; la raie Q₄ devient plus quantitative, avec une intensité proportionnelle au nombre de tétraèdres Q₄, c'est ce qui explique la diminution de cette raie à partir de 20% d'oxyde d'alcalin.

L'introduction du rubidium et du césium dans la structure crée donc des tétraèdres Q₃ qui augmentent et modifient sensiblement l'environnement local des entités Q₄.

Pour les hautes teneurs en R₂O, on distingue l'apparition puis l'augmentation des espèces Q₂ à partir de 27% molaire.

On constate aussi l'apparition d'une bande de Si-OH autour de 970cm^{-1} [16] à partir du 25% de R_2O ($\text{R} = \text{Rb}, \text{Cs}$), due au caractère hygroscopique des ces verres.

La largeur d'unités Q_4 (en bleu) diminue tandis que celui d'unités Q_3 (en vert) croit, par contre la largeur du mode de vibration Q'_3 en rouge, non assimilable à une vibration de tétraèdre Q_n (dont on verra plus tard qu'il sera attribuée aux liaisons Si-O-Si), reste constante avec la dépolymérisation du réseau silicaté. Le mode Q (dont on verra plus tard qu'il sera assimilé aux vibrations $Q_3 - \nu_3$ (antisymétrique)), est relativement constant sur toute la gamme de composition. La position quant à elle ne varie pas de plus de 10 cm^{-1} quel que soit le mode de vibration observé dans cette gamme de fréquence.

On observe donc, grâce à ces résultats, la façon dont le réseau se dépolymérise lors de l'ajout de R_2O .

III.2.4 Effet de l'alcalin : comparaison des spectres Raman de $(\text{Cs}_2\text{O})_x$ - $(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{Rb}_2\text{O})_x$ - $(\text{SiO}_2)_{1-x}$

La Figure III. 12 compare les spectres Raman $(\text{Rb}_2\text{O})_x$ - $(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{Cs}_2\text{O})_x$ - $(\text{SiO}_2)_{1-x}$, avec x variant entre 5 et 36% molaire d'oxyde d'alcalins. Rappelons qu'il s'agit ici de spectres expérimentaux bruts, qui n'ont subi aucune normalisation, et qui ont été acquis exactement dans les mêmes conditions (puissance laser, temps d'acquisition, configuration expérimentale). Les verres sont donc quantitativement comparables. Les raisons d'avoir des différences d'intensité entre spectres des verres Rb et verres Cs sont les suivantes :

- Sections efficaces de diffusion Raman différentes
- Indices optiques différents conduisant à des volumes sources différents de lumière diffusée.
- Incertitude sur la précision de positionnement verticale de l'échantillon sous microscope

Seule la première de ces trois raisons peut conduire à un facteur d'intensité dépendant de la fréquence. Les deux autres raisons ne peuvent que provoquer une homothétie globale sur tout le spectre.

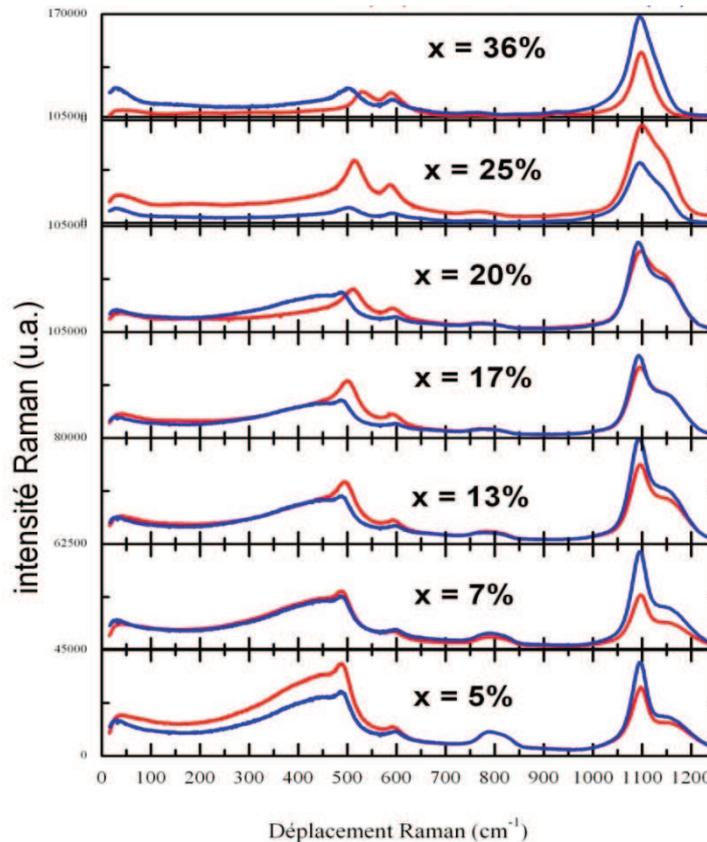


Figure III. 12 : Comparaisons des spectres Raman des deux compositions RbO_2-SiO_2 (en rouge) et Cs_2O-SiO_2 (en bleu)

On remarque un basculement entre les hautes et basses fréquences dans les spectres expérimentaux bruts Raman :

- Zone haute fréquence, $900-1300\text{cm}^{-1}$, les spectres sont plus intenses pour Cs_2O-SiO_2 que pour Rb_2O-SiO_2 .
- Zone basse fréquence, $150-600\text{cm}^{-1}$, les spectres sont plus intenses pour Rb_2O-SiO_2 que pour Cs_2O-SiO_2 . Par ailleurs, le changement de forme des raies ‘anneaux’ ($500-600\text{cm}^{-1}$) vers 20% se produit à taux d’alcalin légèrement plus bas pour Rb que pour Cs.

A ce stade, avant une comparaison plus fine qui sera effectuée après l’exposé des résultats de spectroscopie infrarouge, il est intéressant de comparer qualitativement les données obtenues sur les deux cations, simplement en faisant le rapport des spectres obtenus pour les verres Cs et Rb, à pourcentage identique. La Figure III. 13 présente le rapport des spectres Raman des deux systèmes $(Cs_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$ et $(Rb_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$ pour les compositions en Rb

et Cs ayant les mêmes taux ($x = 5, 7, 13$ et 17% molaire). On observe deux comportements vibrationnels différents en dessous de 600 cm^{-1} :

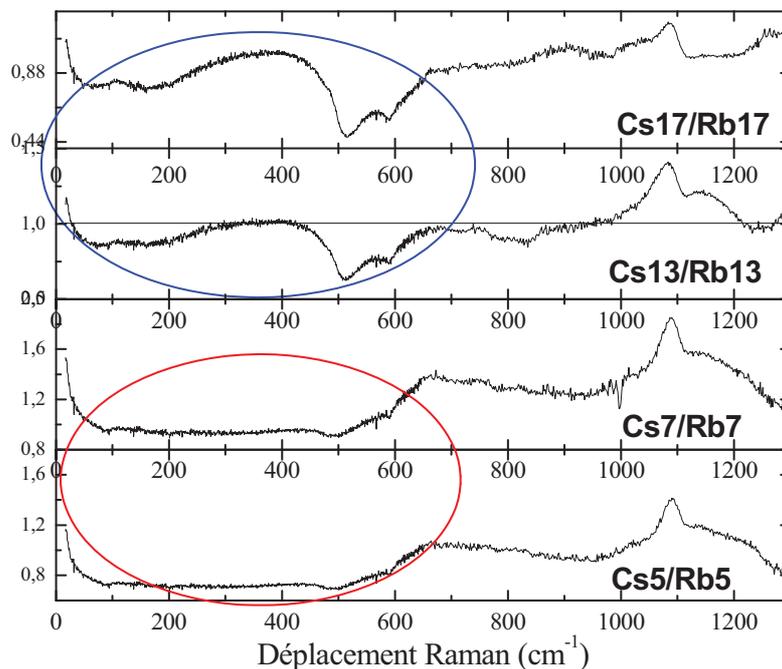


Figure III. 13 : Rapport des spectres Raman de $(\text{Cs}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x} / (\text{Rb}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ avec $x = 5, 7, 13$ et 17% molaire

- $x < 10\%$ molaire d'oxyde d'alcalins, on observe une zone plate entre 100 et 500 cm^{-1} , ce qui signifie qu'on a un comportement vibrationnel identique et l'absence de modes spécifiques des cations, ou même d'une influence spécifique du cation sur les modes du réseau silicaté. On a alors une grande similitude de dynamique entre les verres de rubidium et de césium en dessous de 10% molaire de Cs_2O et Rb_2O . La dynamique du système est alors gouvernée presque exclusivement par la topologie du réseau silicaté, modifié par la faible quantité d'alcalins présents. On ne voit pas d'effet 'chimique' dû à une différence de liaison chimique entre Cs et Rb, chacun dans leur cage respective d'oxygènes. La remontée dans les très basses fréquences ($< 50\text{ cm}^{-1}$), témoigne d'une composante centrale plus marquée dans le cas du césium, elle provient essentiellement du mode Cs localisé, évoqué plus haut (*cf.* III.2.2.2.a)
- A partir de 10% molaire d'oxyde d'alcalins, on observe le comportement du réseau SiO_2 modifié par les alcalins, où l'effet chimique des modes spécifiques des cations est plus remarquable.

La zone haute fréquence ($>500\text{ cm}^{-1}$) ne montre pas de telle invariance entre Cs et Rb. Cependant, les rapports calculés dans la Figure III. 13 restent d'une part relativement proches de l'unité, et d'autre part varient de manière très lente avec la fréquence, à l'exception de la composante située vers 1080 cm^{-1} , qui est la seule signature spectrale 'fine' visible sur ces rapports. Il s'agit du mode Q'_3 , qui donc est très sensible au type d'alcalin modificateur (contrairement aux composantes Q_n qui apparaissent peu sensibles). On verra plus loin dans ce chapitre que la comparaison des données Raman et infrarouge nous conduit à proposer pour ce mode, une vibration d'élongation Si-O le long des liaisons Si-O-Si. Le type d'alcalin influe donc notablement sur ces modes, probablement via une modification de l'angle de liaison, et de l'encombrement stérique différent de Rb^+ et Cs^+ .

III.2.5 Évolution des modes de vibrations en fonction de la température

Quatre compositions ont été étudiées en fonction de la température, avec une attention particulière au passage de la température de transition vitreuse. Deux compositions identiques (10% et 17%) , pour chacune des deux familles au césium et au rubidium, ont été choisies, dans le domaine de forte polymérisation du réseau vitreux. La température de transition vitreuse est suffisamment abaissée pour que la mesure Raman ne soit pas affectée par l'émission thermique, une configuration de Raman classique (sans résolution temporelle) est parfaitement adaptée pour ces mesures.

Contrairement aux paragraphes précédents, où les spectres expérimentaux avaient été gardés 'bruts', sans réduction du facteur de Bose-Einstein, il est indispensable, pour dans une première étape, comparer des spectres expérimentaux acquis à des températures différentes, d'effectuer cette correction. Les simulations de spectres qui seront présentées plus loin seront par contre traitées de la même manière que précédemment, en intégrant le facteur de Bose-Einstein dans les formes de raie individuelles, de manière à reproduire les spectres expérimentaux bruts.

La Figure III. 14 représente les vues 2D de l'ensemble des spectres Raman en température croissante, de l'ambiante jusqu'à 800°C , pour $x\text{R}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ avec $x= 10$ et 17% molaire de R_2O et $\text{R}=\text{Rb}$ ou Cs .

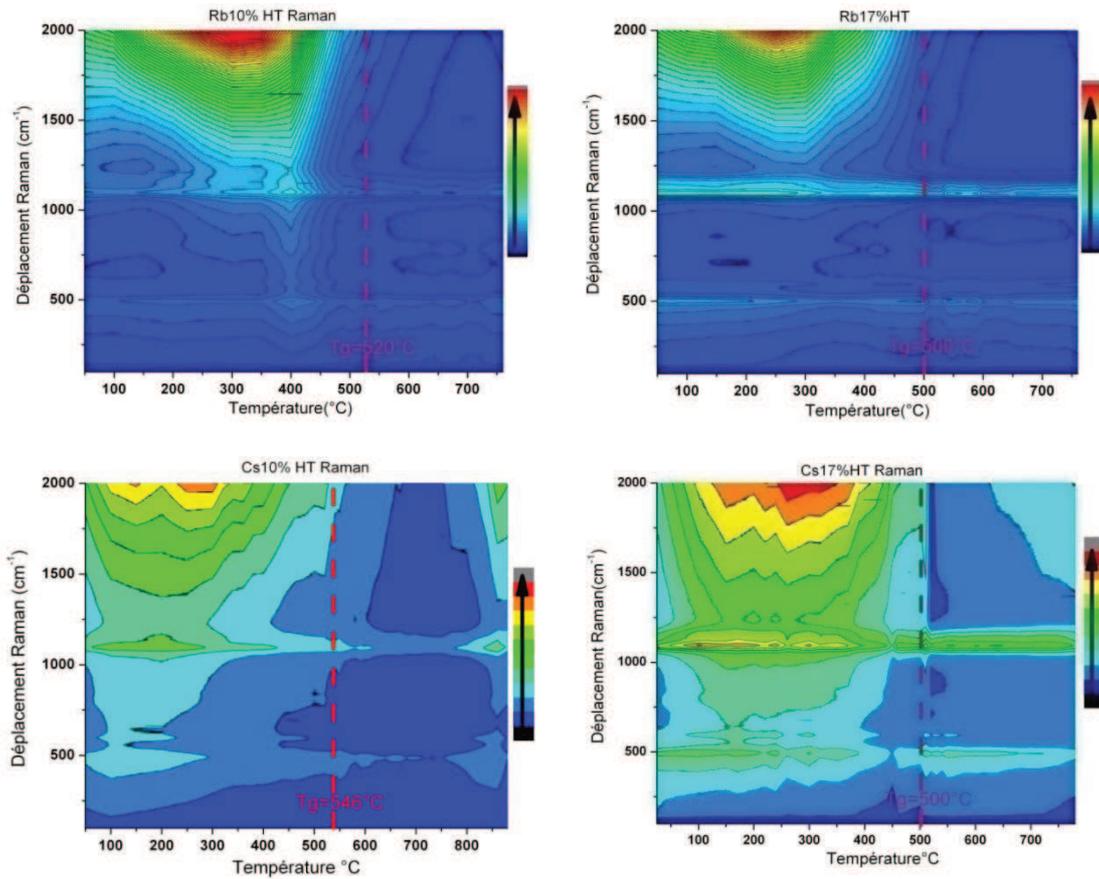


Figure III. 14 : Vues 2D de l'ensemble des spectres Raman en fonction de la température, de l'ambiante jusqu'à 800°C, pour $xR_2O-(1-x)SiO_2$ avec $x= 10$ et 17%, $R= Rb$ ou Cs

La première remarque au vu de ces données est que le passage de T_g entraîne des modifications évidentes des spectres. La luminescence qui apparaît vers 1500-2000 cm^{-1} augmente en température jusque vers 200-300°C (température légèrement plus basse pour césium), puis disparaît presque complètement au dessus de 400-500°C. Il est plausible que cette disparition soit corrélée au T_g , cependant nous n'avons pas d'argument pour être plus affirmatif. L'augmentation de température contribue à une probabilité plus grande de désexcitations non radiatives, et on ne peut pas ici séparer les deux causes possibles. On s'intéresse par la suite à l'analyse du verre 0.17Cs₂O – 0.83SiO₂ (Figure III. 15) et à la déconvolution de la gamme spectrale 900-1300 cm^{-1} (Figure III.14).

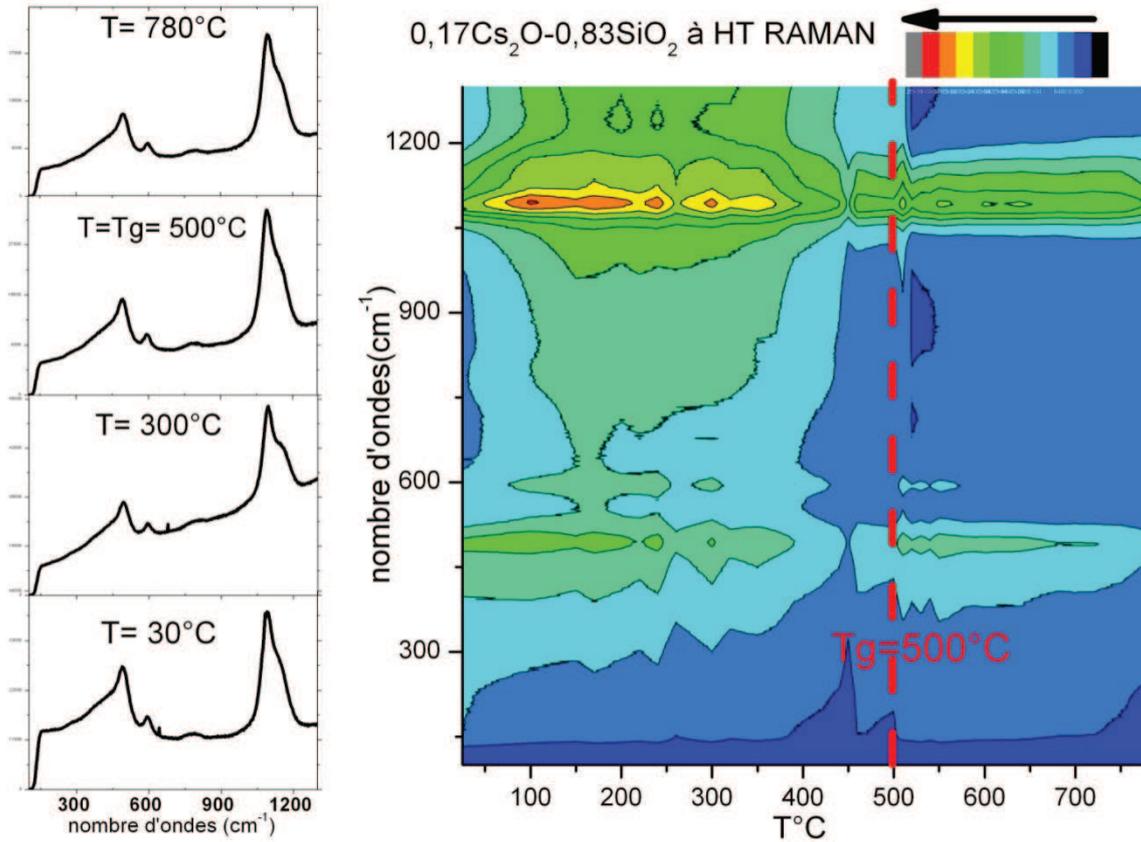


Figure III. 15 : Vue 2D de l'ensemble des spectres Raman en fonction de la température, de 30°C jusqu'à 800°C, pour $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$ avec quatre spectres : à l'ambiante, $T=300^\circ\text{C}$, $T=T_g=500^\circ\text{C}$ et à $T=780^\circ\text{C}$ (tous les spectres ont été réduit par le facteur BE).

La Figure III. 15 présente une vue 2D de l'ensemble des spectres Raman en fonction de la température, de l'ambiante jusqu'à 800°C, pour $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$. On voit très clairement une modification majeure de la réponse entre $T_g-100^\circ\text{C}$ et T_g . La figure montre également trois spectres typiques des évolutions en température : T_{ambiante} (30°C), $T=300^\circ\text{C}$, $T=T_g=500^\circ\text{C}$ et à $T=780^\circ\text{C}$. A cette température on remarque une poussée apparente de la raie liée aux anneaux à trois tétraèdres (600 cm^{-1}) et une évolution vers une seule raie large du massif situé vers 1000 cm^{-1} .

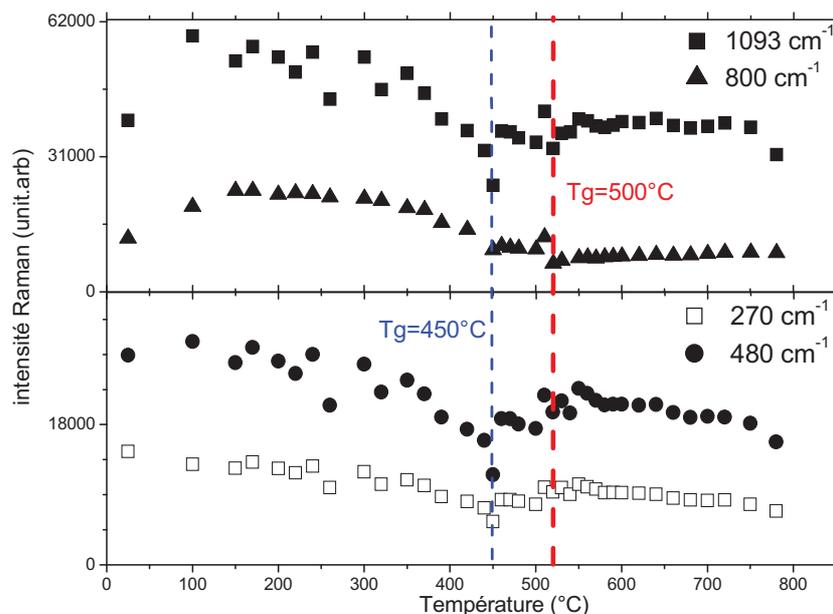


Figure III.16 : Evolution de quatre bandes en fonction de la température à 1093 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 270 cm^{-1} dans le système $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$; deux accidents : $T=450^\circ\text{C}$ (pointillés bleu) et $T=T_g=500^\circ\text{C}$ (pointillés rouge)

La Figure III.16 montre l'évolution d'intensité Raman des quatre nombres d'onde (à 1093 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 270 cm^{-1}) en fonction de la température pour le système $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$. On remarque très clairement un accident avant la température de transition vitreuse (pointillés rouge), $T_g = 500^\circ\text{C}$, et autour de 450°C (pointillés bleu) sur les quatre fréquences.

Ces premières conclusions qualitatives vont être approfondies par une simulation des spectres et leur déconvolution en raies individuelles. Les résultats de déconvolution des spectres sont représentés sur la Figure III. 17.

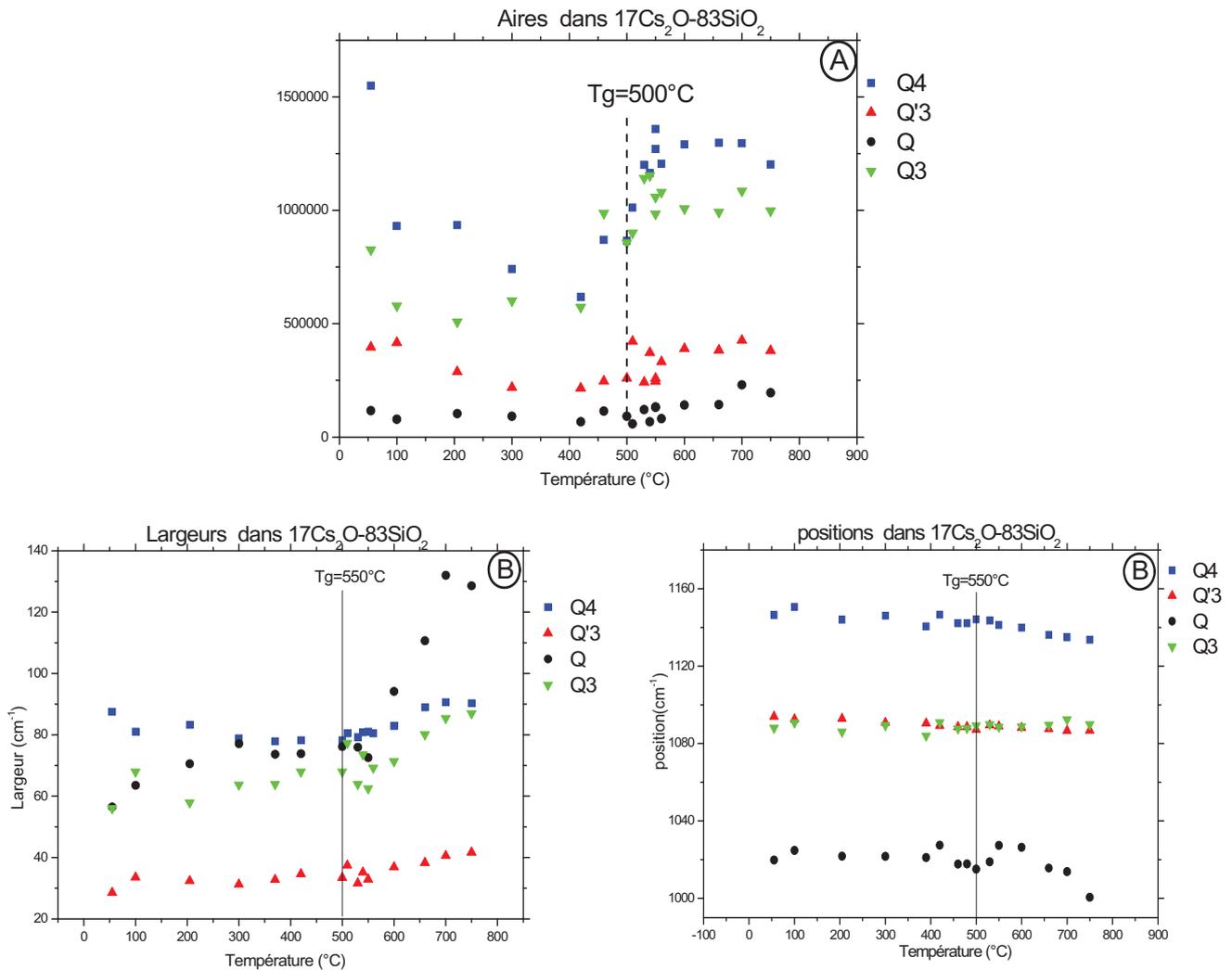


Figure III. 17 : Evolution d'aire(A), largeur(B) et de position (C) en fonction de la température des entités Q_4 (en bleu), Q_3 (en vert), Q'_3 (en rouge) et Q (en noir) pour la composition $17\text{Cs}_2\text{O}-83\text{SiO}_2$

Le passage de la T_g est marqué par une très importante augmentation de l'intensité des modes Q_4 et Q_3 , dont l'intensité est quasiment doublée, alors qu'elle diminuait progressivement (surtout Q_4) entre l'ambiante et la T_g . L'aire des deux modes Q et Q'_3 (assimilé au Si-O-Si) présente également une légère croissance après la T_g . Il faut mentionner que pour ce système $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$, on a toujours l'effet de section efficace qui disparaît autour de 20% molaire de Cs_2O . Donc sera intéressant d'étudier un verre au dessus de ce pourcentage d'oxyde d'alcalin.

En dessous de T_g , les largeurs restent généralement constantes en fonction de la température et croissent juste après la température de transition vitreuse. Ceci montre l'augmentation de désordre en chauffant le verre.

La position quant à elle ne varie pas de plus de 10 cm^{-1} quel que soit le mode de vibration observé dans cette gamme de température.

III.3 Spectroscopie Infrarouge

III.3.1 Spectres infrarouge

La Figure III.18 présente les spectres de réflexion infrarouge des verres du système binaire $xR_2O-(1-x)SiO_2$ pour des teneurs en oxyde d'alcalins de 5 à 33 % molaires avec $R = Cs$ ou Rb .

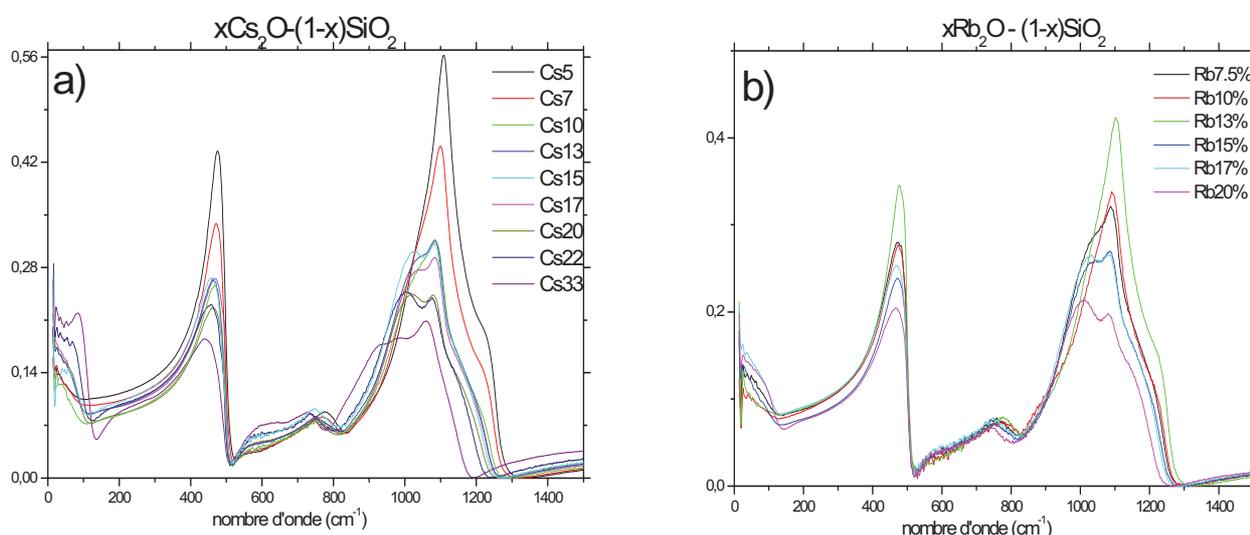


Figure III.18 : Spectres de réflexion infrarouge des verres du système binaire $xCs_2O-(1-x)SiO_2$ (a) et $xRb_2O-(1-x)SiO_2$ (b)

Comme le montre la figure, l'accroissement de la teneur en oxyde d'alcalin entraîne une évolution progressive mais importante de certaines bandes du spectre de réflexion. On peut distinguer une diminution globale de l'intensité des bandes situées au dessus de 300 cm^{-1} . Une comparaison avec le spectre de la silice montre que ces bandes ont pour origine le réseau silicaté. Plus particulièrement, le groupement de bandes situées entre 900 et 1250 cm^{-1} correspond à des vibrations d'étirement antisymétrique des tétraèdres SiO_4 . L'existence de plusieurs composantes dans ce groupe est liée à la présence d'espèces plus ou moins polymérisées et à la signature de modes plus délocalisés intervenant dans les zones les moins dépolymérisées. Les bandes intervenant entre 550 et 900 cm^{-1} sont dues à des modes de vibration intertétraédriques. Finalement, la gamme spectrale autour de 450 cm^{-1} est associée à

des mouvements de flexion des liaisons du tétraèdre SiO_4 . La bande large à basse fréquence présente une tendance inverse, son poids spectral augmente proportionnellement avec la concentration en césium. Cette bande est donc naturellement reliée aux oscillations du cation dans sa cage d'oxygène.

Les spectres de réflexion des différentes compositions ont été reproduits pour les verres au césium à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique contenant 13 gaussiennes causales (Figure III.19 et Figure III.20).

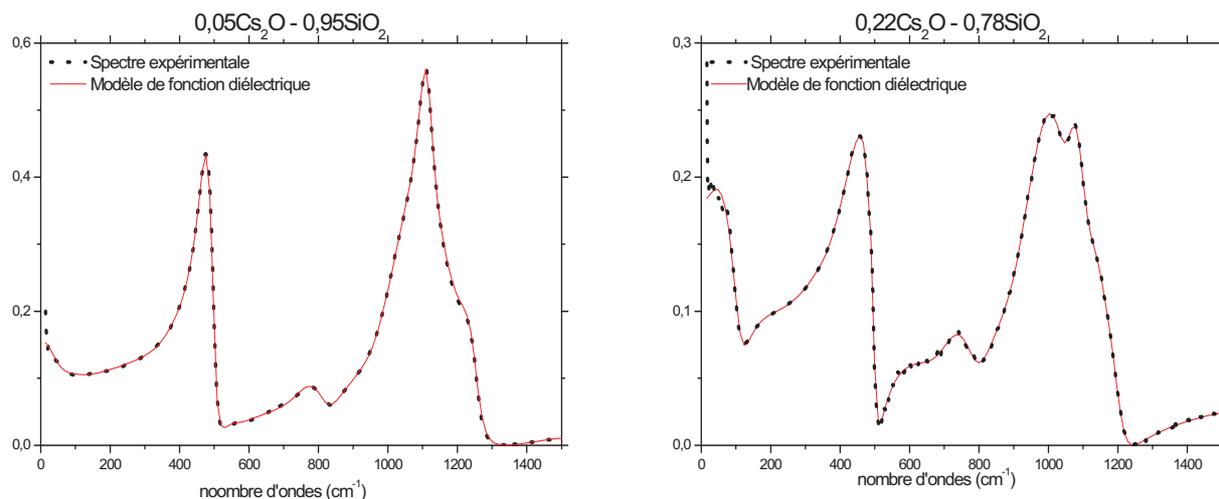


Figure III.19 : Spectres de réflexion infrarouge pour 2 compositions du système $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$. Les lignes rouges continues représentent les simulations tandis que les points noirs représentent les spectres expérimentaux.

Une représentation des différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique est aussi reportée dans la Figure III.19 pour la composition contenant 10% d'oxyde de césium.

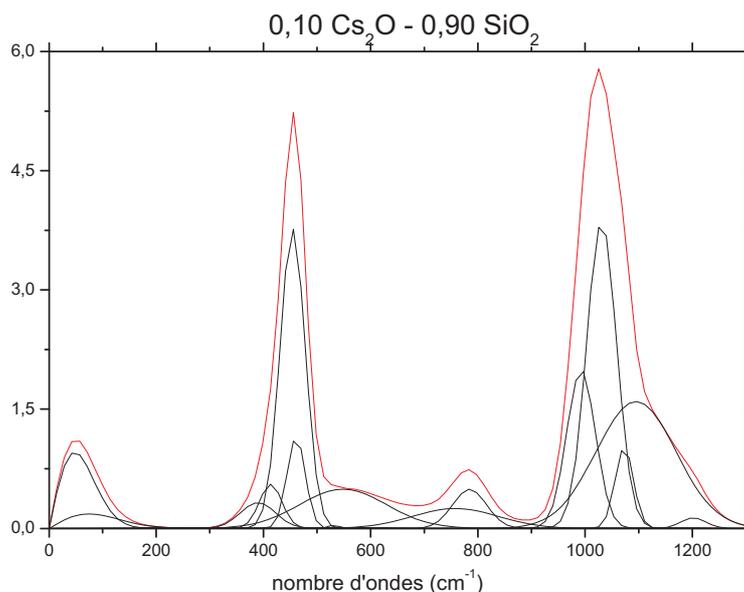


Figure III.20 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique du verre contenant 10% molaire d'oxyde de césium (en rouge). Les courbes (en traits pleins) représentent les contributions des 14 modes vibrationnels.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur la région autour de 1000 cm^{-1} où on retrouve les modes qui correspondent aux vibrations des tétraèdres Q_n (Q_4 , Q_3 et Q_2). Ensuite elles seront comparées à celles obtenues en Raman en configuration VV et VH dans la même gamme de fréquence.

III.3.2 Modes de vibrations Infrarouge:

Comme on peut le voir sur la Figure III.21, les positions des pics d'absorption de l'ensemble des modes semblent évoluer de façon monotone avec la teneur en Cs_2O , sauf pour le mode de vibration m_3 , assimilé au désordre dynamique, qui chute à partir de 20% de Cs_2O .

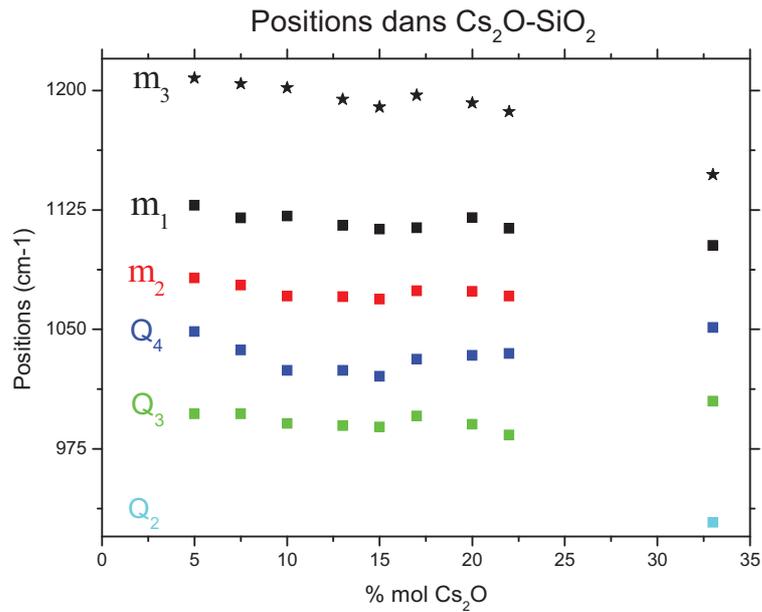


Figure III.21: Positions des modes de vibration en fonction de la teneur en oxyde de césium

Le mode de vibration m_2 (en rouge) est assimilé au mode de vibration délocalisé de Si-O-Si [17, 18], les modes de vibrations Q_4 (en bleu), Q_3 (en vert) et Q_2 (en bleu ciel, qui apparaît à 33% molaire de Cs_2O) sont assimilés aux modes localisés de tétraèdre signant les espèces Q_n . (voir Figure III.22), tandis que le mode de vibration m_1 (en carrés noirs) sont assimilés au désordre dynamique.

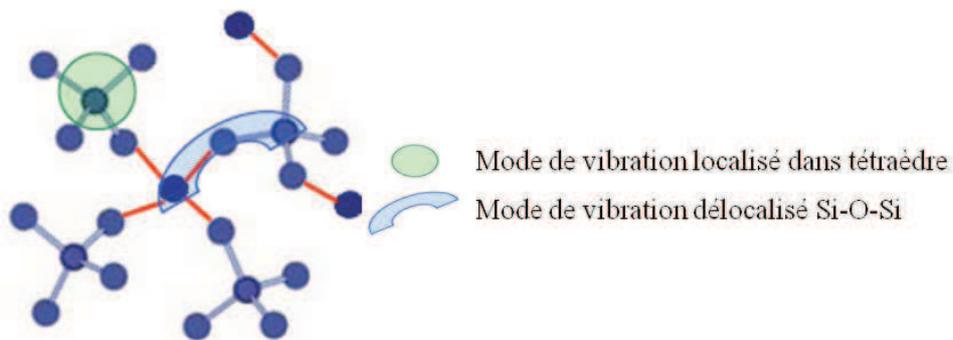


Figure III.22: Schématisation des modes de vibrations localisés dans tétraèdre et délocalisé de Si-O-Si

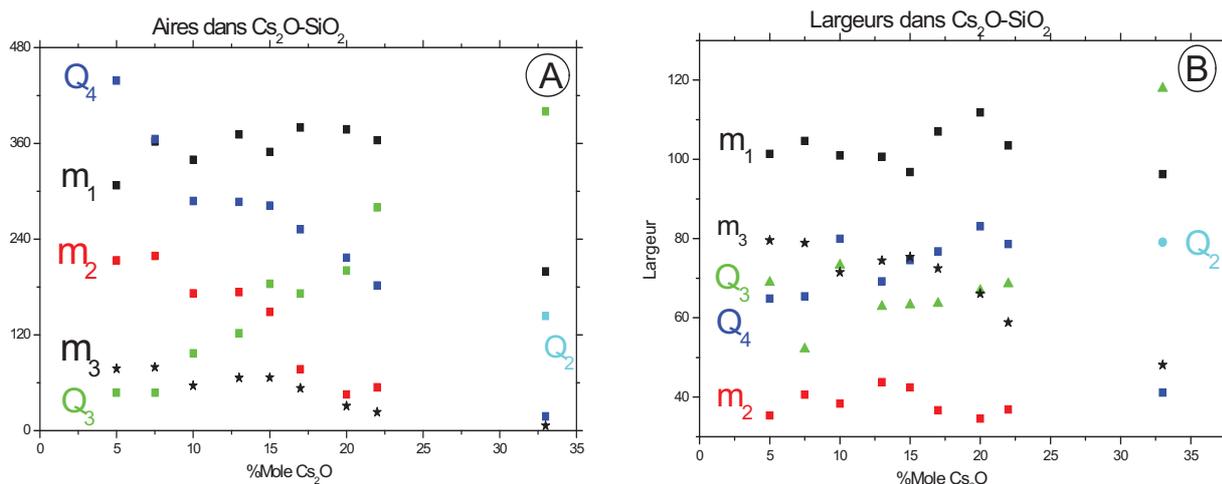


Figure III.23 : Aires (A) et largeurs(B) des modes de vibration en fonction de la teneur en oxyde de césium

La Figure III.23 présente l'évolution des aires (A) et des largeurs (B) des modes de vibration autour de 1000 cm^{-1} en fonction de la teneur en Cs_2O . L'aire des deux modes m_1 et m_3 (en noir) évolue peu en fonction de la composition.

Par contre, l'évolution des aires et des largeurs pour les autres modes montre la présence de changements importants autour de 20% molaire de césium :

- croissance de l'aire et de la largeur pour le mode Q_3 avec l'ajout d'oxyde de césium.
- diminution d'aire d'espèce Q_4 avec une augmentation de largeur suivie par une chute à 20%.
- décroissance brutale du mode m_2 , assimilé au mode de vibration délocalisé de Si-O-Si [18], montrant la rupture de cette liaison avec l'augmentation de Cs_2O .

III.4 Comparaisons des modes de vibration Raman et Infrarouge

La Figure III.24 présente la comparaison de déconvolution, dans le système $0.5\text{Cs}_2\text{O} - 0.95\text{SiO}_2$ autour de 1000 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation de Q_n pour suivre la dépolymérisation du réseau silicaté, entre les deux configurations verticale-verticale et verticale-horizontale Raman avec les modes de vibrations Infrarouge ; la partie imaginaire de la fonction diélectrique ($I_m(\epsilon)$) correspond aux modes optiques transverses (TO) ainsi que la partie imaginaire de l'inverse de la fonction diélectrique ($I_m(1/\epsilon)$) correspondant aux modes

optique transverses longitudinales. On distingue deux types de vibration symétrique (ν_1) Raman et antisymétrique (ν_3) Infrarouge.

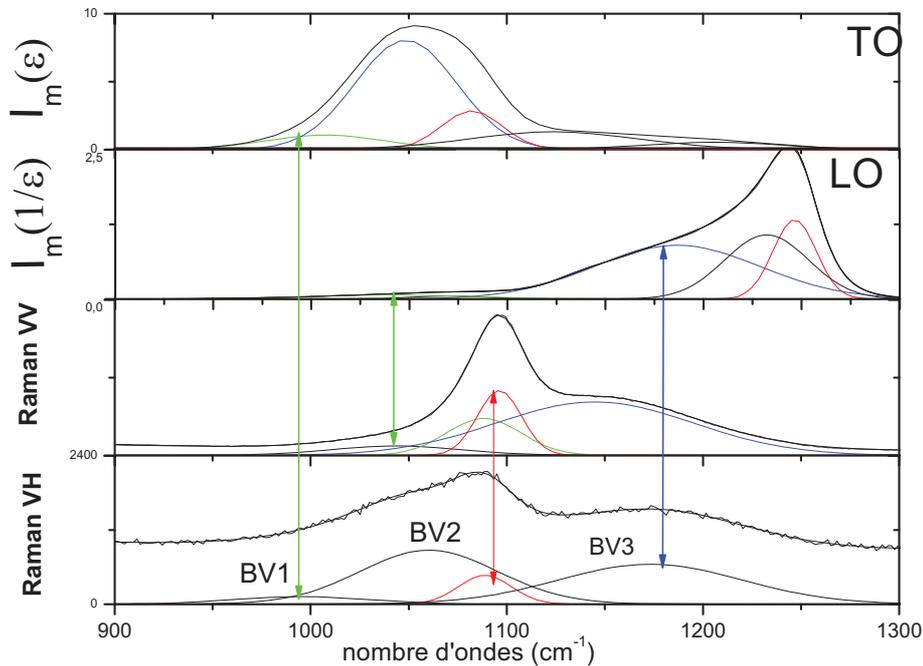


Figure III.24 : Comparaisons dans le système $0.5\text{Cs}_2\text{O} - 0.95\text{SiO}_2$ des différents modes de vibrations en Raman (configuration VV et VH) avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique ($I_m(\epsilon)$, correspond aux modes optique transverses) ainsi que son inverse ($I_m(1/\epsilon)$, correspond aux modes optiques longitudinaux) : *Les modes $Q_4 \nu_1$ pour le Raman et ν_3 pour l'Infrarouge sont représentés en bleu. * $Q_3 \nu_1$ pour le Raman et ν_3 pour l'Infrarouge sont représentés en vert. *Les modes assimilés à Si-O-Si sont en rouge.

Les modes Q_4 sont représentés en bleu, les modes Q_3 en vert et les modes assimilés à Si-O-Si sont en rouge. A partir des déconvolutions des différents modes de vibration Raman (VH et VV) et Infrarouge (ϵ et $1/\epsilon$) on peut corréliser entre ces modes, on remarque que :

- La bande Q_3 type ν_3 TO, correspond à la bande de vibration BV1 dans le spectre Raman en configuration VH (Verticale-Horizontale).
- La bande Q_3 type ν_3 LO, correspond à la bande Q (en noir) dans le spectre Raman en configuration VV (Verticale- Verticale).
- La bande Q_4 type ν_3 LO correspond à la bande BV3 dans le spectre Raman en configuration VH (Verticale-Horizontale).

On remarque un déplacement de 10cm^{-1} qui pourrait être du à l'imprécision de reconstitutions des spectres Raman et Infrarouge.

Les deux configurations de polarisation Raman (VV et VH) contiennent beaucoup d'information sur les bandes de vibration symétrique et antisymétrique, qui sont en cohérence avec les résultats de simulation obtenue par la spectroscopie Infrarouge.

Partie B : Spectroscopie de diffusion Raman – Cartographie Raman

III.1 Introduction

Cette partie rassemble deux études sur des points spécifiques, la première porte sur la silice, pôle $x=0$ de nos verres binaires, et la seconde présente l'emploi de la cartographie Raman pour l'étude d'inhomogénéités dans les verres : les binaires Rb et Cs, ainsi qu'une autre composition plus complexe.

III.2 Silice à très haut rapport signal/bruit

III.2.1 introduction

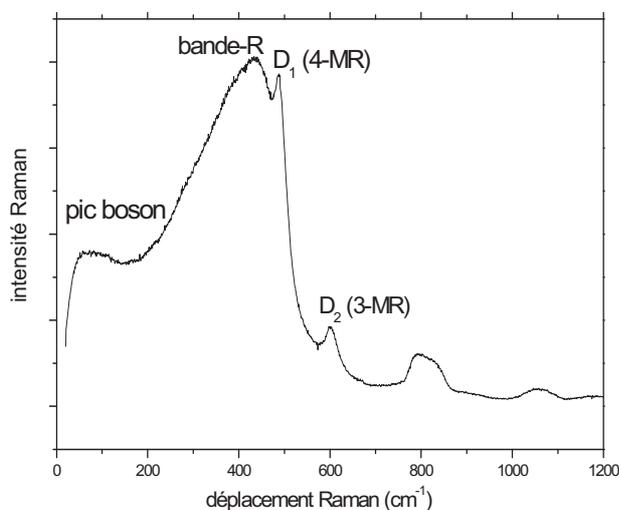


Figure III.25 : Spectre Raman bien connu de la silice amorphe, le pic boson autour de 50cm^{-1} , bande-R vers $200\text{-}400\text{cm}^{-1}$, $D_1=495\text{ cm}^{-1}$ (anneaux à 4 tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$: 4-MR) et $D_2=605\text{ cm}^{-1}$ (anneaux à 3 tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$: 3-MR)

Cette étude a permis de mettre en évidence de nouvelles signatures structurales dans le spectre Raman de la silice amorphe à basse fréquence (Figure III.25), obtenues par des expériences à très haut rapport signal/bruit. Lors de réglages fins du spectromètre sur une silice de référence, pour préparer les mesures sur les verres Cs et Rb, nous avons distingué

des bosses, émergeant à peine du bruit, sur le front basse fréquence de la bande-R. Ces bosses ne correspondent à rien d'identifié et publié dans la littérature, nous avons alors approfondi cette étude.

La spécificité de ces expériences était le temps d'acquisition, jusqu'à 20 heures, afin d'augmenter sensiblement le rapport signal/bruit. Par ailleurs tous les paramètres des spectromètres étaient optimisés avant chaque mesure.

III.2.2 Spectre Raman à très haut rapport signal / bruit de la silice

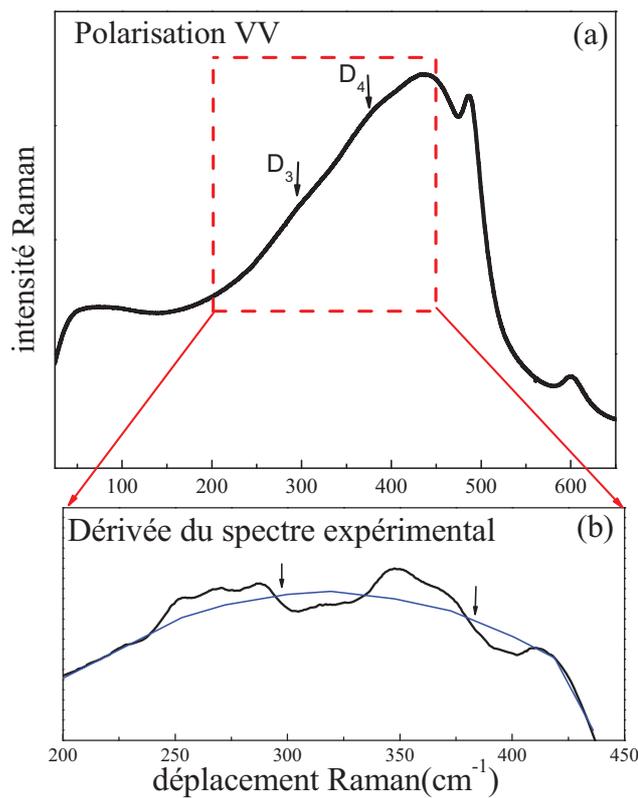


Figure III.26 : (a) Spectre Raman de la silice avec 17h d'accumulation (en polarisation VV, laser 514.5nm, configuration à 90°) Les flèches dénotent la position des épaulements. La zone en pointillés rouges est agrandie dans l'encart inférieur (b). (b) Dérivée de la gamme spectrale 200-450 cm^{-1} du spectre Raman de SiO_2 , permettant la détermination précise de la position des bosses (indiquées par des flèches) la ligne bleue est la dérivée d'un spectre hypothétique qui n'aurait aucun point d'inflexion dans le côté basse fréquence de la bande R.

La Figure III.26-a) présente le spectre Raman on configuration de polarisation VV de SiO_2 dans la gamme spectrale 25-650 cm^{-1} . Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, ce spectre a été acquis avec un temps d'acquisition très long (17h). On observe deux bosses supplémentaires près de 300 cm^{-1} et 400 cm^{-1} en plus des signatures bien connues du pic

boson, de la bande-R, et des raies D_1 et D_2 . Ces bosses sont relativement larges, et émergent à peine du signal sous-jacent. Si la mesure est faite avec des temps d'acquisition plus courts, elles ne donnent aucune inflexion détectable sur le front de montée de la bande-R.

Ces signaux sont très faibles, et donc avant d'affirmer de manière indubitable leur existence, nous avons tout d'abord dû éliminer toute éventuelle possibilité d'artefact, en multipliant les tests sur les conditions expérimentales :

- Deux spectromètres : Renishaw Invia avec un microscope Leica DM 2500 (géométrie de rétrodiffusion et configuration de micro-Raman), et Jobin-Yvon T64000 en configuration triple soustractive (mode macro - 90°). Les deux systèmes sont les multicanaux avec des détecteurs CCD.
- Différentes longueurs d'onde d'excitation de laser : 457nm, 514nm (Ar⁺) et 633 nm (He - Ne).
- Deux objectifs différents (x20 et x50) afin de vérifier l'effet de l'ouverture numérique et les effets de polarisation.
- La taille de l'échantillon (épaisseur de 1cm à 1mm), afin de vérifier des possibles effets d'interférences ou de réflexion entre la face avant et arrière de l'échantillon.

Toutes ces mesures ont confirmé le spectre avec les épaulements de la Figure III.26-a). Les échantillons de silice étaient de type de Corning 7980, un essai a été fait sur un échantillon 7980, thermiquement traité à 1200°C pour changer la température fictive (Corning 7980 $T_f = 1020^\circ\text{C}$). Le spectre obtenu est similaire à ceux obtenus précédemment, avec des épaulements analogues aux mêmes fréquences.

Pour déterminer plus précisément les positions de ces bosses, il est utile de voir la dérivée du spectre (Figure III.26-b)) beaucoup plus sensible aux petites variations. La dérivée a été exécutée par le logiciel OriginPro8.1, avec un lissage de Savitzky-Golay. Le maximum d'un pic dans la courbe originale correspond à une valeur nulle dans la courbe dérivée. Les positions des bosses peuvent alors être déterminées plus précisément à partir de la Figure III.26-b : ≈ 295 et $\approx 380 \text{ cm}^{-1}$, avec une incertitude de 5 cm^{-1} . Ci-après ils seront notés respectivement D_3 et D_4 , par analogie avec les bandes D_1 et D_2 .

La présence des deux bandes $D_3 \approx 295$ et $D_4 \approx 380 \text{ cm}^{-1}$ est donc établie, et même si à notre connaissance ils n'ont pas été rapportés explicitement auparavant, on pouvait soupçonner leur présence dans certains papiers comme par exemple ceux très récents de Haines *et al.* et Goller *et al.* [19, 20].

Dans la région de fréquence de la bande-R, les déconvolutions pour reproduire les formes des raies ne sont pas univoques. En conséquence, le fait de fixer les deux fréquences aux valeurs déterminées de D_3 et D_4 a un intérêt considérable sur la précision de l'ajustement réalisé.

III.2.3 Déconvolution du spectre Raman de la silice

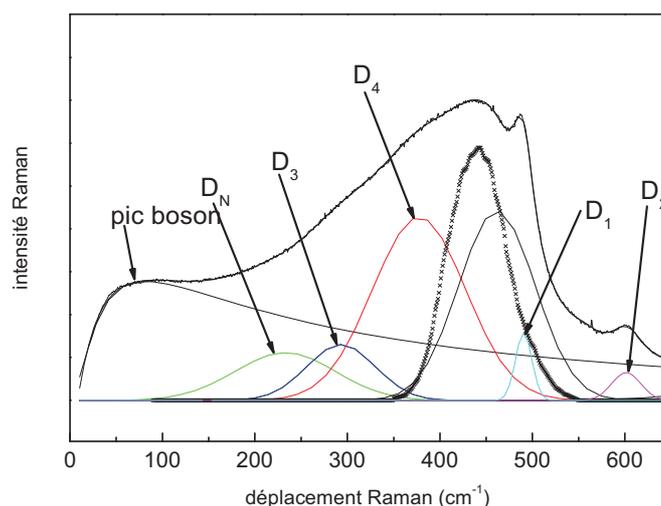


Figure III.27 : Déconvolution du spectre Raman de la silice amorphe en polarisation VV sur la gamme spectrale 15-650 cm^{-1}

La Figure III.27 présente la déconvolution du spectre Raman de la silice, nous avons utilisé une fonction log-normale pour le pic boson et des fonctions gaussiennes pour les autres bandes. On peut voir en plus des bandes $D_1 \approx 495 \text{ cm}^{-1}$, $D_2 \approx 605 \text{ cm}^{-1}$ et la bande $\approx 465 \text{ cm}^{-1}$ (maximum de la bande - R), les nouvelles bandes à $D_3 \approx 295 \text{ cm}^{-1}$, et $D_4 \approx 380 \text{ cm}^{-1}$, et il est nécessaire d'introduire une fonction gaussienne à 245 cm^{-1} , appelée D_N , afin de reproduire la réponse Raman dans cette région.

Notons que les fréquences ne coïncident pas avec celle des polytypes cristallins de SiO_2 [21] (quartz, cristobalite, tridymite, stishovite, coesite). Cependant, le spectre Raman de la silicalite-1-F [19] (Figure III.28) est dominé par une raie fine et intense située à 380 cm^{-1} et une seconde juste en-dessous de 300 cm^{-1} . Ces valeurs sont très proches de celles montrées dans nos résultats. Cette structure cristalline silicalite-1-F est une zéolite caractérisée par la présence de plusieurs types d'anneaux SiO_2 à grands nombres de tétraèdres (5, 6 et plus).

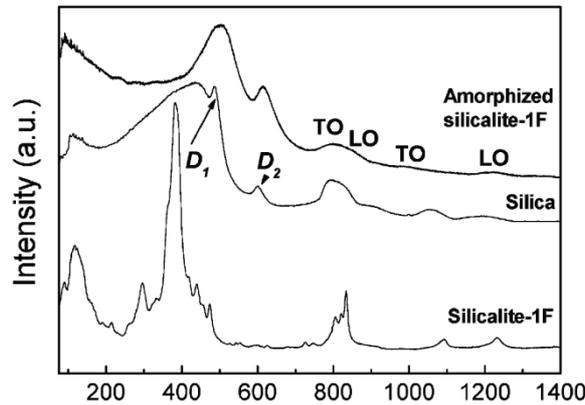


Figure III.28 : Spectres Raman de silicalite-1-F, de la silice amorphe et de silicalite-1-F amorphe sous pression[19].

En outre, pour la silice, on sait, à partir de la dynamique moléculaire, que la statistique d'anneaux est dominée par des anneaux de taille supérieure ou égale à cinq tétraèdres (notés par la suite : 5+MR), tandis que les anneaux à trois (3-MR pour membered rings) et anneaux à quatre tétraèdres (4-MR) sont marginaux [22, 23]. En fait, les 3-MR et 4-MR apparaissent dans le spectre Raman vu leur fort découplage avec les autres degrés de liberté. Ceci a été particulièrement bien mis en évidence par des mesures d'optique picoseconde, par Burgin *et al.* [24]. Par conséquent, on peut assigner l'ensemble des bandes employées ici pour décrire la réponse Raman de la silice ($200-450\text{ cm}^{-1}$) à la vibration des différents anneaux, par ordre de fréquences décroissantes, aux anneaux de taille croissante de tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$, 5, 6, 7 tétraèdres, et plus. Une discussion plus détaillée des interprétations de des résultats est donnée en Annexe 4.

III.2.4 Conclusion

La spectroscopie de Raman était bien connue pour être une sonde très sensible des organisations en anneaux à 3 et 4 tétraèdres dans la silice, grâce à leur découplage du reste de la densité d'états vibrationnels. La présente étude permet de montrer que les anneaux de taille supérieure sont également accessibles par diffusion Raman, certes de manière moins évidente, mais cependant sans la moindre ambiguïté, alors que la présence de tels anneaux n'avait jusqu'ici été proposée que via des méthodes numériques. Les fréquences ainsi obtenues devraient permettre par la suite une précision bien plus grande dans la détermination des paramètres caractéristiques des spectres Raman basses fréquence de la silice.

III.3 Cartographie Raman

III.3.1 Principe de la cartographie Raman

La cartographie Raman permet l'acquisition de spectres, en balayant sur une surface qui peut aller jusqu'à quelques mm², avec une résolution spatiale micrométrique. Une zone d'intérêt est sélectionnée à la surface de l'échantillon, visualisée grâce à une caméra vidéo. La zone à analyser est ensuite divisée en petits domaines de taille définie. Le laser est alors focalisé sur le premier domaine et le spectre Raman correspondant est enregistré. L'échantillon étant monté sur une platine motorisée en XYZ, il est déplacé de façon à ce que le laser soit focalisé sur le deuxième domaine où un autre spectre Raman est collecté, et ainsi de suite. Il y a donc à la fin de l'analyse autant de spectres que de domaines individuels, la durée de l'expérience dépendant notamment du nombre de ces domaines, défini au départ.

III.3.2 But d'étude

Dans ce chapitre on va illustrer sur deux échantillons différents, la sensibilité de la cartographie Raman, et des méthodes statistiques qui permettent de traiter le grand volume de données obtenu. Le premier est un verre complexe, qui présente des défauts sous forme des nappes. Il s'agit pour nous ici d'un système modèle d'inhomogénéité qui va nous permettre de développer la méthodologie. Le deuxième cas est celui de l'un de nos verres de référence, un verre binaire de césium, qui a subi un traitement thermique et qui présente des fissures sur la surface.

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Renishaw Invia Reflex (Figure III.29) (voir *Chapitre II : techniques expérimentales*), doté d'un système d'imagerie 'ligne' Streamline et d'un microscope Leica DM 2500. Nos expériences ont été menées avec une source laser à argon ionisé (514,5 nm) et un réseau à 1800 traits/mm pour une meilleure résolution.

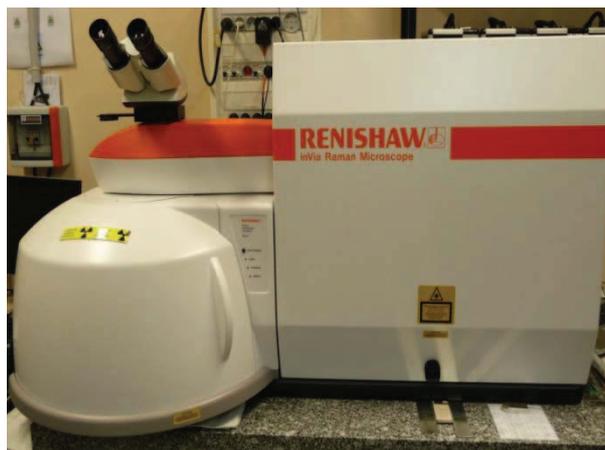


Figure III.29 : Spectromètre Renishaw Invia Reflex

III.4 Méthodes d'analyse statistique

Une cartographie de 1mmx1mm avec une résolution de 1 μ m, représente 1 million de spectres. Même si toutes les images cartographiques ne sont pas aussi lourdes – on n'a pas nécessairement besoin d'une résolution micrométrique sur une image millimétrique – il n'en reste pas moins que les volumes de données générés nécessitent des moyens spécifiques de traitement. Différentes méthodes de traitement de type analyse multivariée peuvent être utilisées, toutes ont pour principe de reconstruire l'ensemble des données à partir de spectres individuels pondérés par un score. Le nombre de spectres individuels dépend de l'inhomogénéité du système, du nombre de degrés de libertés. Les cartes des scores de ces différentes composantes individuelles permettent ensuite de visualiser les différentes zones de l'échantillon considéré. Ces traitements statistiques permettent de mettre en évidence des inhomogénéités extrêmement faibles.

Différentes approches de ce type existent, nous avons ici retenu deux méthodes d'analyses qui sont décrites ci-dessous, puis appliquées aux deux cas étudiés ici: **PCA** (analyse en composantes principales) et **DCLS** (Direct classical least squares component analysis).

III.4.1 PCA : analyse en composantes principales

La PCA est une technique qui est utile pour la compression et la classification des données. Le problème consiste à réduire la dimensionnalité d'un ensemble des données en

trouvant un nouvel ensemble de variables plus petit que l'ensemble original, qui néanmoins contient la plupart de l'information utile sur l'échantillon. Les composantes du spectre sont construites par le logiciel sur la base d'un traitement statistique. Un spectre moyen est construit à partir de l'ensemble des spectres de la cartographie, puis chaque spectre est analysé afin d'identifier des composantes de base (appelées composantes principales CP). Chaque composante permet de construire une coordonnée X_{new} , et chaque spectre peut ensuite être exprimé dans ce nouveau système de coordonnées.

Les coordonnées sont définies par une relation du type :

$$X_{\text{new}} = T * V + E$$

Avec V : Composante principale (CP), T : Score et E : Matrice de base. Il s'agit quelque sorte d'une bloc-diagonalisation du problème, de manière à diminuer la dimension de l'espace et le nombre de degrés de libertés, et regroupant les spectres analogues.

L'avantage de l'approche PCA est qu'on n'a besoin d'aucun spectre de référence et qu'on ne fait aucun présupposé, L'inconvénient est que ces composantes principales sont différentes de spectres physiques (une CP peut être positive ou négative, et contenir plusieurs raies ; son score peut également être positif ou négatif).

Les nouvelles variables (composantes principales PC), sont non corrélées (mathématiquement, elles correspondent à des dimensions orthogonales), et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient, des plus significatives au moins significatives. Le principal usage de la PCA est de réduire la dimensionnalité tout en conservant le plus d'information possible. La 1^{ère} composante, quelque peu équivalent à un spectre moyen, contient la plus grande quantité d'information, la 2^{ème} un peu moins, et ainsi de suite. En général quelques composantes sont suffisantes pour décrire les données, les composantes d'ordre supérieur ne sont quasiment que du bruit et peuvent être négligées

III.4.2 DCLS: Direct classical least squares component analysis

Cette méthode consiste à ajuster les données expérimentales par une combinaison linéaire de spectres de référence, les spectres de référence étant les spectres expérimentaux des phases pures suspectées d'être présentes. Les composantes du spectre sont construites à partir de spectres expérimentaux réels identifiés dans le spectre étudié, ou connus pour y être présents. On construit alors un système de coordonnées par une relation du type :

$$X_{\text{new}} = T * V + E$$

V: matrice du spectre de référence, T: Score et E: Matrice de base.

L'avantage de cette technique est de fournir des résultats plus physiques qu'avec la technique PCA, l'inconvénient est qu'elle est inutilisable sans toutes les références du système. La PCA permet donc dans une première étape d'estimer le nombre de degrés de libertés et donc le nombre de phases ou d'espèces présentes, et l'allure des composantes permet d'avoir une première idée des spectres individuels. Dans une seconde étape, on pourra ainsi choisir des spectres de référence pour une analyse DCLS, plus physique.

III.5 Etude spectroscopique du verre complexe

Cette étude porte sur la caractérisation de la nature des nappes sur un échantillon de verre plat complexe (Figure III.30) contenant SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , SO_3 . Ces nappes sont des hétérogénéités d'indice optique (10^{-4} , 10^{-5}) de faible épaisseur (10 à 100 μm) observables en transmission dans la tranche du verre plat.

L'objectif de cette étude est voir si ces nappes peuvent être corrélées à une inhomogénéité des spectres Raman, pour ensuite statuer sur leur nature.

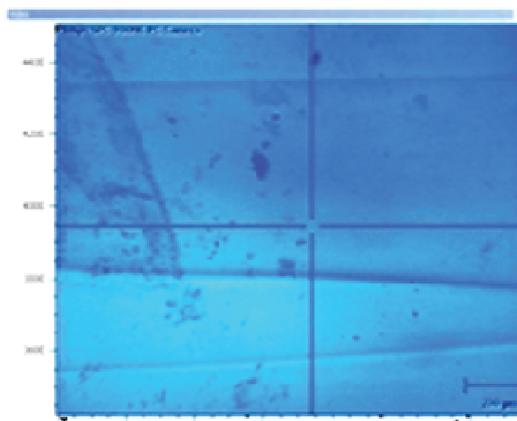


Figure III.30 : Image en microscopie optique de nappes sur le verre étudié

La résolution spatiale est inférieure à 10 μm (échelle des nappes) et la course de mesure est suffisante (de l'ordre du mm). Les méthodes d'imagerie Raman sont extrêmement sensibles à toute inhomogénéité de composition ou de contrainte. Le traitement des images Raman doit permettre de relier ces possibles inhomogénéités de spectres à des paramètres de composition chimique.

III.5.1 Présentation de l'échantillon

L'échantillon a été découpé selon les pointillés bleus indiqués sur la figure ci-dessous, puis poli optiquement. Les pointillés rouges visualisent une cassure qui s'est opérée lors du polissage, et qui est due le plus probablement à une relaxation mécanique brutale provoquée par le défaut qui fait l'objet de cette étude.

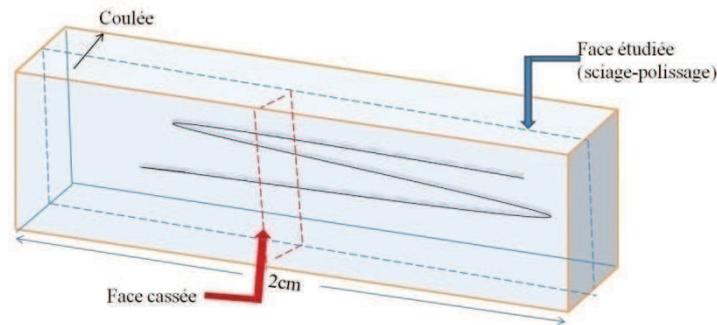


Figure III.31: Présentation de l'échantillon et sa préparation. La nappe étudiée est représentée par le trait noir en "S"

III.5.2 Résultats de la cartographie Raman

III.5.2.1 Spectres Raman

La Figure III.32 montre les spectres Raman enregistrés pour un volume diffusant sur la nappe (zone de défaut), et en dans une zone homogène (hors zone de défaut). Aucune différence entre ces deux spectres ne peut être mise en évidence par simple comparaison directe, ni même calculée.

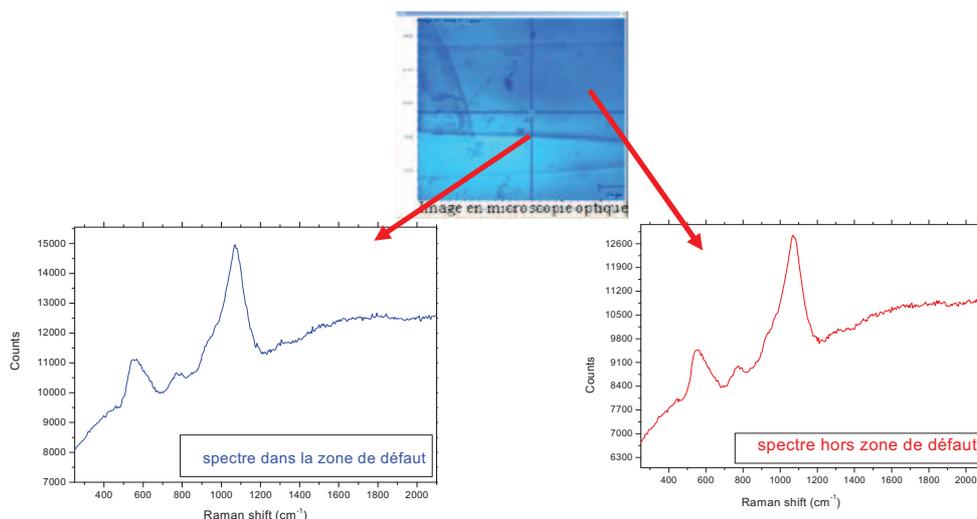


Figure III.32: spectres Raman enregistrés pour un volume diffusant sur la nappe (zone de défaut) en bleu et dans une zone homogène (hors zone défaut) en rouge

Ce constat n'étonne pas puisque, compte tenu du mode de fabrication de ce verre, nous nous attendons à des variations extrêmement faibles de composition, contraintes ou d'ordre local. Nous avons donc effectué une approche par imagerie Raman.

III.5.2.2 Cartographie Raman

La méthode consiste à enregistrer des spectres en balayant une surface définie, déplaçant le volume diffusant dans l'échantillon par pas de l'ordre de 1 μm . L'étape suivante est un traitement statistique des quelques dizaines de milliers de spectres enregistrés, effectués grâce au logiciel Renishaw Wire 3.2 et son module Chimiométrie.

La Figure III.33 visualise les deux zones de l'échantillon, pour lesquelles une cartographie a été effectuée, plus de 50 000 spectres ont été enregistrés pour chaque cartographie.

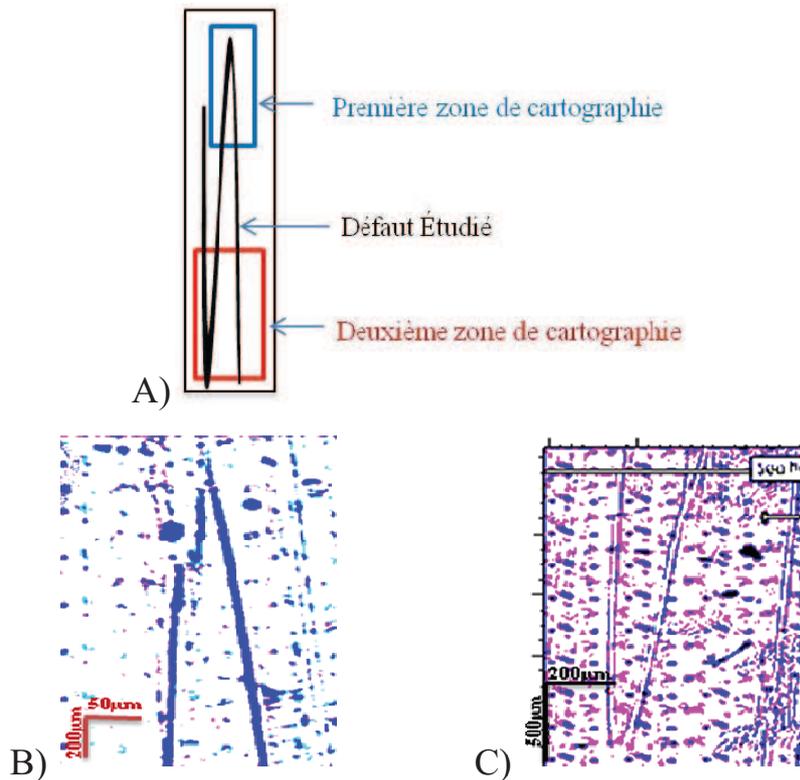


Figure III.33 : Schéma des zones de défaut étudiées (A) images en microscopie optique des deux zones de défaut étudiées : B) première zone de défaut C) deuxième zone de défaut.

III.5.3 Résultats des analyses statistiques

III.5.3.1 PCA

L'approche PCA a permis de mettre en évidence quatre composantes principales. La première correspond à un spectre moyen (très proche des spectres expérimentaux puisque les variations sont très faibles). Les deux suivantes sont représentées sur la Figure III.34. Sur l'image en microscopie optique, la zone cartographiée visualise par une échelle de couleurs la pondération (le score) de chaque composante du spectre Raman

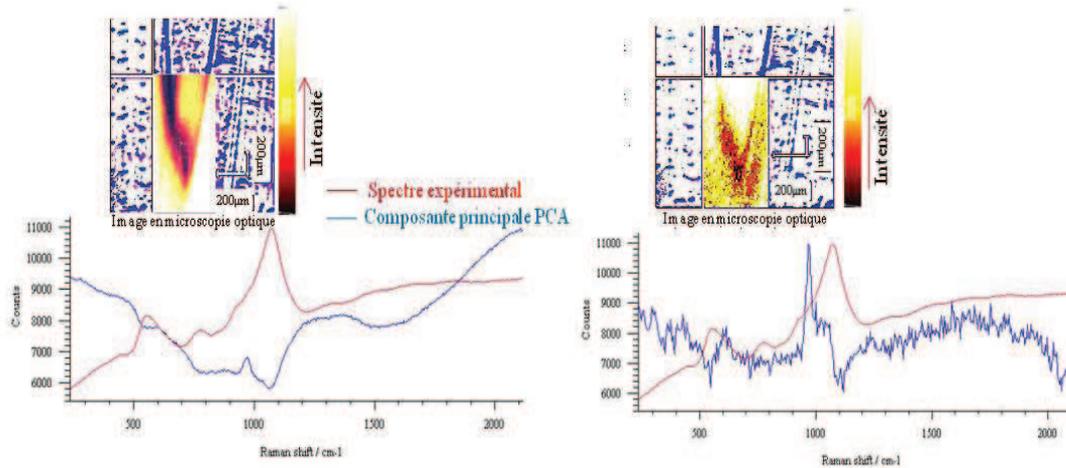


Figure III.34 : Analyse en composantes principales, ici l'exemple des 2 PCA calculées.

On remarque que cette analyse donne une signature spectrale fine vers 966 cm^{-1} sur les deux composantes présentées sur la Figure V.6. On a pu associer ce pic au mode symétrique de respiration de SO_4^{2-} , que nous avons déjà observé sur les verres silicatés au sulfate (cf. Chapitre II-synthèse des verres). On remarque également sur la première de ces deux composantes une fluorescence qui relève le spectre vers les hautes fréquences.

III.5.3.2 DCLS

Pour ce traitement, trois spectres de référence ont été utilisés. L'ensemble des spectres est bien sûr dominé par le spectre du verre; aux hautes fréquences on a observé deux types de profils, correspondant à deux niveaux élevés de signal, que nous interprétons comme deux types de fluorescences. Ceci nous a amené à choisir deux spectres de références différents choisis parmi le jeu de données expérimentales, qui sont caractéristiques du verre et de chacune de ces fluorescences. Une autre solution, a priori mathématiquement plus judicieuse, aurait été d'utiliser trois composantes à la place de deux : l'une pour le verre, et une pour chacun des profils de fluorescence. Mais on augmente aussi alors le nombre de paramètres, et il nous a semblé préférable de privilégier l'analyse du signal sulfate, en limitant le nombre d'autres composantes. Le troisième spectre de référence a été construit pour rendre compte du mode de vibration symétrique de l'ion SO_4^{2-} : une gaussienne centrée sur la fréquence 966 cm^{-1} .

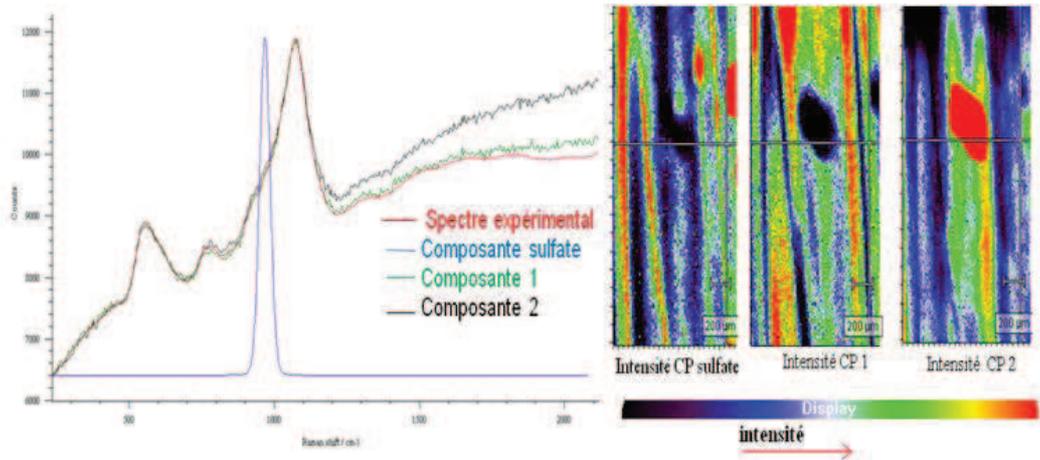


Figure III.35 : décomposition DCLS et images où l'échelle de couleurs visualise l'intensité (le score) des différentes composantes de références. La tache au centre des cartes (noire pour sulfate et CP1) ou rouge (CP2) ne correspond pas à une caractéristique intrinsèque de l'échantillon mais provient d'un résidu de dépôt de carbone effectué pour permettre des expériences au MEB

La Figure III.35 représente d'une part un spectre expérimental typique et les trois composantes utilisées dans le processus DCLS, et d'autre part des cartes de scores, avec une échelle de couleurs représentant l'intensité des différentes composantes du spectre.

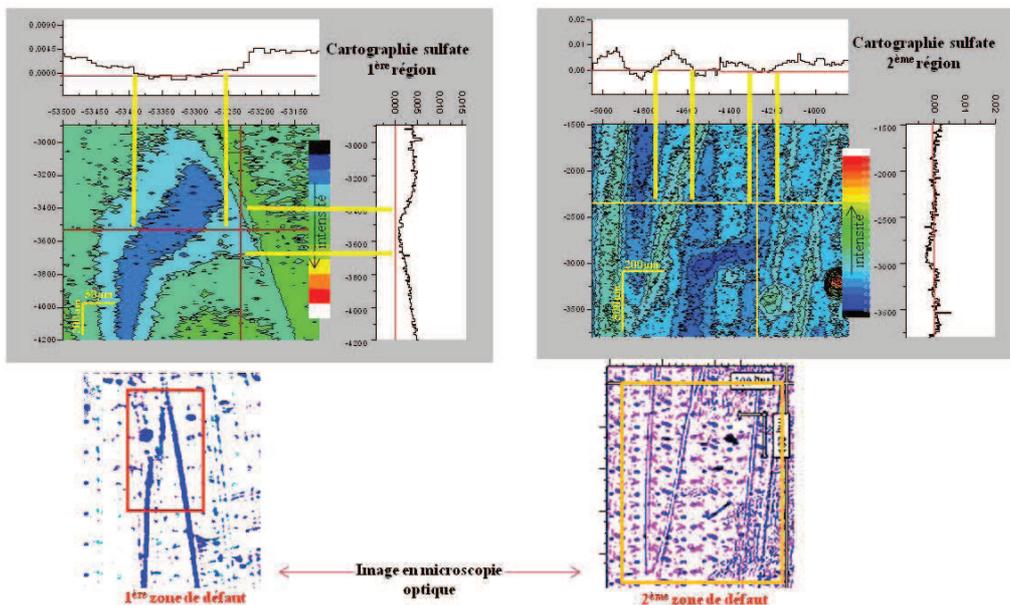


Figure III.36 : images donnant une vue globale des deux zones de défauts étudiées

La Figure III.36 présente de manière plus détaillée les deux régions les plus intéressantes de la carte pour la composante SO_4^{2-} . On constate que la répartition du soufre est inhomogène autour des nappes.

Dans la première zone de défaut (extrémité du repliement de la nappe) l'intensité du signal donné par le mode de vibration symétrique de l'ion SO_4^{2-} est nulle à l'intérieur de la nappe, et non nulle autour, révélant la présence de soufre, en très basse teneur, localisé juste à l'extérieur de la nappe. Dans la deuxième zone de défaut (milieu du défaut contenant plusieurs plis) on confirme l'observation ci-dessus, avec une présence d'une faible quantité de soufre à l'extérieur des plis, et une absence de cet élément à l'intérieur.

III.5.3.3 Etudes complémentaires au MEB

Les microscopes électroniques à balayage sont le plus souvent dotés d'un dispositif d'analyse, qui peut être de deux types, EDX ou WDX. La technique EDX permet de détecter tous les éléments, en une seule expérience, la technique WDX opère une détection pour une longueur d'onde choisie et caractéristique d'un élément ; le WDX est plus sensible que l'EDX, mais les mesures sont beaucoup plus longues. Afin de confirmer les résultats et analyses de nos expériences Raman, nous avons réalisé des cartes par EDX et WDX. Sur la Figure III.37 on constate que la discrimination des rayons X par EDX ne met en évidence aucune inhomogénéité, par contre la mesure WDX permet de visualiser clairement la répartition inhomogène de soufre autour de la nappe, en accord avec les résultats Raman.

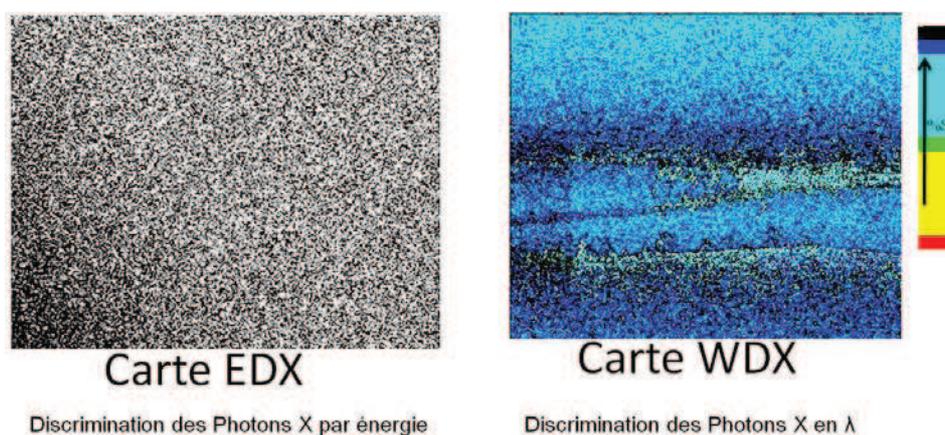


Figure III.37 : Cartes EDX et WDX d'une zone de défaut étudié. La carte WDX confirme la présence de soufre aux lieux diagnostiqués par l'étude Raman.

III.6 Cartographie Raman sur un verre binaire de césium

III.6.1 Présentation de l'échantillon

Un verre binaire silicaté de césium, $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.93\text{SiO}_2$, qui a subi un traitement thermique autour de 900°C , présente une allure fissurée au niveau de la surface. Nous avons donc cherché d'éventuelles inhomogénéités par cartographie Raman sur cette surface.

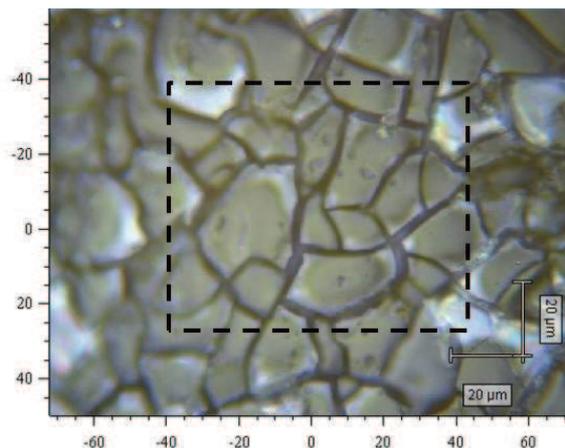


Figure III.38 : image en microscopie optique de la surface de verre binaire de césium, la zone pointillée est la surface cartographiée en diffusion Raman

La Figure III.38 visualise la zone cartographiée (zone pointillée) de l'échantillon, pour laquelle une imagerie type Streamline a été effectuée, plus de 5000 spectres ont été enregistrés avec un pas de $1\mu\text{m}$.

III.6.2 Résultats de la cartographie Raman

III.6.2.1 Allure générale des spectres Raman

La Figure III.39 montre les spectres Raman enregistrés sur une fissure et au milieu d'un grain. Aucune différence entre ces deux spectres ne peut être mise en évidence par simple comparaison directe.

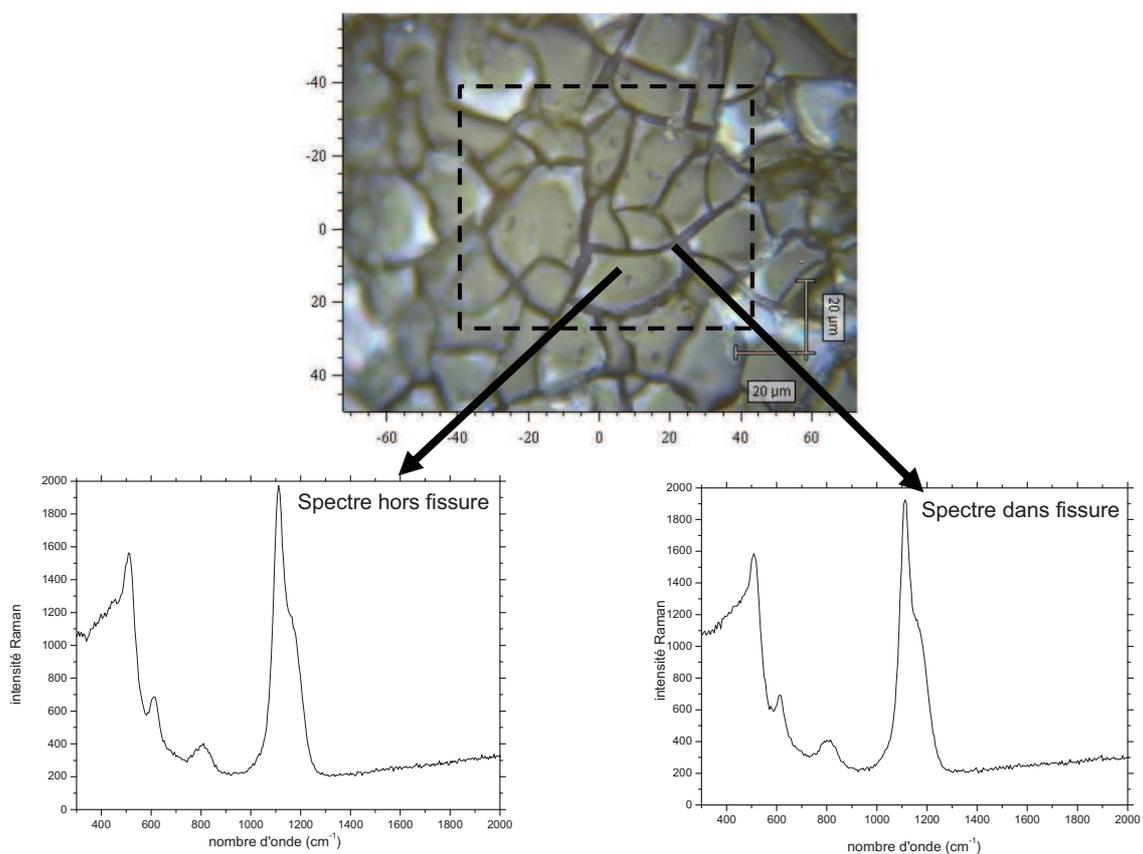


Figure III.39 : image microscopique de la surface de verre binaire de césium, la zone pointillée est la surface cartographie

III.6.3 Résultats des analyses statistiques

III.6.3.1 PCA

Dans ce deuxième exemple, le processus PCA a permis de mettre en évidence trois composantes principales (en bleu), représentées sur la Figure III.40 (A, B et C). Sur chaque image en microscopie optique, la zone cartographiée visualise par une échelle de couleurs le score de chaque composante du spectre Raman.

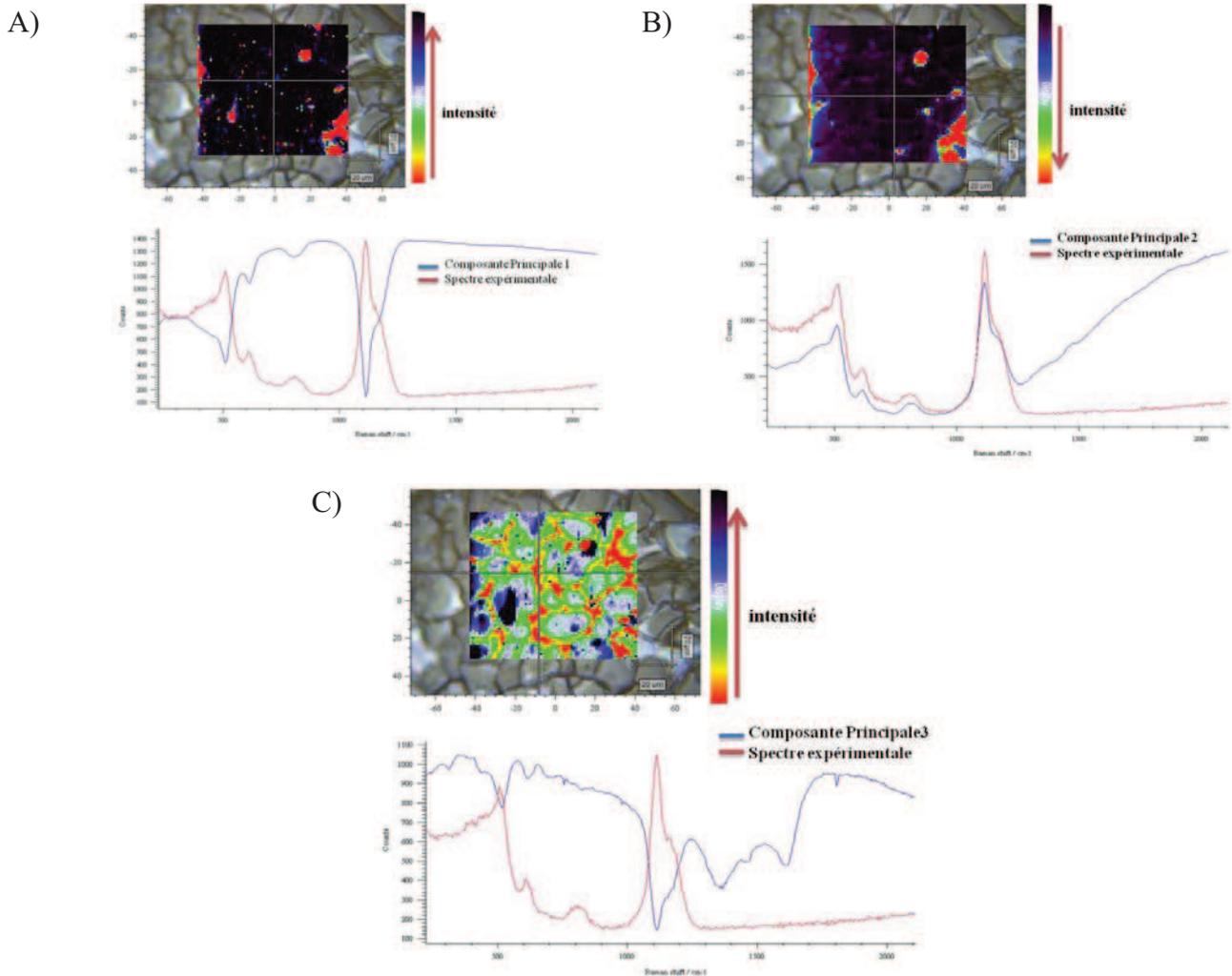


Figure III.40 : Analyse en composantes principales (PC), ici trois composantes calculées par le logiciel. A) PC1 présente la composante la plus dominante, B) PC2 et C) PC3

On obtient trois composantes principales :

- La première PC1, composante négative (Figure III.40-A), très proche des spectres expérimentaux de la Figure III.39, est très intense sur toute la surface cartographiée (représentée en noir) sauf sur quelques zones (en rouge) correspondant aux zones plus intenses en PC2.
- La deuxième composante (PC2), composante positive (Figure III.40-B), représente les massifs du verre avec une fluorescence très intense représentée en rouge sur le score d'image. (PC1 et P2 étant de signes opposés, les scores sont donc de signes opposés, les couleurs rouges correspondent à un maximum pour PC2 et un minimum pour PC1)

- La troisième PC3, composante négative (Figure III.40-C), représente le spectre du verre avec en plus deux signatures spectrales vers 1360 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} , on les a reliées aux modes du carbone (bandes D et G), qui provient des résidus de métallisation du verre lors du passage au MEB.

III.6.3.2 DCLS

Pour le traitement DCLS, quatre références ont été utilisés. L'ensemble des spectres est bien sûr dominé par le spectre du verre; aux hautes fréquences on a observé un niveau élevé de signal, qui sont caractéristiques respectivement du verre (Figure III.41-A) et de la fluorescence (Figure III.41-B); ils sont choisis parmi le jeu de données expérimentales. La troisième et quatrième référence ont été construites pour rendre en compte les deux modes de carbone : deux gaussiennes centrées sur les fréquences 1610cm^{-1} (Figure III.41-C) et 1370cm^{-1} (Figure III.41-D).

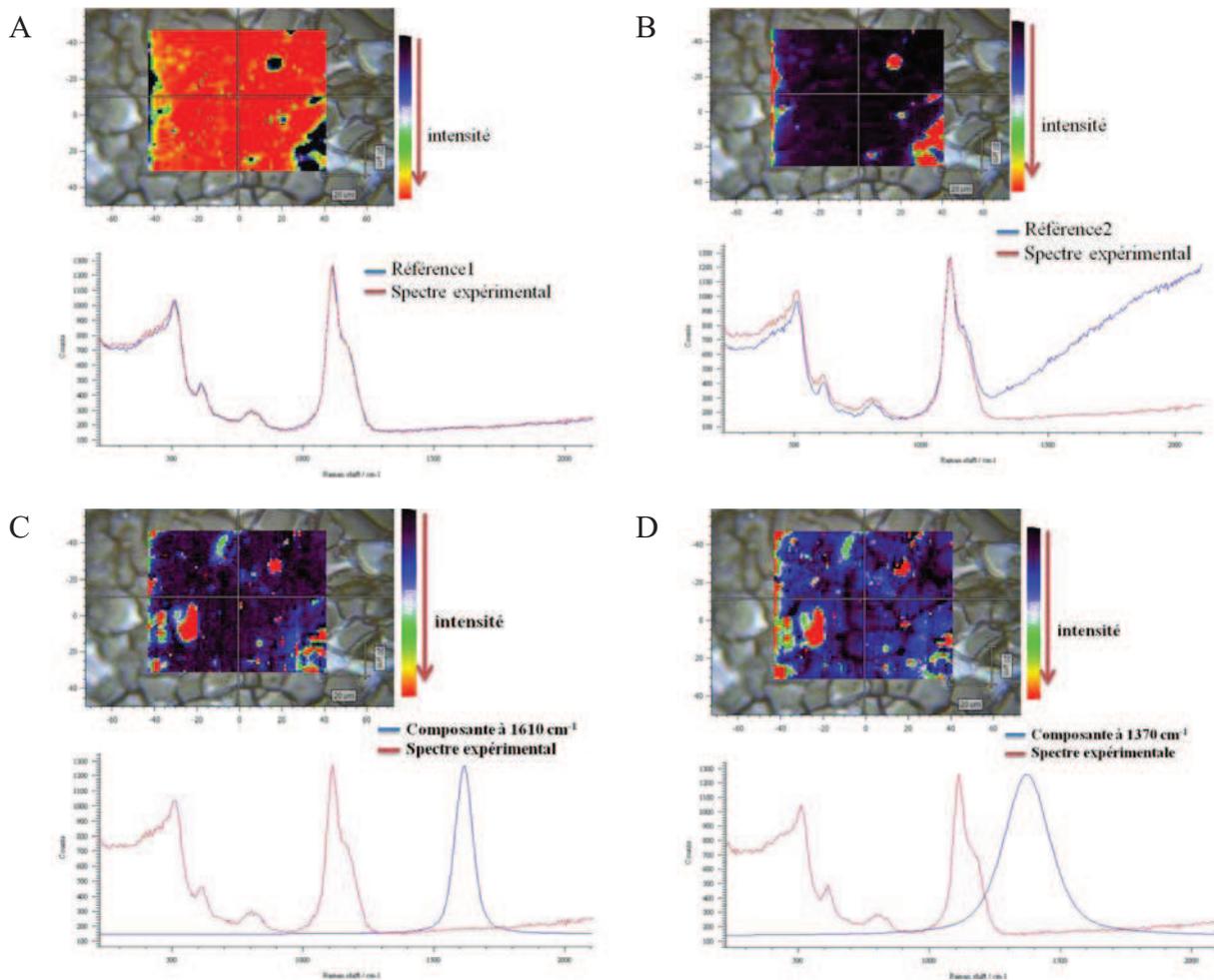


Figure III.41 : Décompositions des quatre références DCLS: A, B, C et D représentent respectivement les composantes du spectre expérimental, la fluorescence, et les deux modes liés au carbone (déterminées par PCA), avec les images où l'échelle de couleurs visualise l'intensité des différentes composantes de références dans les spectres DCLS

La Figure III.41 représente d'une part un spectre expérimental typique (en rouge), et les quatre composantes utilisées dans le processus DCLS représentées en bleu ((A), (B), (C) et (D)), et les cartes de score correspondantes avec une échelle de couleurs représentant l'intensité (intensité croissante de noir au rouge). Des essais avaient été faits auparavant avec une seule composante pour le carbone, contenant les deux raies D et G, mais les résultats étaient moins bons, ce qui montre que le rapport d'intensité D/G n'est pas constant, très probablement en raison d'un état de désordre différent des dépôts carbonés. On voit ici, même si on s'éloigne quelque peu de notre thématique sur les verres d'oxydes, toute la puissance de ces méthodes d'analyse.

On confirme donc les conclusions avancées ci-dessus à partir de l'analyse PCA. L'analyse DCLS confirme que l'ensemble des données est bien reproduit par ces quatre

composantes qui sont donc le verre, la fluorescence, et les bandes D et G du carbone provenant de la métallisation pour le MEB. Aucune autre inhomogénéité n'est détectable dans le verre.

III.7 Conclusions

Le traitement statistique, PCA et DCLS, par cartographie Raman, a mis en évidence la présence de faibles répartitions inhomogènes sur la surface d'échantillon étudié:

- Le premier exemple (le verre complexe), a montré l'inhomogénéité de distribution des ions sulfate (SO_4^{2-}) qui a une signature spectrale faible autour de 966cm^{-1} , mais bien mise en évidence par cartographie en utilisant l'analyse multivariée. Cette inhomogénéité de répartition de soufre a été confirmée par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Pour le deuxième exemple (verre binaire de césium), la cartographie Raman a montré l'homogénéité du verre malgré l'état fissuré de la surface, mais le traitement statistique a révélé la présence de faibles résidus de carbone de métallisation

La cartographie Raman et le traitement statistique lié, sont un outil analytique d'observation très sensible de la structure et de la dynamique, et donc également d'identification des phases en présence. Des inhomogénéités de contraintes devraient également pouvoir ainsi être facilement mises en évidence.

Il faut enfin souligner que la précision obtenue porte non pas sur l'analyse quantitative absolue mais sur la variation relative de composition chimique.

**Figures - Chapitre III : Résultats expérimentaux Raman et
Infrarouge :**

Figure III. 1 : Spectres Raman en configuration de polarisation VV (Verticale-Verticale) des verres binaires $(R_2O)_x-(SiO_2)_{(1-x)}$ avec R= Rb ou Cs - 88 -

Figure III. 2 : Attribution schématique des modes d'élongation selon le modèle Q_n - 90 -

Figure III. 3 : Exemple de déconvolution des spectres dans le système $0.05\%R_2O - 0.95\%SiO_2$, avec R=Rb ou Cs, dans la gamme spectrale $15-900\text{ cm}^{-1}$ - 91 -

Figure III. 4 : Position de la composante individuelle pic boson obtenue avec la simulation (322 cm^{-1}), et maximum à 47 cm^{-1} (déterminé précisément par un calcul Matlab) pour la composition $0.2\text{ Cs}_2\text{O} - 0.8\text{ SiO}_2$ - 92 -

Figure III. 5 : Evolution des paramètres caractéristiques du pic boson, pour rubidium (en rouge) et césium(en bleu). - 93 -

Figure III. 6 : Evolution des deux fonctions Voigt à basse fréquence, pour le rubidium (en rouge) et le césium(en bleu). De bas en haut : aires, positions, et largeurs lorentziennes et gaussiennes..... - 94 -

Figure III. 7 : Evolution des deux modes D_1 et D_2 en fonction de la teneur de $xR_2O-(1-x)SiO_2$, avec R= Cs (en bleu) ou Rb (en rouge) dans la région spectrale - 95 -

Figure III. 8 : évolution des deux modes TO et LO en fonction de la teneur de $xR_2O-(1-x)SiO_2$, avec R= Cs (en bleu) ou Rb (en rouge) dans la région spectrale $700-850\text{ cm}^{-1}$ - 95 -

Figure III. 9 : Déconvolution du spectre Raman en configuration VV de la région $900-1250\text{cm}^{-1}$. L'exemple donné correspond au verre de composition $0.29\text{Cs}_2\text{O}-0.71\text{ SiO}_2$ (courbe expérimentale = trait noir, somme des fonctions = trait rouge). - 96 -

Figure III. 10 : Agrandissement dans la gamme des hautes fréquences du spectre Raman en configuration de polarisations VV (a), VH (b) pour l'échantillon $0.1\text{Cs}_2\text{O}-0.9\text{SiO}_2$ (courbe expérimentale = trait noir, somme des fonctions = trait rose)..... - 97 -

Figure III. 11: Évolution de la largeur (A), de la position (B) et de l'aire intégrée (C) de chaque mode de vibration observé dans la partie haute fréquence du spectre Raman en configuration de polarisations VV, en fonction du pourcentage molaire de $Rb_2\text{O}$ (gauche) et $Cs_2\text{O}$ (droite). - 98 -

Figure III. 12 : Comparaisons des spectres Raman des deux compositions RbO_2-SiO_2 (en rouge) et Cs_2O-SiO_2 (en bleu) - 100 -

Figure III. 13 : Rapport des spectres Raman de $(\text{Cs}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$ / $(\text{Rb}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$ avec $x = 5, 7, 13$ et 17% molaire - 101 -

Figure III. 14 : Vues 2D de l'ensemble des spectres Raman en fonction de la température, de l'ambiante jusqu'à 800°C , pour $x\text{R}_2\text{O-(1-x)SiO}_2$ avec $x= 10$ et 17% , $R= \text{Rb}$ ou Cs - 103 -

Figure III. 15 : Vue 2D de l'ensemble des spectres Raman en fonction de la température, de 30°C jusqu'à 800°C , pour $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$ avec quatre spectres : à l'ambiante, $T= 300^\circ\text{C}$, $T= T_g= 500^\circ\text{C}$ et à $T=780^\circ\text{C}$ (tous les spectres ont été réduit par le facteur BE)..... - 104 -

Figure III.16 : Evolution de quatre bandes en fonction de la température à 1093 cm^{-1} , 800cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 270 cm^{-1} dans le système $0.17\text{Cs}_2\text{O}-0.83\text{SiO}_2$; deux accidents : $T=450^\circ\text{C}$ (pointillés bleu) et $T=T_g=500^\circ\text{C}$ (pointillés rouge) - 105 -

Figure III. 17 : Evolution d'aire(A), largeur(B) et de position (C) en fonction de la température des entités Q_4 (en bleu), Q_3 (en vert), Q'_3 (en rouge) et Q (en noir) pour la composition $17\text{Cs}_2\text{O}-83\text{SiO}_2$ - 106 -

Figure III.18 : Spectres de réflexion infrarouge des verres du système binaire $x\text{Cs}_2\text{O-(1-x)SiO}_2$ (a) et $x\text{Rb}_2\text{O-(1-x)SiO}_2$ (b)..... - 107 -

Figure III.19 : Spectres de réflexion infrarouge pour 2 compositions du système $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$. Les lignes rouges continues représentent les simulations tandis que les points noirs représentent les spectres expérimentaux. - 108 -

Figure III.20 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique du verre contenant 10% molaire d'oxyde de césium (en rouge). Les courbes (en traits pleins) représentent les contributions des 14 modes vibrationnels..... - 109 -

Figure III.21: Positions des modes de vibration en fonction de la teneur en oxyde de césium ... - 110 -

Figure III.22: Schématisation des modes de vibrations localisés dans tétraèdre et délocalisé de Si-O-Si..... - 110 -

Figure III.23 : Aires (A) et largeurs(B) des modes de vibration en fonction de la teneur en oxyde de césium - 111 -

Figure III.24 : Comparaisons dans le système $0.5\text{Cs}_2\text{O} - 0.95\text{SiO}_2$ des différents modes de vibrations en Raman (configuration VV et VH) avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique ($(I_m(\epsilon))$, correspond aux modes optique transverses) ainsi que son inverse ($(I_m(1/\epsilon))$, correspond aux modes optiques longitudinaux) : *Les modes $\text{Q}_4\text{ v}_1$ pour le Raman et v_3 pour l'Infrarouge sont représentés en bleu.* $\text{Q}_3\text{ v}_1$ pour le Raman et v_3 pour l'Infrarouge sont représentés en vert.*Les modes assimilés à Si-O-Si sont en rouge. - 112 -

Figure III.25 : Spectre Raman bien connu de la silice amorphe, le pic boson autour de 50cm^{-1} , bande-R vers $200\text{-}400\text{cm}^{-1}$, $D_1=495\text{ cm}^{-1}$ (anneaux à 4 tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$:4-MR) et $D_2=605\text{ cm}^{-1}$ (anneaux à 3 tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$: 3-MR) - 114 -

Figure III.26 : (a) Spectre Raman de la silice avec 17h d'accumulation (en polarisation VV, laser 514.5nm , configuration à 90°) Les flèches dénotent la position des épaulements. La zone en pointillés rouges est agrandie dans l'encart inférieur (b). (b) Dérivée de la gamme spectrale $200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ du spectre Raman de SiO_2 , permettant la détermination précise de la position des bosses (indiquées par des flèches) la ligne bleue est la dérivée d'un spectre hypothétique qui n'aurait aucun point d'inflexion dans le côté basse fréquence de la bande R. - 115 -

Figure III.27 : Déconvolution du spectre Raman de la silice amorphe en polarisation VV sur la gamme spectrale $15\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ - 117 -

Figure III.28 : Spectres Raman de silicalite-1-F, de la silice amorphe et de silicalite-1-F amorphe sous pression[19]..... - 118 -

Figure III.29 : Spectromètre Renishaw Invia Reflex - 120 -

Figure III.30 : Image en microscopie optique de nappes sur le verre étudié - 122 -

Figure III.31: Présentation de l'échantillon et sa préparation. La nappe étudiée est représentée par le trait noir en "S" - 123 -

Figure III.32: spectres Raman enregistrés pour un volume diffusant sur la nappe (zone de défaut) en bleu et dans une zone homogène (hors zone défaut) en rouge..... - 124 -

Figure III.33 : Schéma des zones de défaut étudiées (A) images en microscopie optique des deux zones de défaut étudiées : B) première zone de défaut C) deuxième zone de défaut..... - 125 -

Figure III.34 : Analyse en composantes principales, ici l'exemple des 2 PCA calculées. - 126 -

Figure III.35 : décomposition DCLS et images où l'échelle de couleurs visualise l'intensité (le score) des différentes composantes de références. La tache au centre des cartes (noire pour sulfate et CP1) ou rouge (CP2) ne correspond pas à une caractéristique intrinsèque de l'échantillon mais provient d'un résidu de dépôt de carbone effectué pour permettre des expériences au MEB..... - 127 -

Figure III.36 : images donnant une vue globale des deux zones de défauts étudiées - 127 -

Figure III.37 : Cartes EDX et WDX d'une zone de défaut étudié. La carte WDX confirme la présence de soufre aux lieux diagnostiqués par l'étude Raman..... - 128 -

Figure III.38 : image en microscopie optique de la surface de verre binaire de césium, la zone pointillée est la surface cartographiée en diffusion Raman..... - 129 -

- Figure III.39 : image microscopique de la surface de verre binaire de césium, la zone pointillée est la surface cartographie - 130 -
- Figure III.40 : Analyse en composantes principales (PC), ici trois composantes calculées par le logiciel. A) PC1 présente la composante la plus dominante, B) PC2 et C) PC3 - 131 -
- Figure III.41 : Décompositions des quatre références DCLS: A, B, C et D représentent respectivement les composantes du spectre expérimental, la fluorescence, et les deux modes liés au carbone (déterminées par PCA), avec les images où l'échelle de couleurs visualise l'intensité des différentes composantes de références dans les spectres DCLS..... - 133 -

Bibliographie

- [1] D.W. Matson, S.K. Sharma et J.A. Philpotts, *The structure of high-silica alkali-silicate glasses- a Raman-spectroscopic investigation*, J. Non-Cryst. Solids, **58** (1983), 323-352.
- [2] B. Mysen, *Solubility mechanisms of H₂O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study: reply*, Am. Mineral., **67** (1982), 155.
- [3] B. Mysen et D. Neuville, *Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅---Na₂Ti₂O₅ melts and glasses*, Geochim. Cosmochim. Acta, **59** (1995), 325-342.
- [4] P.F. Mcmillan, G.H. Wolf et B.T. Poe, *Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses*, Chem. Geol., **96** (1992), 351-366.
- [5] B.O. Mysen et J.D. Frantz, *Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O---1bSiO₂, K₂O---1bSiO₂ and Li₂O---1bSiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475°C*, Chem. Geol., **96** (1992), 321-332.
- [6] B.O. Mysen et J.D. Frantz, *Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units*, Contrib. Mineral. Petr., **117** (1994), 1-14.
- [7] G. Simon, B. Hehlen, E. Courtens, E. Longueteau et R. Vacher, *Hyper-Raman Scattering from Vitreous Boron Oxide: Coherent Enhancement of the Boson Peak*, Phys. Rev.Lett., **96** (2006), 105502-4.
- [8] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka et K. Inoue, *Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica*, Phys. Rev.Lett., **84** (2000), 5355.
- [9] A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou et S.N. Yannopoulos, *Inelastic light scattering from xCaO-(1-x)SiO₂ glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **322** (2003), 35-40.
- [10] T.Pang, *Local vibrational states of glasses*, Phys. Rev. B, **45** (1992), 2490.
- [11] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, J. Pelous et H.R. Schober, *Theory of low-energy Raman scattering in glasses*, Phys. Rev. B, **48** (1993), 16318.
- [12] U. Buchenau, C. Schönfeld, D. Richter, T. Kanaya, K. Kaji et R. Wehrmann, *Neutron Scattering Study of the Vibration-Relaxation Crossover in Amorphous Polycarbonates*, Phys. Rev.Lett., **73** (1994), 2344.
- [13] U. Buchenau, N. Nucker et A. J.Dianoux, *Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica*, Phys. Rev. Lett., **53** (1984), 24.

- [14] Christine Bourgel, "*Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates - Application au système BaO-SiO₂*". 2007, Thèse Université d'Orléans.
- [15] F. Chaimbault, "*Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins*". 2005, Thèse Université d'Orléans.
- [16] N. Zotov et H. Keppler, *The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses*, Am. Mineral., **83** (1998), 823-834.
- [17] D. De Sousa Meneses, C.N. Santos, L. Del Campo, Y. Vaills et P. Echegut, *Polar lattice dynamics, structure and glass transition of silica investigated by infrared spectroscopy*, Soumis à J. Non-Cryst. Solids.
- [18] D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, C.N. Santos, Y. Vaills et P. Echegut, *Investigating medium range order of silicate glasses by infrared spectroscopy*, Soumis à J. Non-Cryst. Solids.
- [19] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hébert, S. Kohara, D.A. Keen, T. Hammouda et D. Andrault, *Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward "Perfect" Glasses*, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009), 12333-12338.
- [20] D.D. Goller, R.T. Phillips et I.G. Sayce, *Structural relaxation of SiO₂ at elevated temperatures monitored by in situ Raman scattering*, J. Non-Cryst. Solids, **355** (2009), 1747-1754.
- [21] *RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*.
<http://rruff.info/>
- [22] P. Umari, X. Gonze et A. Pasquarello, *Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum*, Phys. Rev. Lett., **90** (2003), 2.
- [23] A. Rahmani, M. Benoit et C. Benoit, *Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study*, Phys. Rev. B, **68** (2003), 18.
- [24] J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallee, B. Hehlen et M. Foret, *Vibrational modes and local order in permanently densified silica glasses: Femtosecond and Raman spectroscopy study*, Phys. Rev. B, **78** (2008), 18.

CHAPITRE IV : APPROCHE A MOYENNE ET LONGUE DISTANCES - DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE

| | |
|--|---------|
| <i>IV.1 INTRODUCTION</i> | - 143 - |
| <i>IV.2 THEORIE DES CONTRAINTES</i> | - 143 - |
| <i>IV.2.1 Le « treillis » vitreux</i> | - 143 - |
| <i>IV.2.2 Contraintes α et contraintes β</i> | - 144 - |
| <i>IV.2.3 Etats de rigidité d'un réseau</i> | - 145 - |
| <i>IV.2.4 Transition de rigidité dans les réseaux aléatoires</i> | - 146 - |
| IV.2.4.1 Algorithme de calcul des contraintes..... | - 146 - |
| IV.2.4.2 Contraintes dans $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ où R est un alcalin | - 147 - |
| <i>IV.3 MASSE VOLUMIQUE ET INDICE DE REFRACTION</i> | - 149 - |
| <i>IV.3.1 Détermination de la masse volumique</i> | - 149 - |
| <i>IV.3.2 Détermination de l'indice de réfraction</i> | - 151 - |
| <i>IV.4 LES MODES DE VIBRATION PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE</i> | - 152 - |
| <i>IV.4.1 Etude à température ambiante</i> | - 153 - |
| IV.4.1.1 Evolution des constantes élastiques C_{11} et C_{44} | - 153 - |
| IV.4.1.2 Module de Young..... | - 156 - |
| <i>IV.4.2 Etudes en fonction de la température</i> | - 157 - |
| IV.4.2.1 Evolution des fréquences en fonction de température | - 158 - |
| IV.4.2.3 Evolution avec la température de la fréquence et la largeur des raies Brillouin longitudinales : suivie la transition vitreuse et les phénomènes de relaxation au dessous de T_g | - 170 - |
| <i>IV.4.3 Conclusions</i> | - 179 - |
| <i>FIGURES ET EQUATIONS - CHAPITRE IV: APPROCHE A MOYENNE ET LONGUE DISTANCES - DIFFUSION BRILLOUIN DE LA LUMIERE</i> | - 181 - |

IV.1 Introduction

Deux séries de verres $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$, soit 28 verres au total ont été étudiés à l'ambiante (17 verres pour Cs et 11 verres pour Rb). 20 verres ont été étudiés en fonction de la température (soit 10 verres pour chaque composition) par spectroscopies de diffusion Brillouin, de la température ambiante jusqu'au ramollissement. Les propriétés et grandeurs atteintes par cette spectroscopie sont caractéristiques de la structuration à grande distance et de l'échelle macroscopique.

Nos résultats expérimentaux seront analysés en utilisant principalement deux approches différentes. Leur ensemble sera commenté, d'une part à la lumière de la théorie des contraintes qui présente une approche de type réseau : le réseau vitreux est assimilé à un treillis mécanique. Pour le cas particulier des valeurs à température ambiante des constantes élastiques, nous effectuons d'autre part dans ce chapitre une comparaison avec les valeurs calculées par la méthode semi empirique de Makishima [1, 2], qui prend en compte les énergies de dissociation intramoléculaires et les volumes effectivement occupés par les atomes dans la structure.

IV.2 Théorie des contraintes

IV.2.1 Le « treillis » vitreux

Dans l'approche de la théorie des contraintes, la transition vitreuse se réduit à un phénomène de création de réseau et ne dépend a priori que de considérations topologiques. Au début des années 80, J.C. Phillips a introduit des idées nouvelles pour comprendre la tendance qu'ont certains systèmes à vitrifier [3, 4]. Par analogie à un treillis mécanique macroscopique, le réseau vitreux peut en effet être interprété en termes de contraintes imposées aux atomes par les liaisons chimiques qui s'établissent entre eux. Ainsi, les atomes sont assimilés à des points mécaniques et les liaisons covalentes à des barres d'un treillis désordonné. Le formalisme Lagrangien prévoit qu'un tel système atteint un micro-équilibre mécanique lorsque le nombre N_d de degrés de liberté par atome est égal au nombre de contraintes par atomes N_c (relation. IV.1). Phillips définit ainsi le critère d'isostaticité que l'on impose habituellement aux treillis mécaniques.

$$N_c = N_d$$

IV.1

D'après Phillips, la vitrification devrait être optimale lorsque le réseau vitreux remplit la condition IV.1.

IV.2.2 Contraintes α et contraintes β

De même que les tensions dans un treillis mécanique peuvent être traduites en termes de contraintes mécaniques, il est possible d'envisager une transposition similaire pour les interactions interatomiques existant dans la structure vitreuse. A courte distance, ces dernières peuvent être décrites par un champ de force de valence [5-7]. Elles sont de deux types (Figure IV.16) :

- Les forces centrales à 2 corps alpha (α) liées à l'étirement des liaisons chimiques, (Bond Stretching ou BS)
- Les forces non-centrales à 3 corps beta (β) liées au balancement de ces liaisons. (Bond Bending ou BB)

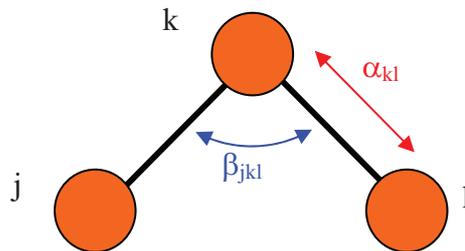


Figure IV.16 : Interaction à courtes distances entre les atomes j , k et l . Elles sont de deux types : étirement des liaisons (α) et balancement des liaisons (β)

Les petites vibrations des atomes dans une structure vitreuse sont alors décrites par le potentiel de Kirkwood-Keating suivant [8] :

$$V = \frac{1}{2} \sum \alpha_{ij} (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum \beta_{ijk} (\Delta \theta_{ijk})^2 \quad \text{IV.2}$$

Où Δr_{ij} représente l'élongation de la liaison i - j et $\Delta \theta_{ijk}$ la variation de l'angle entre les liaisons i - j et j - k . Dans ce potentiel sont négligées les interactions faibles comme les liaisons de Van-der-Waals. Les verres à liaisons purement covalentes sont de bons candidats pour tester les prédictions théoriques. De ce potentiel résulte une matrice dynamique, qui a permis à Thorpe [8] d'évaluer f , le nombre de modes propres à fréquence nulle :

$$f = N_d - N_c$$

IV.3

Ces modes propres correspondent à des modes de déformation à énergie nulle, détectables dans les densités d'états vibrationnels (VDOS) à basse fréquence.

IV.2.3 Etats de rigidité d'un réseau

Il a été montré [3, 4, 8, 9] qu'un réseau pouvait avoir trois états différents de rigidité : mou, isostatique rigide et rigide sur-contraint (Figure IV.17).

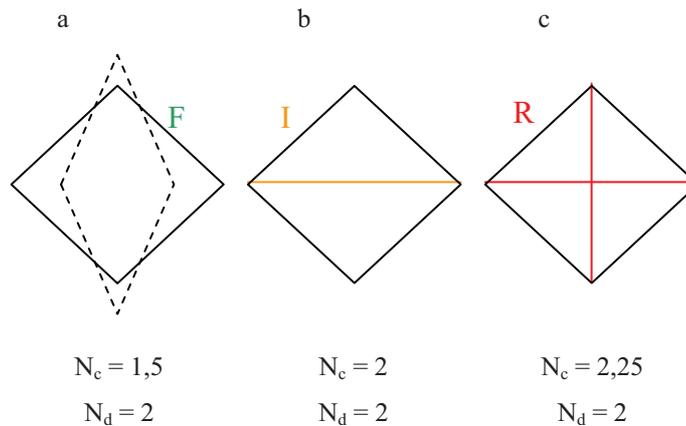


Figure IV.17 : Un cas de réseau simple à 2 dimensions, pour lequel $N_d = 2$: a) Réseau mou F, déformable (en pointillés). b) Réseau isostatique I. L'ajout d'une contrainte par rapport à -a) rend la structure rigide. c) Réseau rigide R sur-contraint. L'ajout de contrainte supplémentaire par rapport à -b) ne modifie pas la rigidité de la structure. Elle est redondante avec celle ajoutée dans le cas -b)

- Les réseaux mous (Floppy, F) correspondent aux valeurs positives de f (relation IV.3), lorsque le nombre de contraintes par atome est inférieur au nombre de degrés de liberté par atome. Le nombre de mode de vibrations à fréquence nulle est aussi représentatif des façons par lesquelles la structure peut se déformer de manière continue sans coût d'énergie. Pour ce type de réseau, la structure est sous-contrainte et déformable. (Figure IV.17.a)
- Les réseaux isostatiques rigides (I) représentent un état optimal de contrainte. Pour eux, la relation IV.1 est vérifiée. La structure est rigide, indéformable sans apport d'énergie. La valeur de f est nulle. (Figure IV.17.b)
- Les réseaux rigides (R) enfin sont formés lorsque le nombre de contraintes par atomes est supérieur au nombre de degrés de liberté, la valeur de f est formellement négative.

(Figure IV.17.c) La structure est alors rigide, indéformable et sur-contrainte. (Figure IV.17.c)

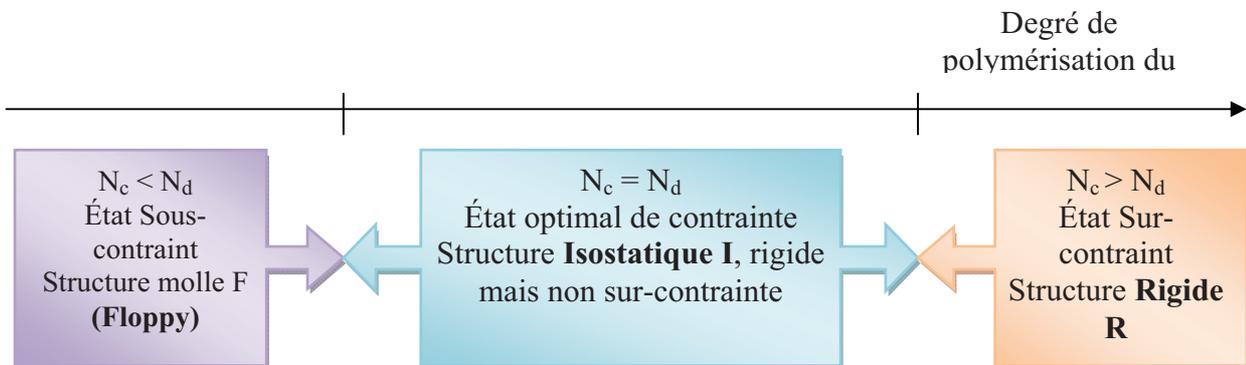


Figure IV.18 : Les trois états de rigidité d'un réseau vitreux et les transitions de rigidité, représentées par les flèches. L'état de rigidité dépend directement du degré de polymérisation de la structure.

Le passage d'un état de rigidité à un autre est appelé « transition de rigidité ». (Figure IV.18) Le nombre de contraintes étant relié au nombre de liaisons chimiques dans la structure, c'est le degré de polymérisation qui contrôle la rigidité du réseau. Ainsi, dans un verre d'oxyde, l'ajout de modificateurs fait baisser le nombre de contraintes par dépolymérisation du réseau.

IV.2.4 Transition de rigidité dans les réseaux aléatoires

IV.2.4.1 Algorithme de calcul des contraintes

La théorie de Phillips [3, 4] repose sur un algorithme de calcul de contraintes que les apports de Thorpe [8], Boolchand [10, 11] et Zhang [12, 13] sont venus étayer et compléter. Elle ne considère plus le verre qu'en termes de contraintes α , β , et de connectivité, décrite par la coordinence moyenne du réseau $\langle r \rangle$. Les verres de chalcogénures ($\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$) forment des réseaux de liaisons fortement covalentes. La différence d'électronégativité entre les atomes les composant est telle que l'on peut considérer que les contraintes α et β ne varient pas selon la nature des atomes. Malgré un raffinement nécessaire pour l'application aux verres d'oxydes [14], une approximation similaire peut être conservée dans de tels composés. Le problème de la théorie des contraintes se résume alors à un calcul de dénombrement des liaisons interatomiques, analogue à la statistique des barres dans un treillis mécanique.

IV.2.4.2 Contraintes dans $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ où R est un alcalin

Dans ce système binaire, chaque alcalin dépolymérise le réseau de silice selon la réaction simplifiée suivante :



Un atome alcalin crée ainsi deux oxygènes non-pontants O^{np} . Les liaisons R–O ont un très grand caractère ionique, par rapport aux autres liaisons de la structure, la liaison R–O est plus faible que Si–O et autorise une plus grande liberté à l’alcalin. Les alcalins occupent les interstices du réseau : ils se trouvent dans des cages d’oxygènes et n’appartiennent pas au réseau formateur. L’angle Si – O^{np} – R est plus lâche, du fait du caractère non directionnel de la liaison O^{np} – R : la contrainte qui lui est associée est considérée comme brisée.

L’étude du binaire $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ a été une révolution pour la théorie des contraintes [11, 12]. Pour la première fois, l’algorithme de calcul était appliqué à un verre contenant des oxydes. Contrairement aux autres atomes de la structure, Zhang a utilisé pour le sodium sa covalence : 1. Ce point a été discuté à plusieurs reprises [11, 15, 16]. Le sodium, comme les autres cations modificateurs, a dans ce verre une coordinence plus élevée. Le cation, afin de satisfaire sa coordinence, se place dans les cavités vides du réseau silicaté. Les liaisons qu’il partage avec les atomes d’oxygène ont un grand caractère ionique, comme le montre le tableau IV.1.

| Liaison | Caractère ionique | Caractère covalent |
|---------|-------------------|--------------------|
| Na-O | 0.841 | 0.159 |
| K-O | 0.816 | 0.184 |
| Ca-O | 0.791 | 0.209 |
| Mg-O | 0.706 | 0.294 |

Tableau IV.2 : Caractère ionique et covalent de quelques liaisons selon Pauling [17]

De ce fait, les contraintes sont fractionnées pour les atomes modificateurs et peuvent être comptées comme s’ils se liaient aux oxygènes de la structure selon la règle classique de valence [16] : 1 pour les alcalins R. Cet argument rejoint l’idée d’une distribution préférentielle des liaisons entre les oxygènes de la structure O et les alcalins : ces derniers sont préférentiellement liés aux oxygènes non-pontants O_{np} [18]. Ainsi, les contraintes

imposées par les liaisons oxygène-alcalin ne sont pas toutes équivalentes [11] : seules les liaisons O_{np} -R seront effectives du point de vue mécanique.

L'algorithme de dénombrement des contraintes pour le système apparaît dans le tableau IV.2. Ici encore, la théorie de Phillips prévoit l'existence d'une composition critique à laquelle on assiste à une transition de rigidité. Lorsque x est inférieur à 0,20, le réseau est donc rigide sur-contraint R ; au-dessus, il est considéré comme mou. La composition $x = x_p = 0,20$ correspond au réseau isostatique, rigide et idéalement contraint. Dans une série de verres $(SiO_2)_{1-x}(R_2O)_x$ où le paramètre de composition x varie sur une assez large gamme autour de la valeur 0,20, on dira que l'on observe une transition de rigidité lorsque x passe des valeurs inférieures à 0,20 à des valeurs supérieures, et que simultanément le verre passe de l'état rigide sur-contraint à l'état mou sous-contraint. [19].

| Atome | Nombre | r | α | β | $\alpha+\beta$ | Contraintes |
|--|--------|---|---------------|---------|----------------|-------------|
| Si | 1-x | 4 | 2 | 5 | 7 | 7-7x |
| O^p | 2-3x | 2 | 1 | 1 | 2 | 4-6x |
| O^{np} | 2x | 2 | 1 | - | 1 | 2x |
| R | 2x | 1 | $\frac{1}{2}$ | - | $\frac{1}{2}$ | x |
| Total | 3 | | | | | 11-10x |
| $N_c = N_d \Rightarrow (11-10x_p)/3 = 3 \Rightarrow x_p = \mathbf{0,20}$ | | | | | | |

Tableau IV.3 : Calcul des contraintes dans $(SiO_2)_{1-x}(R_2O)_x$ où R est un alcalin (Cs, Rb..).

Les contraintes β sur les oxygènes non-pontants O^{np} sont brisées.

Dans l'hypothèse des réseaux aléatoires [3, 4, 14, 19], la théorie des contraintes prévoit l'existence d'une composition pour laquelle l'état de rigidité de la structure est optimal : rigide non sur-contraint ou isostatique.

Dans le cadre de l'approximation du champ moyen (réseau aléatoire), la théorie des contraintes prévoit l'existence d'une transition de rigidité « réseau rigide R » \Rightarrow « réseau mou F ». Dans les silicates d'alcalins $(SiO_2)_{1-x}(R_2O)_x$, cette transition doit avoir lieu à la composition critique $x_c = 0,20$ d'après l'algorithme initial de dénombrement des contraintes. Dans une approche plus fine Thorpe et al [20] font l'hypothèse, d'un réseau auto-organisé, moins radicale que celle du champ moyen. Ils montrent que le système présente alors deux

transitions de rigidité, le phénomène d'auto-organisation génère préférentiellement des régions isostatiques I, plutôt que des régions rigides R ou des régions molles F.

Quelle que soit l'hypothèse, l'état de rigidité du réseau doit influencer les propriétés physiques et dynamiques du matériau qui lui sont liées: si transitions de rigidité il y a, elles doivent apparaître au travers de signatures spectroscopiques. C'est ce que cette étude va essayer de démontrer par la suite avec les silicates d'alcalins lourds $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec R = Cs ou Rb.

IV.3 Masse volumique et indice de réfraction

Préalablement aux expériences de diffusion Brillouin de la lumière, la masse volumique de chaque échantillon a été mesurée, ainsi que son indice de réfraction. En effet, ces deux grandeurs physiques sont nécessaires au calcul des vitesses de propagations des ondes dans le matériau et aux constantes élastiques qui leur sont associées.

IV.3.1 Détermination de la masse volumique

Le volume de l'échantillon (Figure IV.19) étudié est déterminé en mesurant la poussée d'Archimède qui s'exerce sur celui-ci lorsqu'il est immergé dans un liquide de masse volumique connue, ici le liquide utilisé est le xylène dont la masse volumique à température ambiante est de $0,8621 \text{ g.cm}^{-3}$. Le volume de l'échantillon est calculé d'après la relation IV.1:

$$\rho_{\text{ech}} = \frac{m_{\text{ech}} * \rho_{\text{xy1}}}{p} \quad \text{IV.1}$$

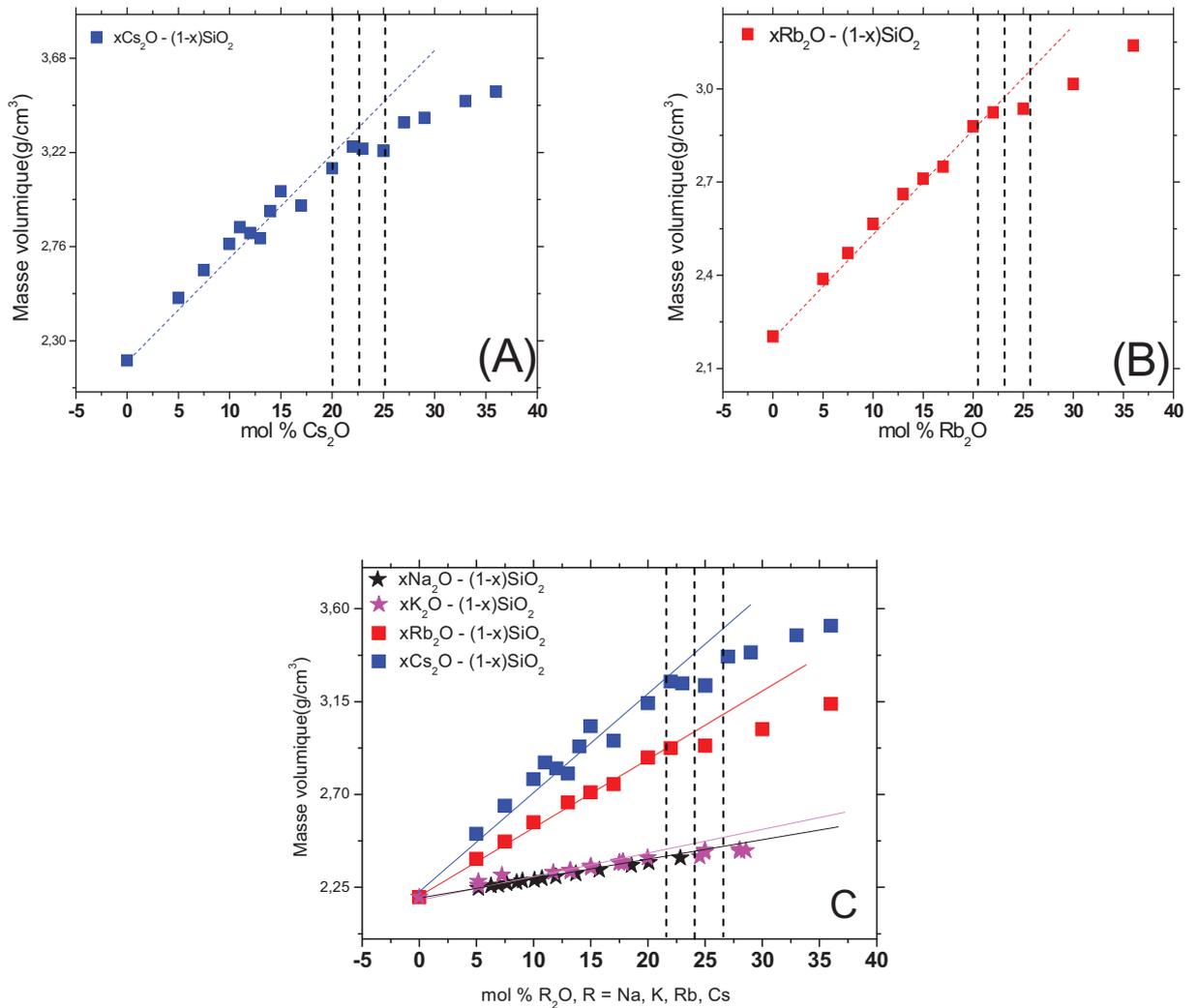


Figure IV.19 : Evolution de masse volumique ρ dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$ (A), en bleu, et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ (B), en rouge, en fonction de la composition. Ainsi que la comparaison, (C), avec la masse volumique des systèmes: $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ [19] et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ [21]

Globalement la masse volumique dans les silicates alcalins binaires présente donc une évolution linéaire jusqu'aux environs de 20% d'oxyde d'alcalin en proportion molaire puis décroche de la linéarité en changeant de régime sur une zone étalée sensiblement entre 17-18 et 22-23%, que l'on pourrait associer au domaine de phase isostatique prévu par Thorpe, associée à la fenêtre de réversibilité observée par Boolchand *et al* [22, 23] en MDSC (DSC moulée : méthode qui permet de différencier les flux réversibles et irréversible de chaleur).

Au-delà de 20% on constate une évolution clairement non-linéaire, qui révèle une modification de la nature de l'environnement moyen des ions alcalins.

La Figure IV.19-C, présente une comparaison entre les quatre binaires d'alcalin R₂O-SiO₂ avec R= Na, K, Rb et Cs. On remarque que les alcalins lourds, Rb et Cs, ne font que renforcer l'effet de non-linéarité sur la masse volumique, qui existe déjà avec le sodium et le potassium [24] pour x > 0,20.

IV.3.2 Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction a été déterminé grâce à la déviation d'un faisceau lumineux, à une longueur d'onde λ égale à 514,5 nm, après la traversée d'un biprisme dont l'indice n₀ est de 1,46. Si n est l'indice du verre à déterminer, différent de n₀, alors la formule permettant de le déterminer est :

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

Où θ est l'angle de déviation.

La Figure IV.20 (A et B) présente l'évolution de l'indice de réfraction des deux systèmes étudiés en fonction de la composition, (SiO₂)_{1-x}(Cs₂O)_x.((A) en bleu) et (SiO₂)_{1-x}(Rb₂O)_x.((B) en rouge), on observe le même type de comportement que pour la masse volumique.

Globalement l'indice de réfraction, dans les silicates alcalins binaires, présente donc une évolution linéaire jusqu'aux environs de 20% d'oxyde d'alcalin en proportion molaire puis décroche de la linéarité en changeant de régime sur une zone étalée sensiblement entre 17-18 et 22-23%, que l'on pourrait associer au domaine de phase isostatique prévu par Thorpe, associée à la fenêtre de réversibilité observée par Boolchand *et al* en MDSC[22, 23]. La sensibilité différente de l'indice de réfraction, entre ces quatre familles de verres binaires alcalins (Figure IV.20) montre, comme pour la masse volumique, que les verres au césium et rubidium ont un caractère non linéaire plus marqué que les verres au potassium et sodium aux fortes compositions en alcalin.

La Figure IV.20-C, présente une comparaison de l'indice de réfraction entre les quatre binaires d'alcalin R₂O-SiO₂ avec R= Na, K, Rb et Cs. On remarque l'effet des cations lourds, Rb et Cs, ne font que renforcer l'effet de non-linéarité sur la masse volumique, qui existe déjà avec le sodium et le potassium [24] pour x > 0,20, plus le cation est lourd plus l'indice de réfraction est fort.

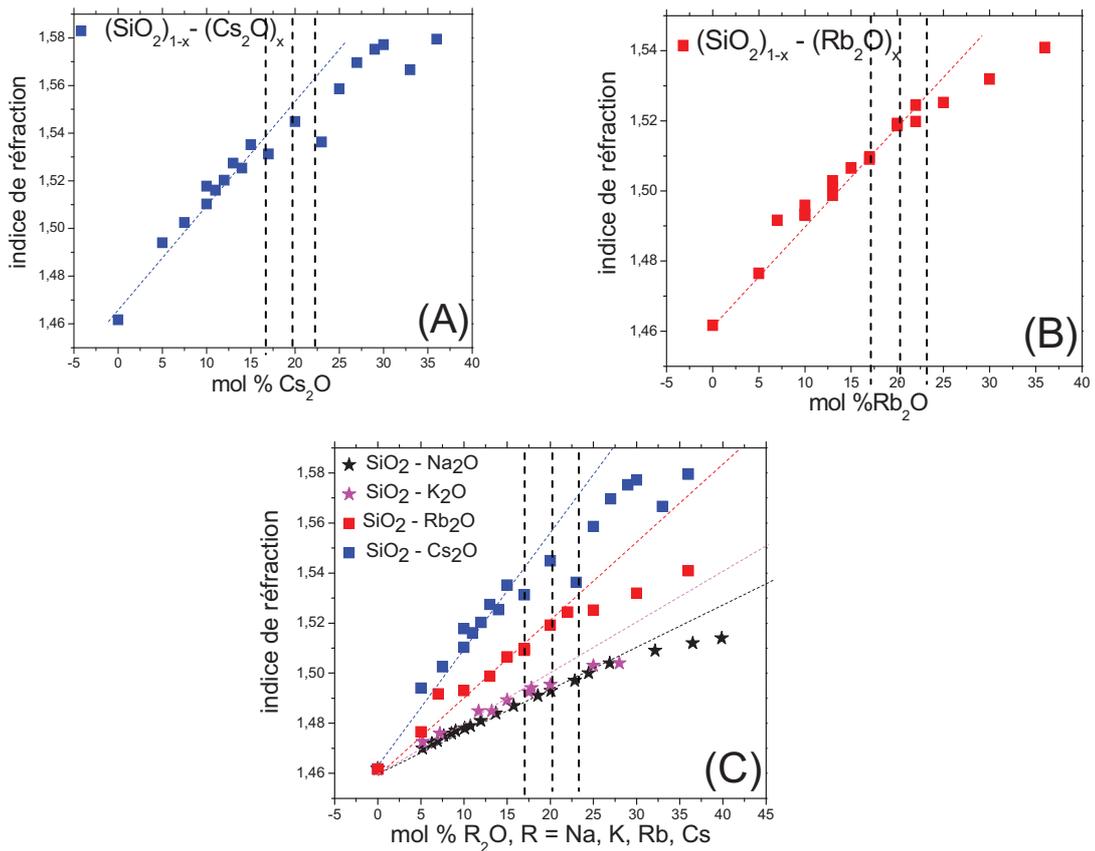


Figure IV.20 : Evolution de l'indice de réfraction n , dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$ (A), en bleu, et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ (B), en rouge, Ainsi que la comparaison, (C), avec la masse volumique des systèmes: $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ [19] et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ [21]

IV.4 Les modes de vibration par spectroscopie de diffusion Brillouin de la lumière

Les modes de vibration associés à la diffusion Brillouin sont des vibrations acoustiques. La fréquence de ces vibrations est inférieure à 2 cm^{-1} . On distingue deux modes de vibration : les modes de vibrations longitudinales, les modes de vibration transverses (Figure IV.21).

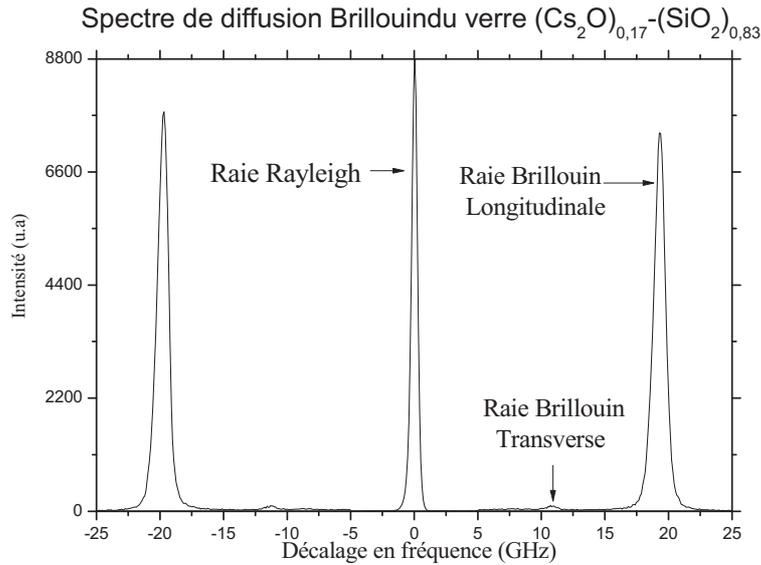


Figure IV.21: spectre de diffusion Brillouin du verre $(\text{SiO}_2)_{0,83}(\text{Cs}_2\text{O})_{0,17}$ à température ambiante avec un imposant un facteur de réduction de $2 \cdot 10^{-3}$ sur la raie Rayleigh.

IV.4.1 Etude à température ambiante

IV.4.1.1 Evolution des constantes élastiques C_{11} et C_{44}

Les fréquences mesurées sur les spectres Brillouin nous permettent de calculer les constantes élastiques C_{11} et C_{44} qui s'expriment sous la forme :

$$C_{11} = \rho \cdot V_L^2$$

$$C_{44} = \rho \cdot V_T^2$$

IV.3

Où V_L et V_T sont respectivement les vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales et transverses, elles sont contrôlées par les fréquences ν_L et ν_T des ondes longitudinales et transversales, et dépendent de l'indice n du milieu. Elles sont définies comme suit en diffusion à angle droit (λ_0 est la longueur d'ondes de la lumière incidente utilisée dans l'expérience) :

$$V_L = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} \nu_L \quad \text{et} \quad V_T = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} \nu_T$$

IV.4

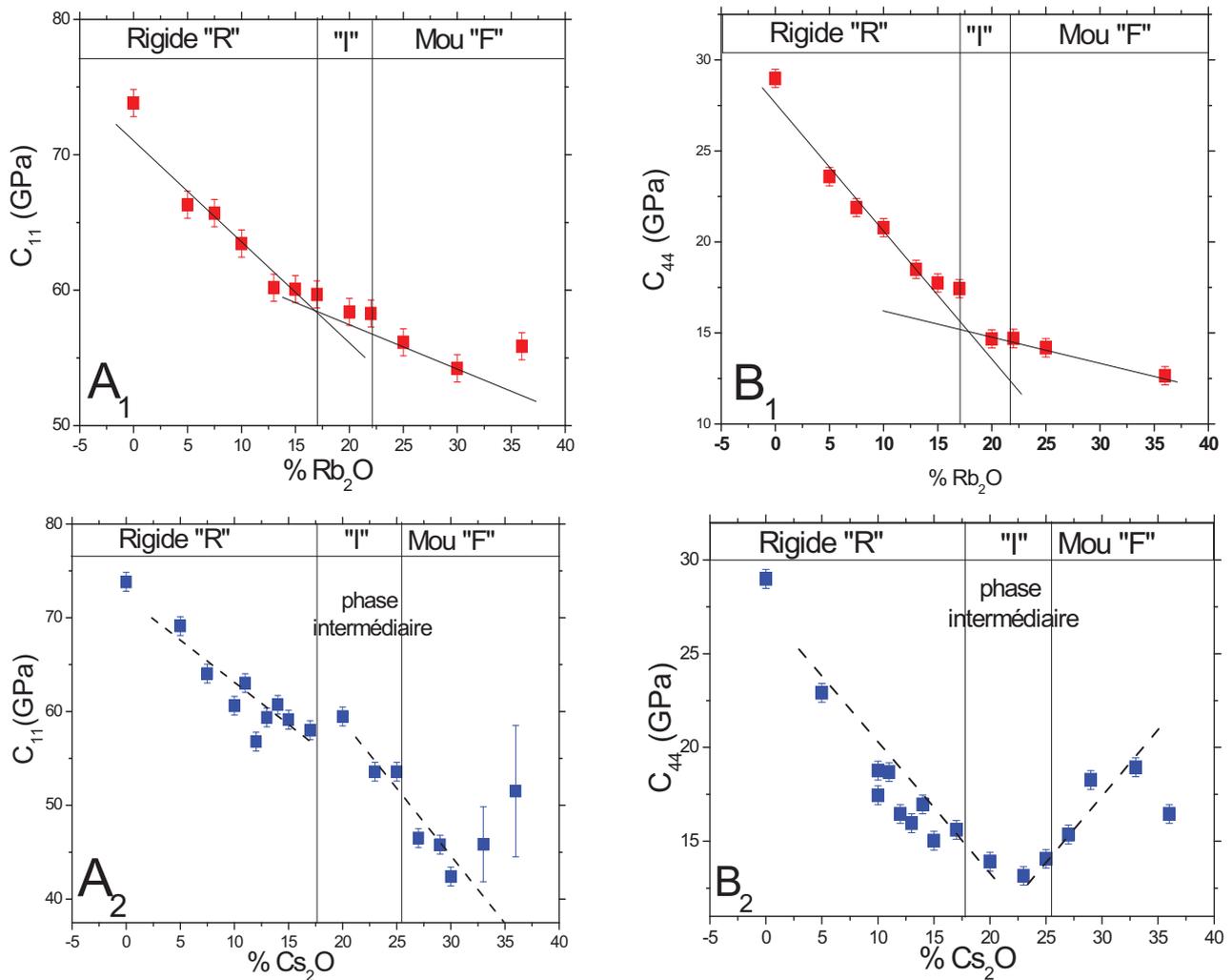


Figure IV.22 : Evolution des constantes élastiques C_{11} (A_1 pour Rb et A_2 pour Cs) et C_{44} (B_1 pour Rb et B_2 pour Cs) dans les systèmes $(SiO_2)_{1-x}(Cs_2O)_x$, en bleu, et $(SiO_2)_{1-x}(Rb_2O)_x$ en rouge

Pour les deux séries de verres, les constantes élastiques C_{11} et C_{44} reportées sur la Figure IV.22 montrent deux comportements substantiellement différents. Cependant elles ont une caractéristique commune tout à fait remarquable : l'évolution des deux constantes présente un changement de régime autour de la composition de 20% d'oxyde d'alcalin. Cette composition critique est celle pour laquelle la théorie des contraintes prévoit une transition de rigidité. A cette composition on s'attend à voir le verre passer d'un état sur-contraint (R comme « Rigide », selon la dénomination des pères de la théorie) à un état dit mou (id F comme « Floppy »). Le changement de régime, des valeurs de constantes élastiques à une température donnée, dans des verres réputés homogènes comme le sont SiO_2-Rb_2O et SiO_2-Cs_2O (id ne présentant pas de séparation de phase), peut certainement être regardé comme une signature de cette prédiction de transition de rigidité. On verra dans le paragraphe suivant que

l'évolution avec la température des fréquences des modes élastiques est également très intéressante à cet égard. Ces comportements ont également été constatés par Y.Vaills et F. Chaimbault dans $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ (voir Figure IV.23). Cependant ces derniers composés présentant une séparation de phase respectivement au dessous de 22 et 16%, un doute subsistait quant à l'origine exacte du changement de régime observé.

La gamme de compositions centrée au autour de 20% d'oxyde, celle définie comme la phase intermédiaire par Thorpe, est celle où le changement de régime s'opère. Il se traduit par une atténuation de la variation des constantes élastiques en fonction de la quantité d'alcalin introduite. On peut penser que sur cet intervalle de composition les verres sont dans des états sensiblement équivalents du point de vue énergétique. Si on admet que l'énergie concernée est l'énergie libre, cela revient à dire que la variation de contenu en alcalin fait passer la structure entre plusieurs états équivalents sur le plan thermodynamique et statistique. Ce type de comportement a déjà été observé, notamment dans le binaire $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, pour ne parler que des silicates alcalin. Y. Vaills *et al* [24] ont ainsi montré que cette « fenêtre » de composition pouvait être baptisée « fenêtre de réversibilité », dénomination justifiée par le passage à zéro de l'enthalpie mesurée par une expérience de « DSC-modulé ».

La remontée des constantes élastiques, au-delà de 30% molaire d'oxyde de césium, pourrait être due à l'effet de taille du césium, qui engendre des déformations de réseau en le rigidifiant. En effet le césium étant plus polarisable que le rubidium, puisque la taille est liée à la polarisabilité, c'est un effet supplémentaire de renforcement de liaison chimique.

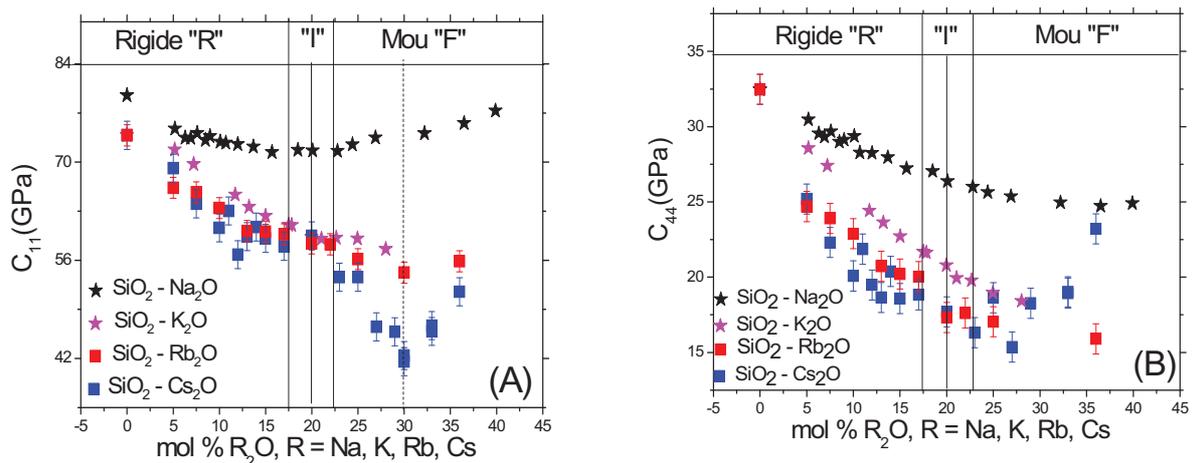


Figure IV.23 : Evolution des constantes élastiques C_{11} (A) et C_{44} (B) dans le système binaire d'alcalin $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $R = \text{Na}$ (étoile noire) [21], K (étoile rose) [19], Rb (carré rouge) et Cs (carré bleu).

IV.4.1.2 Module de Young

Makishima *et al.* [1, 2] ont proposé une méthode semi empirique (équation VI.5) pour le calcul direct du module de Young (E) dans les verres d'oxyde. Cette méthode prend en compte les énergies de dissociation (G_i) des constituants d'oxyde (X_i) et les volumes effectivement occupés par les atomes dans la structure (V_i). L'utilisation de l'énergie de dissociation est justifiée par le fait ces verres présentent une rupture fragile. La relation contrainte / déformation peut donc être assimilée à une loi linéaire jusqu'à la rupture.

Dans ce paragraphe nous allons comparer les valeurs de module d'Young déduites des mesures Brillouin (équation IV.5) aux valeurs calculées avec le modèle de Makishima (équation VI.6).

$$E = (3C_{11} - 4C_{44}) \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad \text{IV.5}$$

$$E = 83.6 V_t \sum_i G_i X_i \quad \text{IV.6}$$

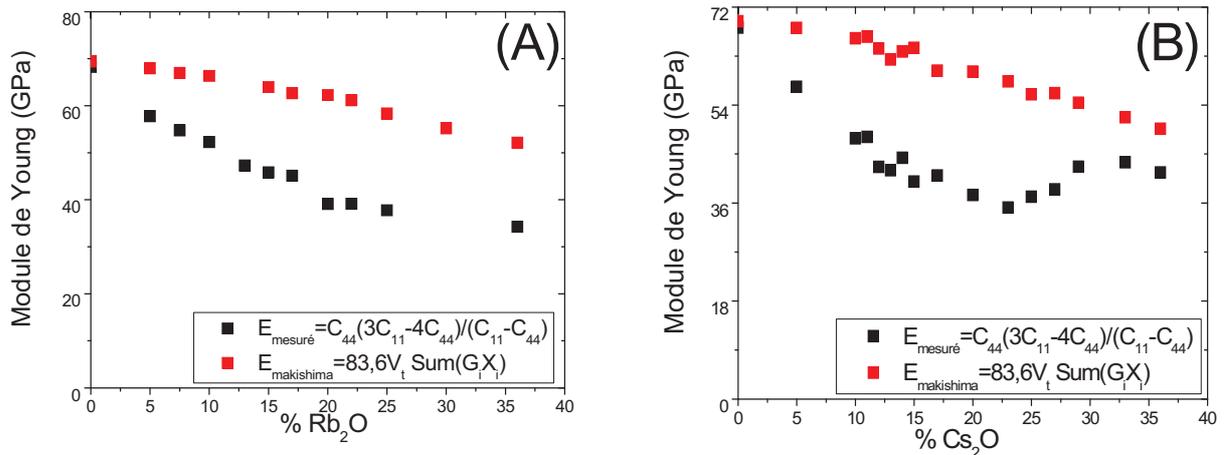


Figure IV.24 : Evolution du module de Young à partir des mesures Brillouin (noir) et à partir du calcul Makishima [1] (rouge) pour les deux séries de verres Rb₂O-SiO₂ (A) et Cs₂O-SiO₂ (B)

La Figure IV.24 présente l'évolution du module d'Young, calculé par Makishima (en rouge) et déduit des résultats de la diffusion Brillouin (en noir) pour les deux séries de verres R₂O-SiO₂ (R=Rb, Cs).

On constate que le modèle de Makishima rend compte de l'ordre de grandeur des caractéristiques élastiques, puisqu'il donne des valeurs comprises entre 95% de la valeur expérimentale pour la silice et les 2/3 pour la valeur la plus éloignée. Cependant il prévoit une

variation linéaire de E, en fonction de la composition, et ne rend pas compte des changements de régime. De ce point de vue, la théorie des contraintes, qui elle ne permet pas de calculer des valeurs absolues des constantes élastiques, a l'intérêt d'en prévoir les anomalies.

Ces résultats montrent qu'il y a un effet de réseau de percolation de la polymérisation, qui joue un rôle déterminant dans le contrôle des valeurs des grandeurs élastiques.

IV.4.2 Etudes en fonction de la température

Des expériences en température ont été réalisées, pour les deux binaires d'alcalins Cs et Rb, de la température ambiante jusqu'aux environs de 900°C, approchant le point de ramollissement du verre à partir duquel celui-ci coule.

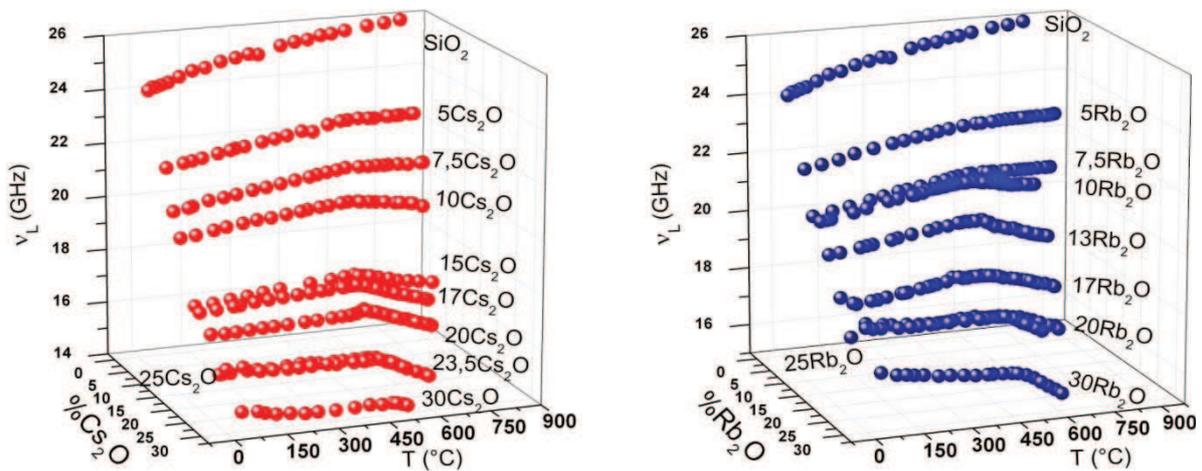


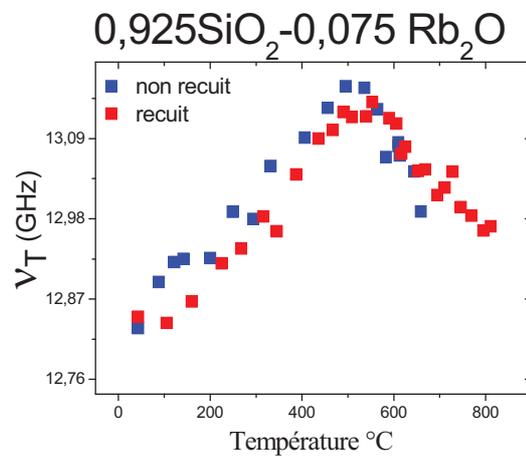
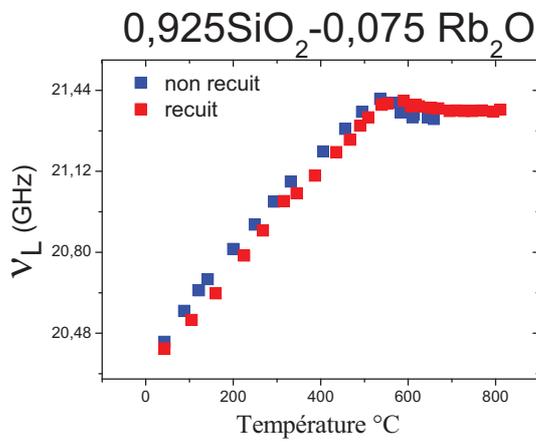
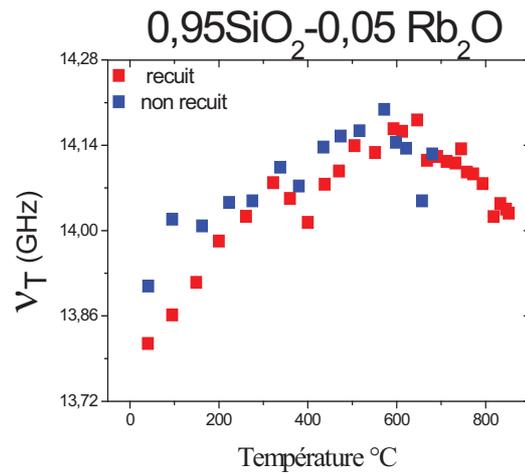
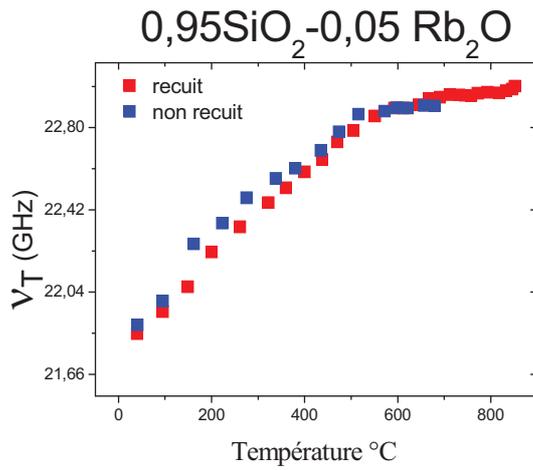
Figure IV.25 : Vue en 3D de l'ensemble choisi des courbes en fonctions de la température, fréquences longitudinale et %x molaire du système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $\text{R}=\text{Cs}$ (en rouge) ou Rb (en bleu).

La Figure IV.25 présente une vue 3D de l'ensemble des résultats que nous avons obtenues et qui vont être détaillés ci-après. Sur ces graphes on peut voir les variations de la fréquence du mode longitudinal en fonction de la composition des verres et de la température. On remarque l'accident autour de la T_g ainsi que l'évolution des pentes pour $T > T_g$ et $T < T_g$.

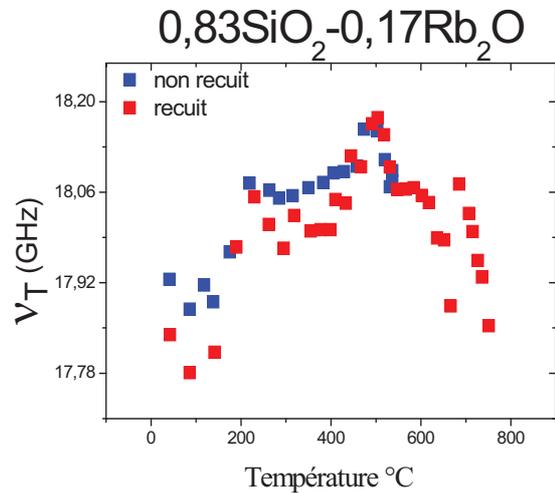
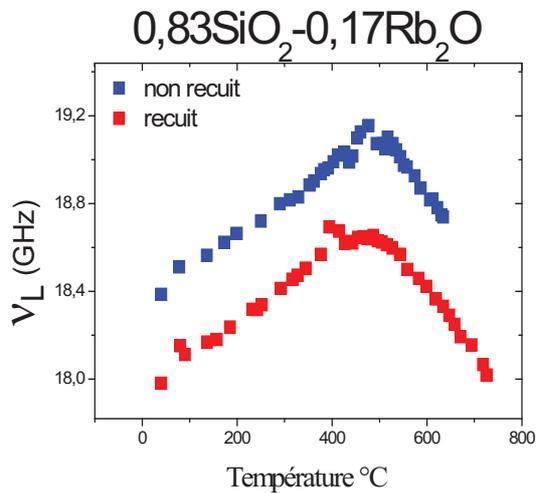
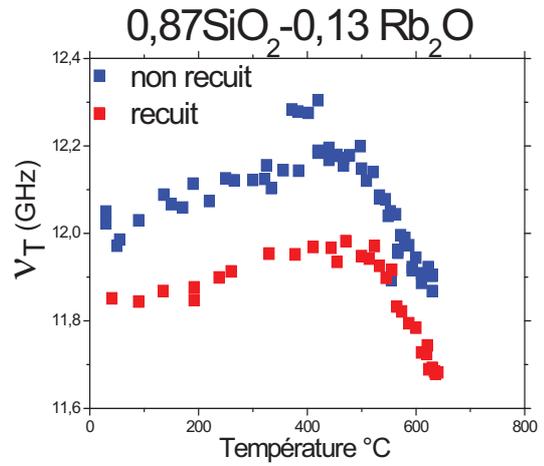
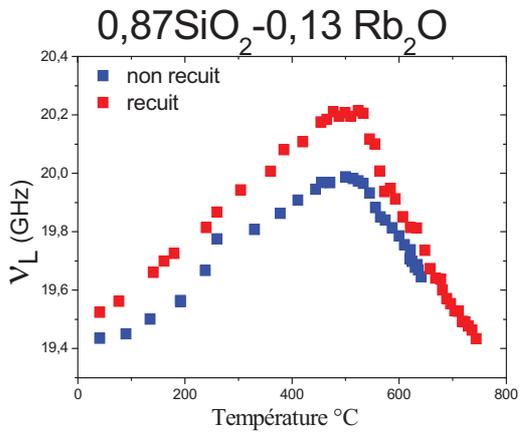
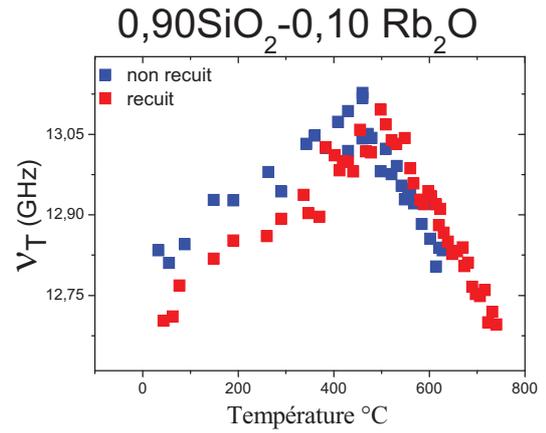
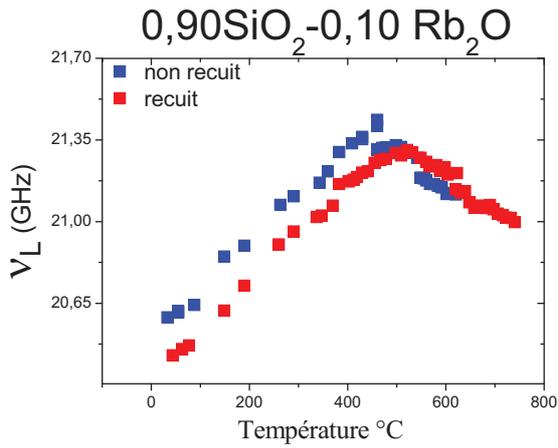
IV.4.2.1 Evolution des fréquences en fonction de température

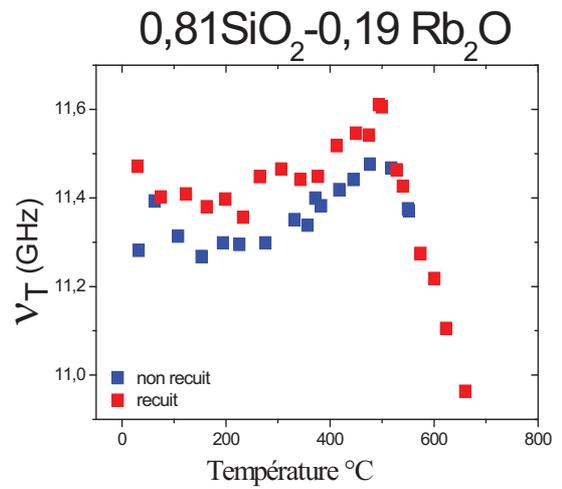
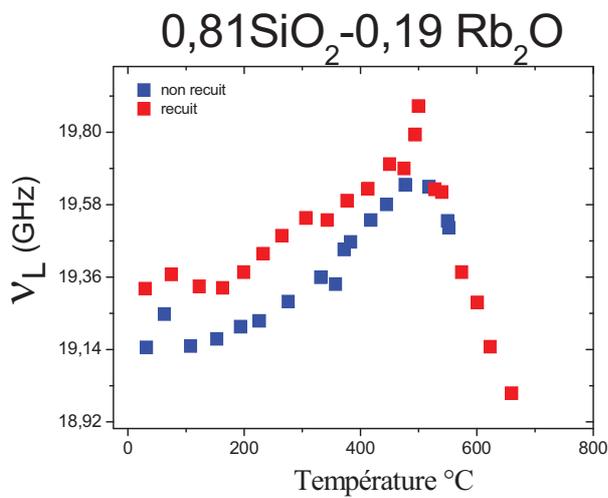
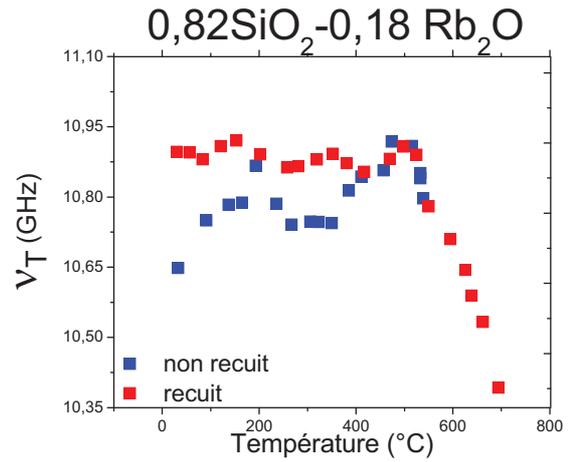
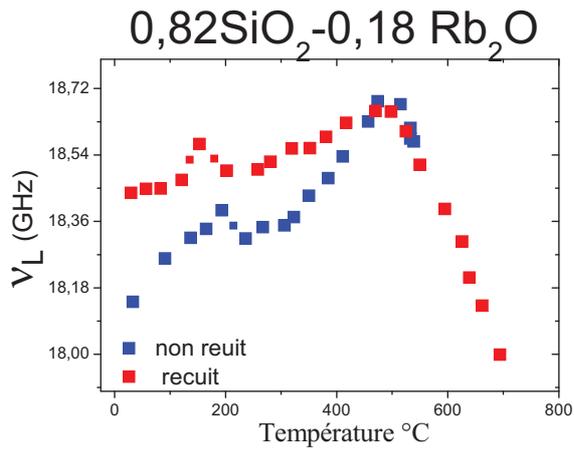
Les Figure IV.26 et Figure IV.27 présentent l'évolution des fréquences longitudinales et transverses en fonction de la température dans le système binaire $(R_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$ (R=Rb ou Cs). L'étude en température a été réalisée en deux étapes :

- Une première montée en température, avec des verres non recuits (représenté en bleu), de la température ambiante jusqu'à la rupture de pente (correspondant à la température de transition vitreuse) dans les fréquences longitudinales, suivi d'un recuit de 2h après une descente jusqu'à la température ambiante.
- Une deuxième montée en température, avec le même verre, donc cette fois recuit et supposé libéré de ses contraintes résiduelles (représenté en rouge), de la température ambiante jusqu'au delà de la température de transition vitreuse (jusque vers 900°C, un peu avant le point de ramollissement).

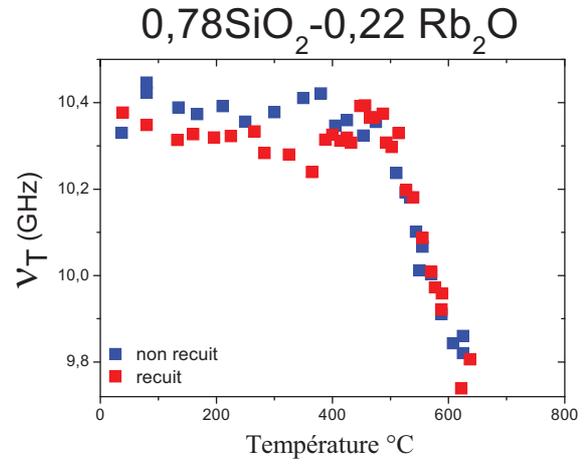
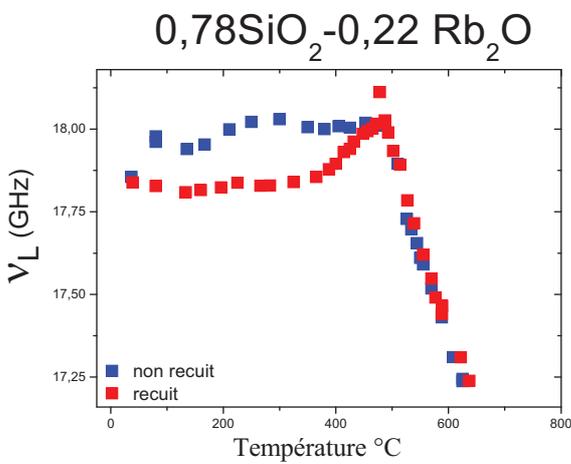
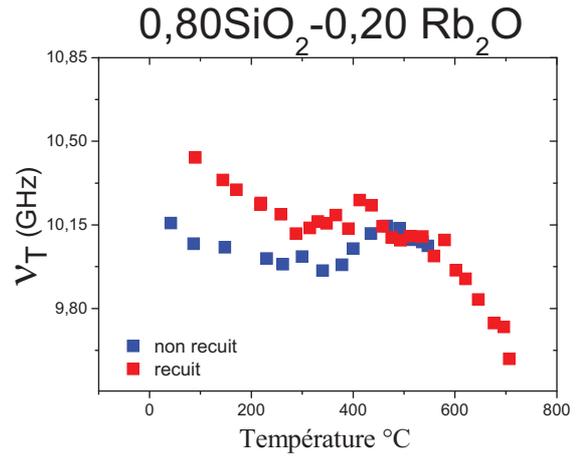
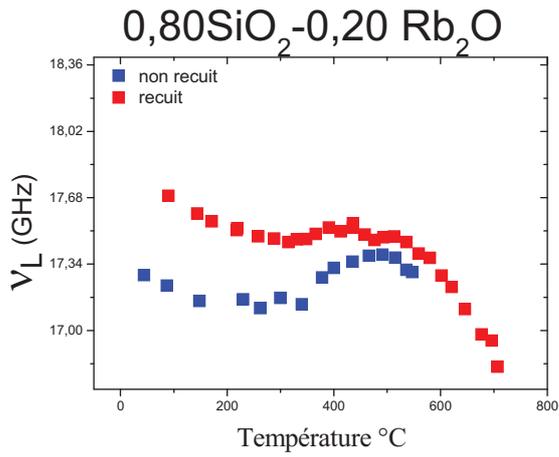


Type 1 : $x < 10\%$, la fréquence ν_L du mode longitudinal augmente linéairement avec la température jusqu'à T_g , et pour $T > T_g$, cette fréquence reste sensiblement constante en fonction de la température. Quant à la fréquence ν_T du mode transversal, elle augmente linéairement avec la température jusqu'à la transition vitreuse, puis décroît.

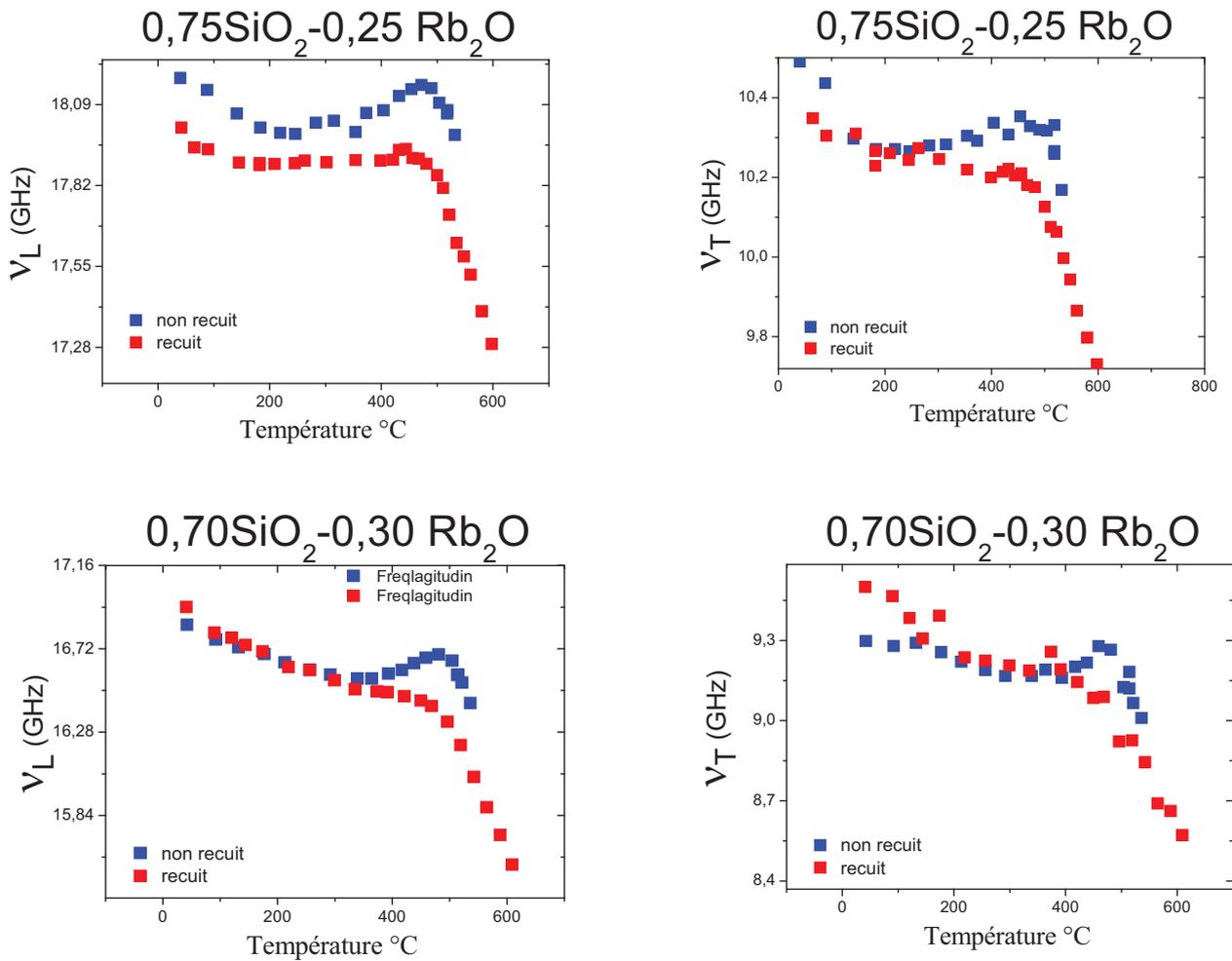




Type 2 : $10\% \leq x < 20\%$, $T < T_g$ les deux fréquences ν_L et ν_T augmentent linéairement jusqu'à T_g , puis décroissent lorsque la température continue à monter au-delà de la transition vitreuse.

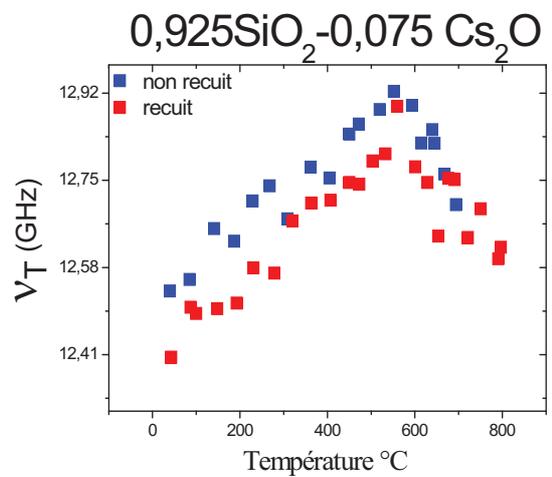
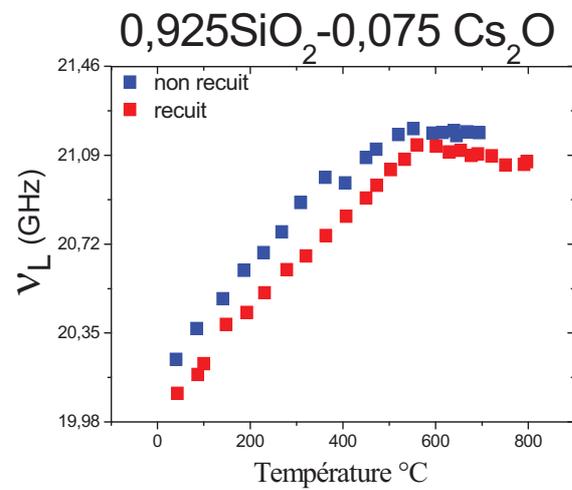
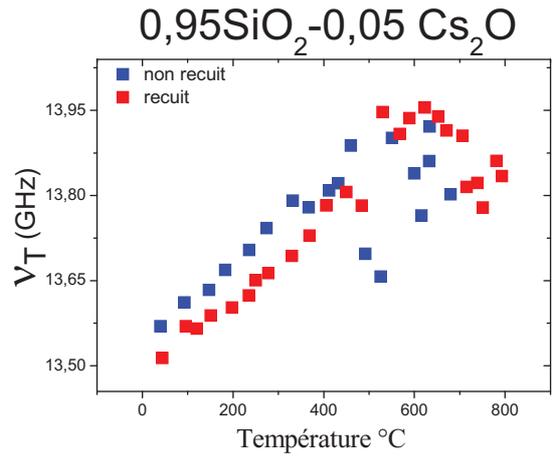
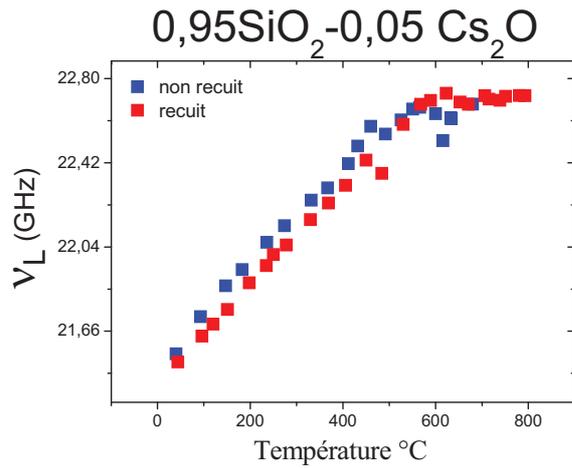


Type 3 : $20\% \leq x < 25$, les deux fréquences sont en moyenne sensiblement constantes au dessous de T_g , en présentant cependant une ou plusieurs anomalies provoquées par la relaxation des contraintes résiduelles. Au dessus de la transition vitreuse les deux fréquences chutent avec l'élévation de température.

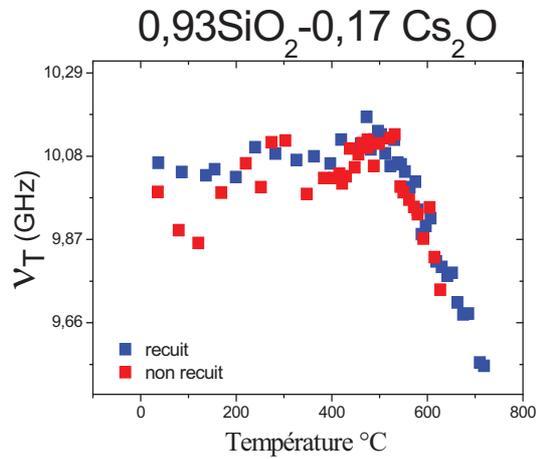
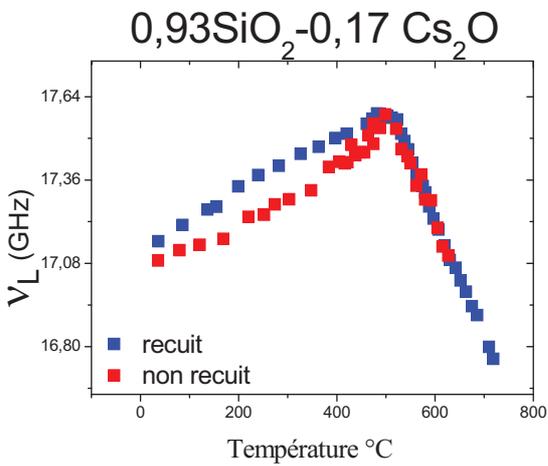
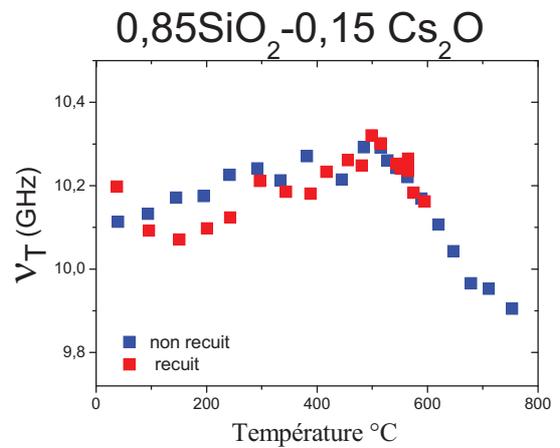
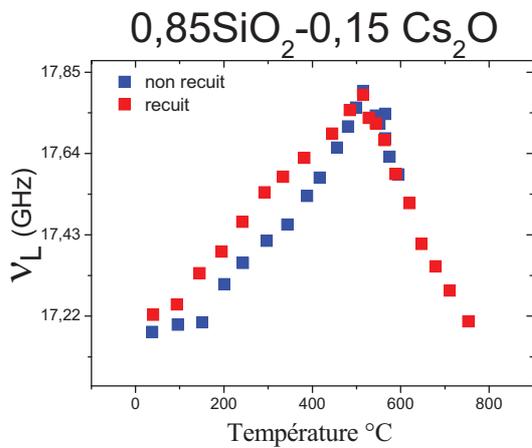
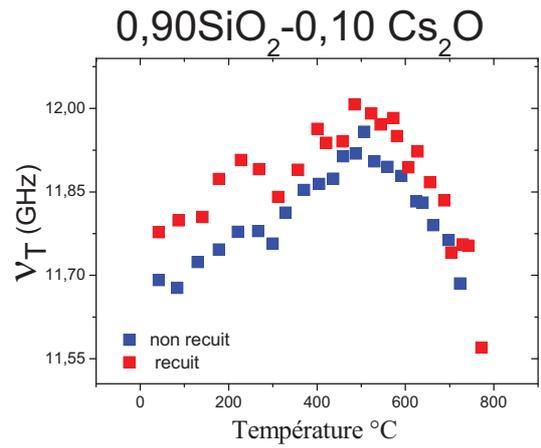
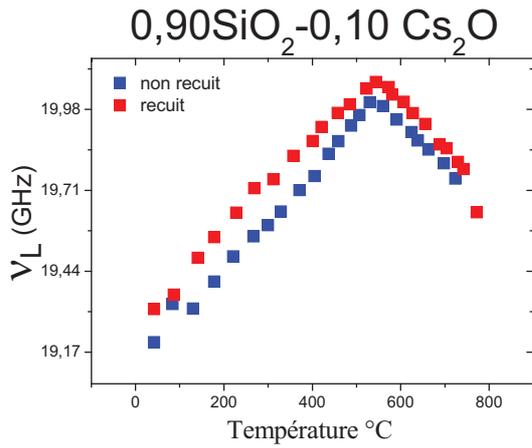


Type 4: $x \geq 25$ dès l'ambiante les deux fréquences commencent à diminuer lorsque la température augmente.

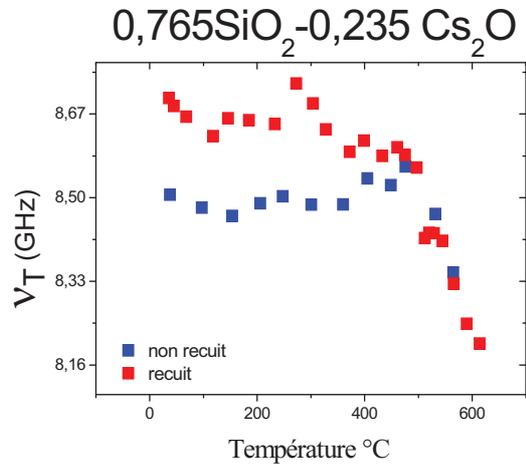
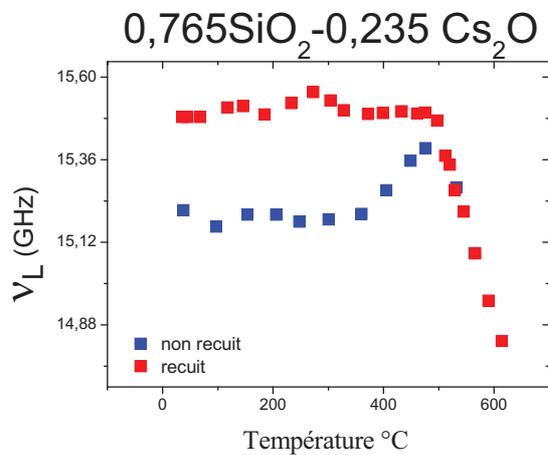
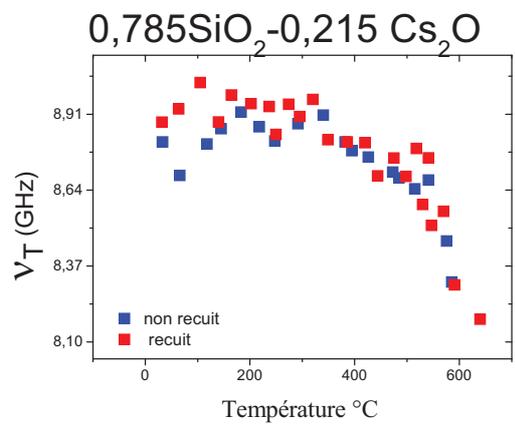
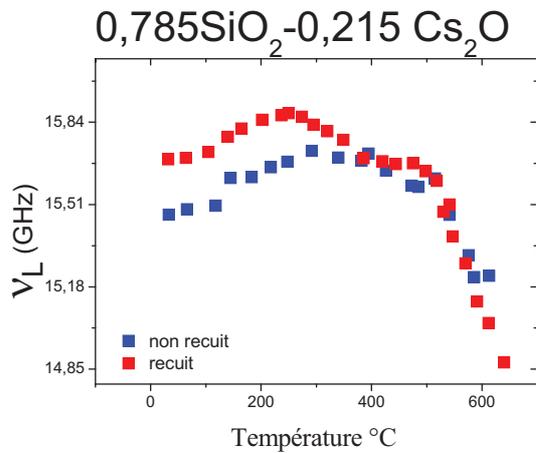
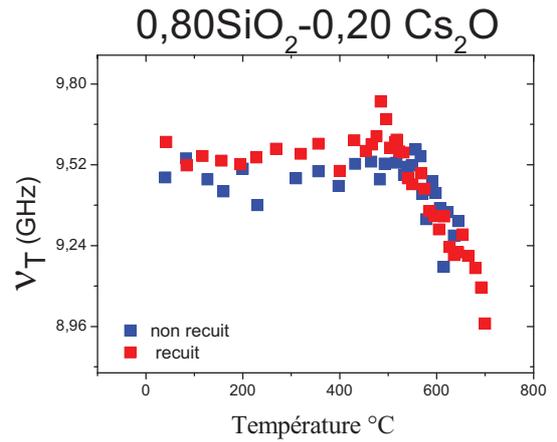
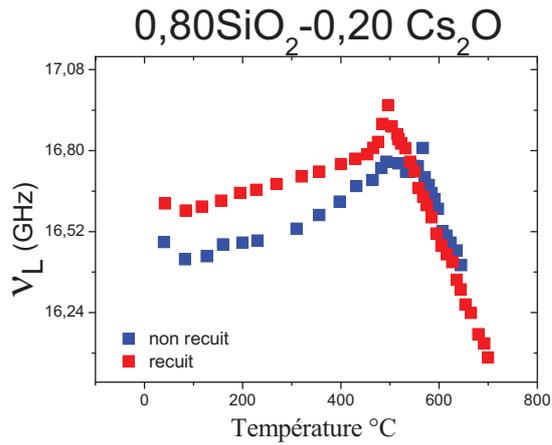
Figure IV.26 : Evolution des fréquences en fonction de la température dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$. La première montée en température (verres non recuit en bleu) et la deuxième montée en température (verres recuit en rouge) après un recuit de 2h autour de la pente de rupture de chaque fréquence longitudinale. Selon leur comportement en température les verres peuvent être classés en 4 types.



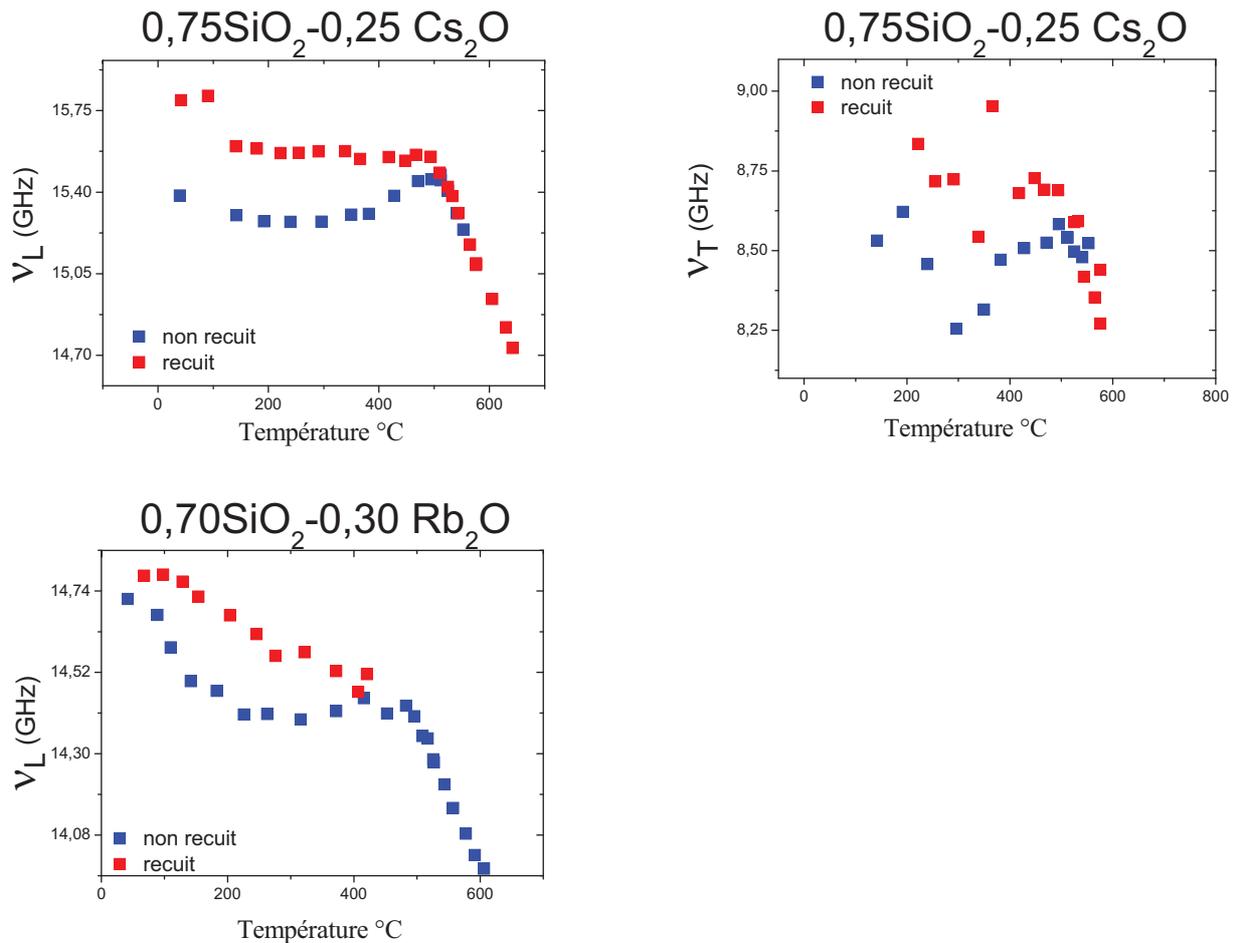
Type 1 : $x < 10\%$, la fréquence ν_L du mode longitudinal augmente linéairement avec la température jusqu'à T_g , et pour $T > T_g$, cette fréquence reste sensiblement constante en fonction de la température. Quant à la fréquence ν_T du mode transversal, elle augmente linéairement avec la température jusqu'à la transition vitreuse, puis décroît.



Type 2 : $10\% \leq x < 20\%$, $T < T_g$ les deux fréquences ν_L et ν_T augmentent linéairement jusqu'à T_g , puis décroissent lorsque la température continue à monter au-delà de la transition vitreuse.



Type 3 : $20\% \leq x < 25$, les deux fréquences sont en moyenne sensiblement constantes au dessous de Tg, en présentant cependant une ou plusieurs anomalies provoquées par la relaxation des contraintes résiduelles. Au dessus de la transition vitreuse les deux fréquences chutent avec l'élévation de température.



Type 4 : $x \geq 25$ dès l'ambiante les deux fréquences commencent à diminuer lorsque la température augmente.

Figure IV.27 : Evolution des fréquences longitudinales en fonction de la température dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. La première montée en température (verres non recuit en bleu) et la deuxième montée en température (verres recuit en rouge) après un recuit de 2h autour de la rupture de pente de chaque fréquence longitudinale. Ici à nouveau apparaissant les 4 types de verres différenciés à la figure précédente.

Pour les différents verres étudiés dans les deux séries, $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $\text{R}=\text{Cs}$ ou Rb , on distingue quatre types de comportement différents (Figure IV.26 et Figure IV.27) suivant la teneur d'alcalin (Figure IV.25):

- Type 1 : $x < 10\%$, la fréquence ν_L du mode longitudinal augmente linéairement avec la température jusqu'à T_g , et pour $T > T_g$, cette fréquence reste sensiblement constante en fonction de la température. Quant à la fréquence ν_T du mode transversal, elle augmente linéairement avec la température jusqu'à la transition vitreuse, puis décroît.

- Type 2 : $10\% < x < 20\%$, $T < T_g$ les deux fréquences ν_L et ν_T augmentent linéairement jusqu'à T_g , puis décroissent lorsque la température continue à monter au-delà de la transition vitreuse.
- Type 3 : $20\% \leq x < 25$, les deux fréquences sont en moyenne sensiblement constantes au dessous de T_g , en présentant cependant une ou plusieurs anomalies provoquées par la relaxation des contraintes résiduelles. Au dessus de la transition vitreuse les deux fréquences chutent avec l'élévation de température.
- Type 4 : $x \geq 25$ dès l'ambiante les deux fréquences commencent à diminuer lorsque la température augmente.

Une caractéristique générale qui se retrouve sur les variations des deux fréquences avec la température, est un changement de pente à la transition vitreuse, qui s'accompagne le plus souvent d'un accident spécifique se manifestant par une bosse sur les graphes.

Le comportement remarquable des fréquences, qui présentent une augmentation avec la température, est une signature du réseau silice, qui est le réticulant des verres étudiés ici. Remarquons que nous observons des variations spécifiques des fréquences dans les verres annoncés comme rigides par la théorie des contraintes (types 1 et 2). Dans le cadre de cette même théorie les verres de type 4 correspondent aux systèmes mous (F) et les types 3 aux verres isostatiques, ou état intermédiaire.

Remarque sur la qualité des mesures : les valeurs des fréquences des modes transversaux présentent parfois une dispersion assez importante. Cela provient de la faible intensité des raies Brillouin correspondantes, c'est-à-dire de la faible valeur de la constante photoélastique p_{44} qui contrôle cette intensité.

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés ci-dessus peut se rassembler synthétiquement dans les quatre graphiques ci-dessous, présentant les variations des dérivées des fréquences longitudinales et transversales en fonction de la température, au dessous de la transition vitreuse (Figure IV.28) et au dessus de celle-ci (Figure IV.29).

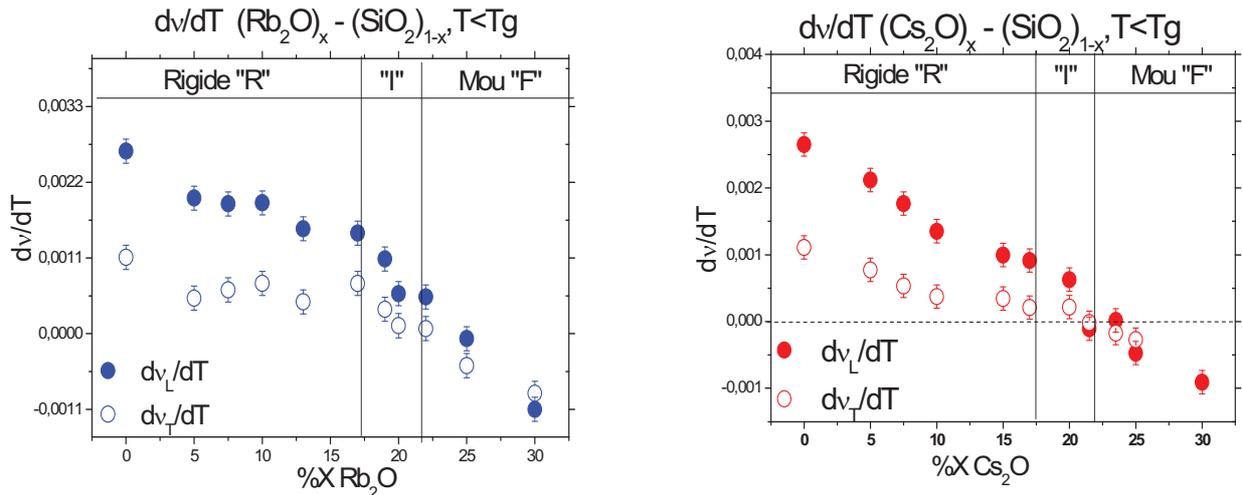


Figure IV.28 : la dérivée de fréquence longitudinale (cercle) et transverse (triangle) par rapport à la température, pour $T < Tg$ dans le système binaire SiO_2-R_2O ($R = Rb$ en bleu et Cs en rouge)

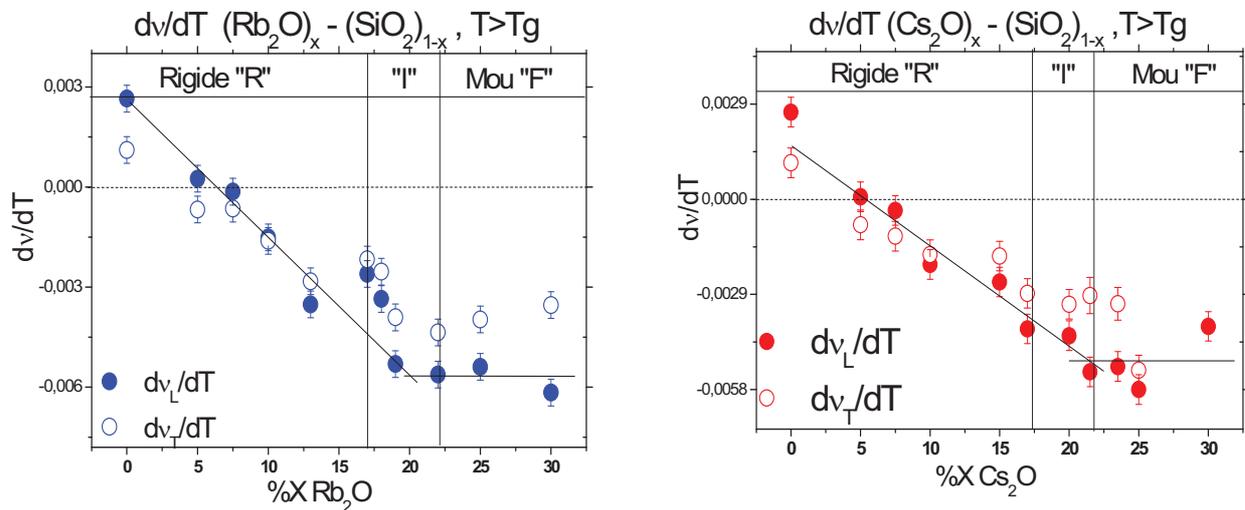


Figure IV.29 : la dérivée de fréquence longitudinale (cercle) et transverse (triangle) par rapport à la température, pour $T > Tg$ dans le système binaire SiO_2-R_2O ($R = Rb$ en bleu et Cs en rouge)

Les Figure IV.28 et Figure IV.29 ci-dessus font apparaître les trois états vitreux prévus par la théorie des contraintes : Rigide (R), Isostatique (I), Mou (F). Dans l'état solide c'est la valeur positive, négative ou la quasi nullité des dérivées dv/dT qui signe l'état R, I ou F du verre : A $T < Tg$: verre R : $\frac{dv}{dT} > 0$, verre I : $\frac{dv}{dT} \neq 0$ et verre F : $\frac{dv}{dT} < 0$

Au dessus de la transition vitreuse, en système viscoélastique, c'est le signe de la dérivée seconde de la fréquence $d^2v/dTdx$ qui est relié à l'état R, I ou F du verre : A $T > Tg$: verre R : $\frac{d^2v}{dTdx} < 0$ et verre F : $\frac{d^2v}{dTdx} \neq 0$

Ceci montre que dans l'état viscoélastique, le matériau conserve des éléments structurants qui contrôlent les propriétés mécaniques. Ces éléments que l'on pourra qualifier de « structuraux » peuvent être grossièrement représentés comme indiqué sur la Figure IV.30. On peut évaluer leur taille comme étant dans le domaine de la taille des fluctuations d'indice de réfraction auxquelles la diffusion Brillouin est sensible, soit probablement de l'ordre de 100 nm.

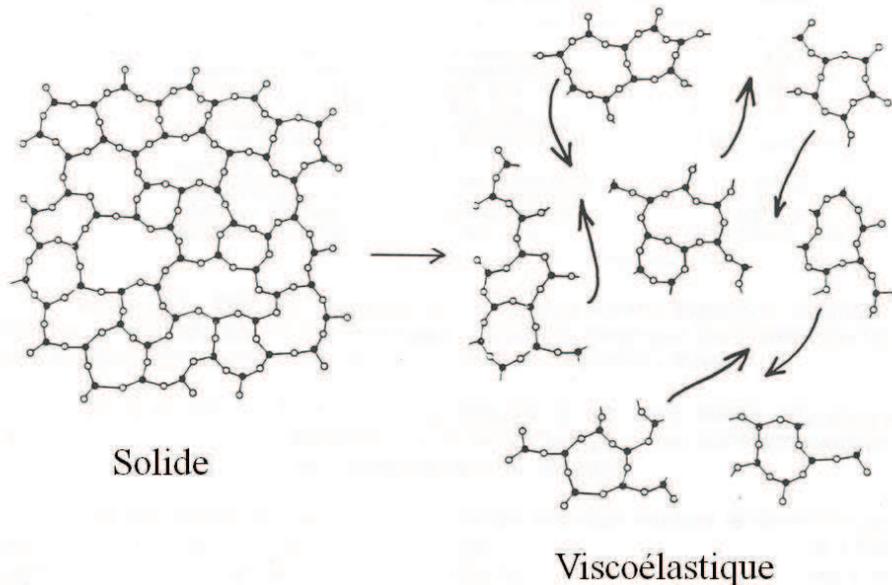
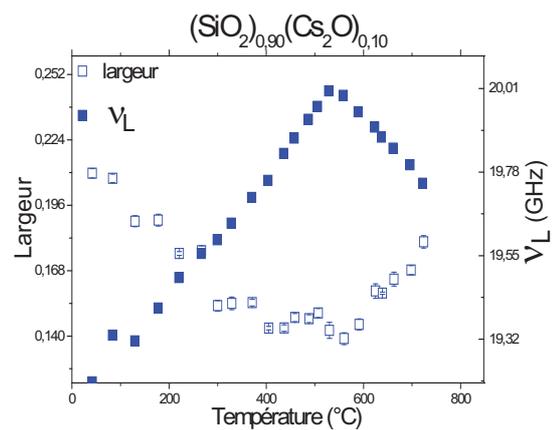
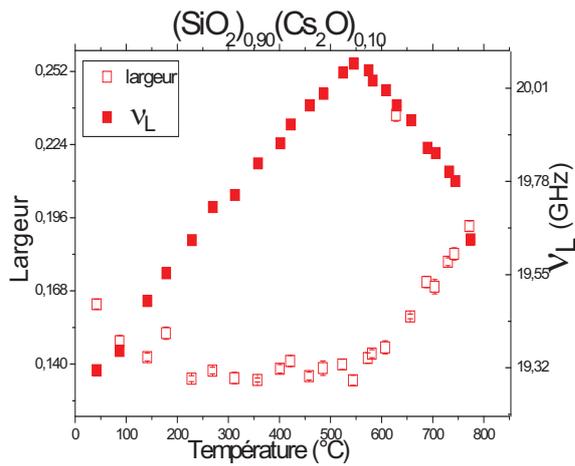
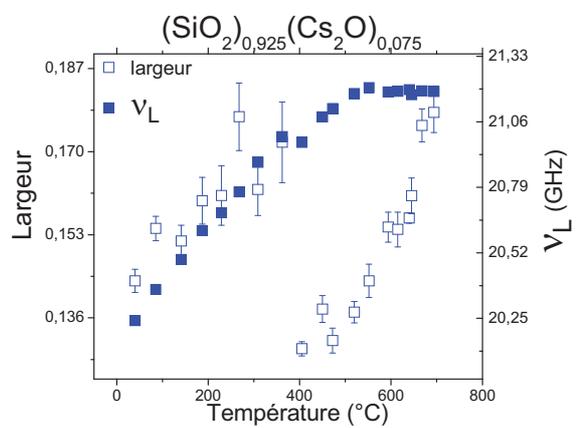
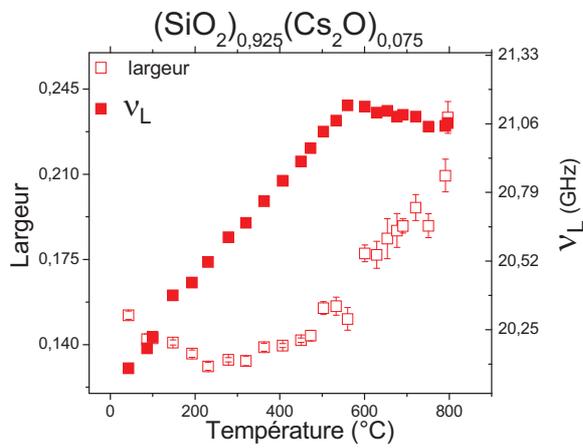
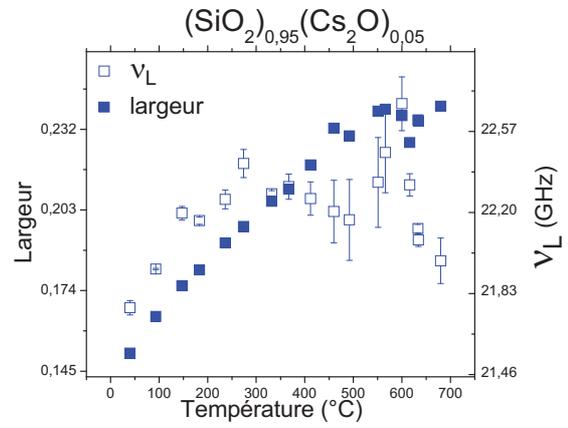
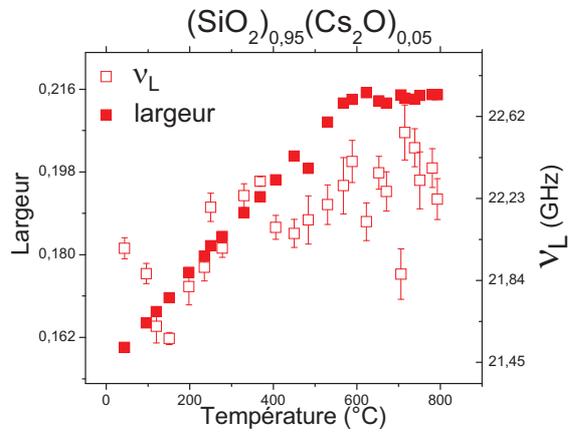


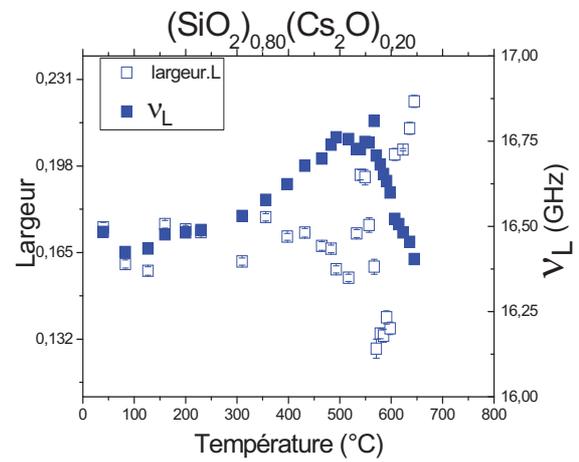
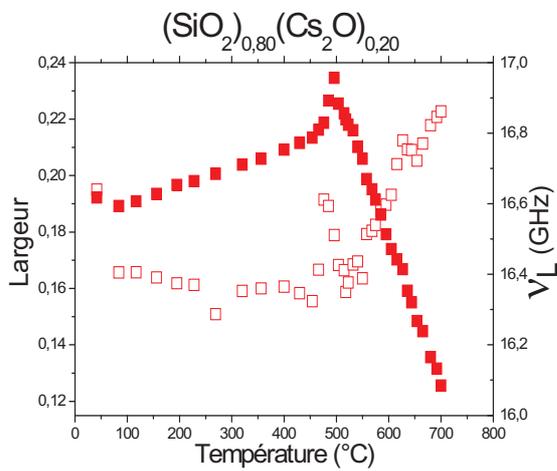
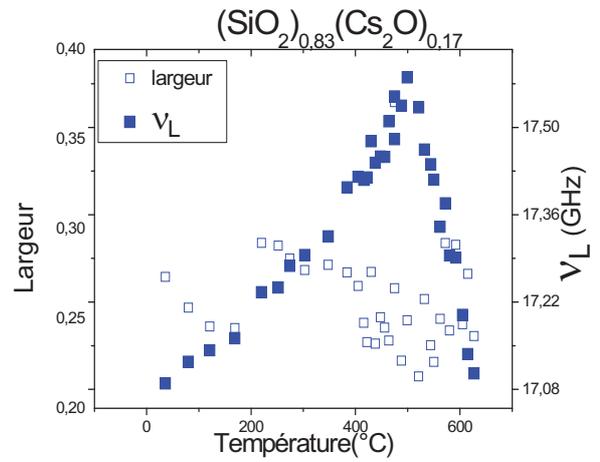
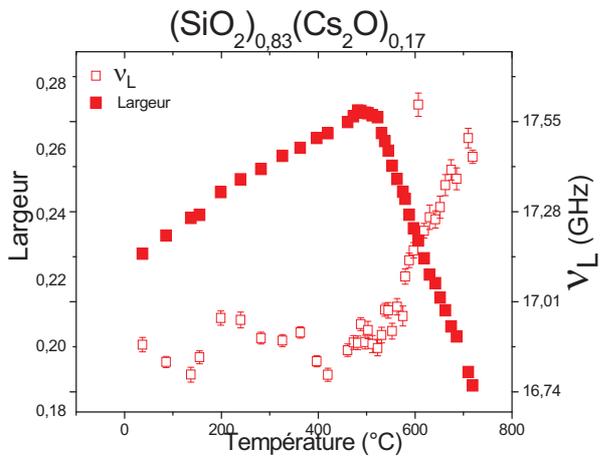
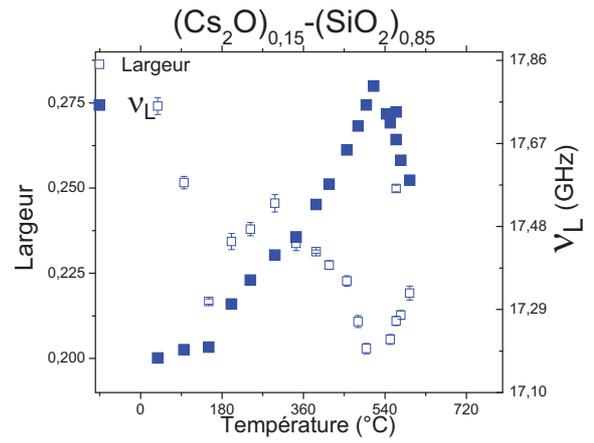
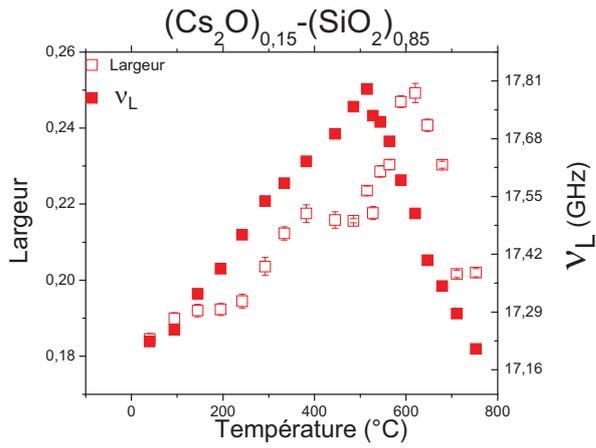
Figure IV.30 : Représentation schématique d'un verre à l'état solide et à l'état viscoélastique

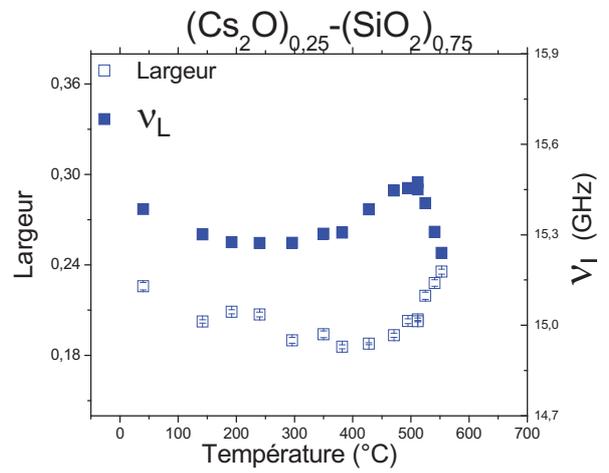
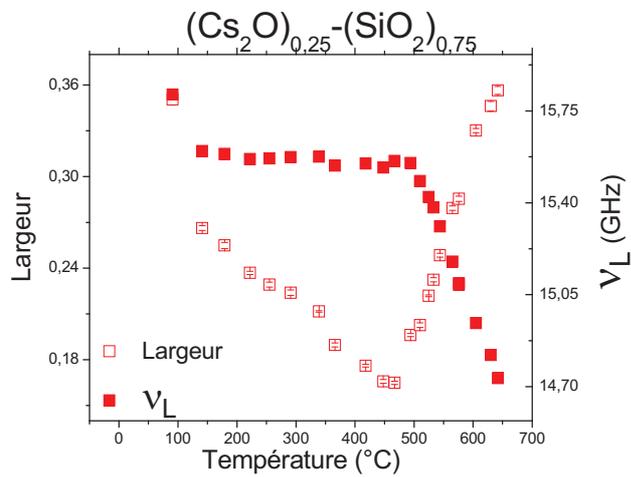
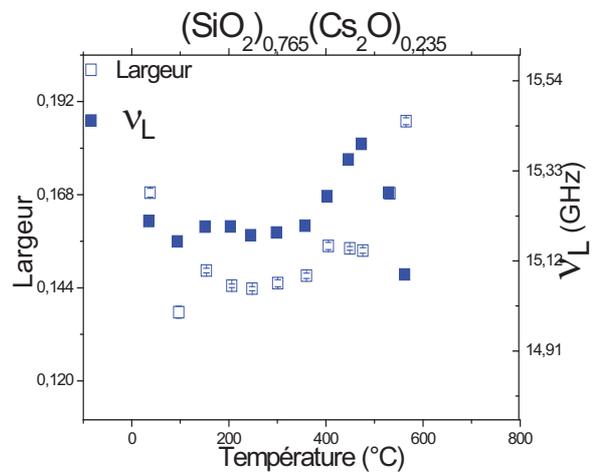
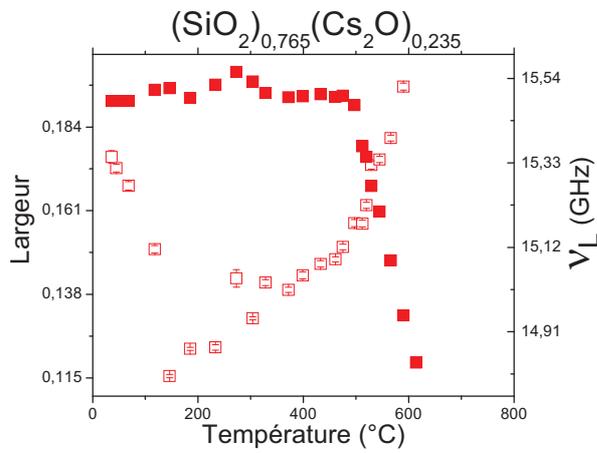
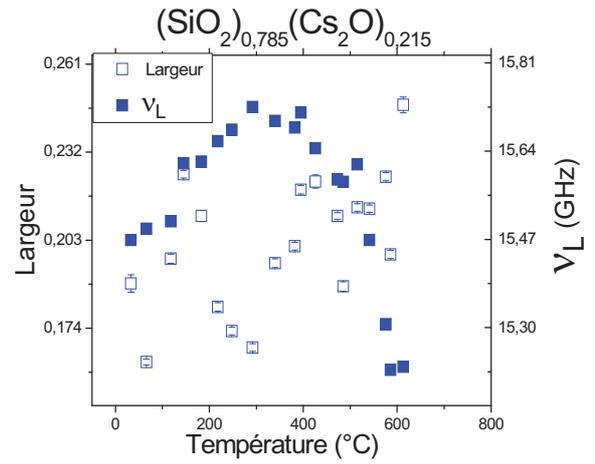
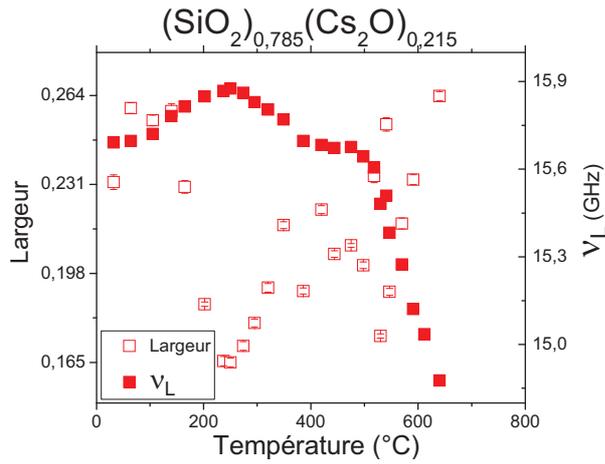
IV.4.2.3 Evolution avec la température de la fréquence et la largeur des raies Brillouin longitudinales : suivie la transition vitreuse et les phénomènes de relaxation au dessous de T_g

Les températures de transition vitreuse (Figure IV.33) ont été déterminées à partir des expériences de la diffusion Brillouin de la lumière. On identifie la température de transition vitreuse à la température où l'on observe une rupture de pente sur les graphiques qui représentent les variations des fréquences et des largeurs des raies Brillouin en fonction de la température (Figure IV.31 pour le système $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ et Figure IV.32 pour le système $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$). Les Figure IV.31 et Figure IV.32 présentent l'ensemble des résultats correspondants pour chaque composition étudié en température. En rouge les mesures recuits et en bleu les mesures non recuit pour les deux séries de verres $(\text{R}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ avec $\text{R} = \text{Rb}, \text{Cs}$. Les

incertitudes des largeurs sont calculées par le logiciel Ghost, fourni avec le spectromètre Sandercock utilisé. Il prend en compte le rapport signal/bruit.







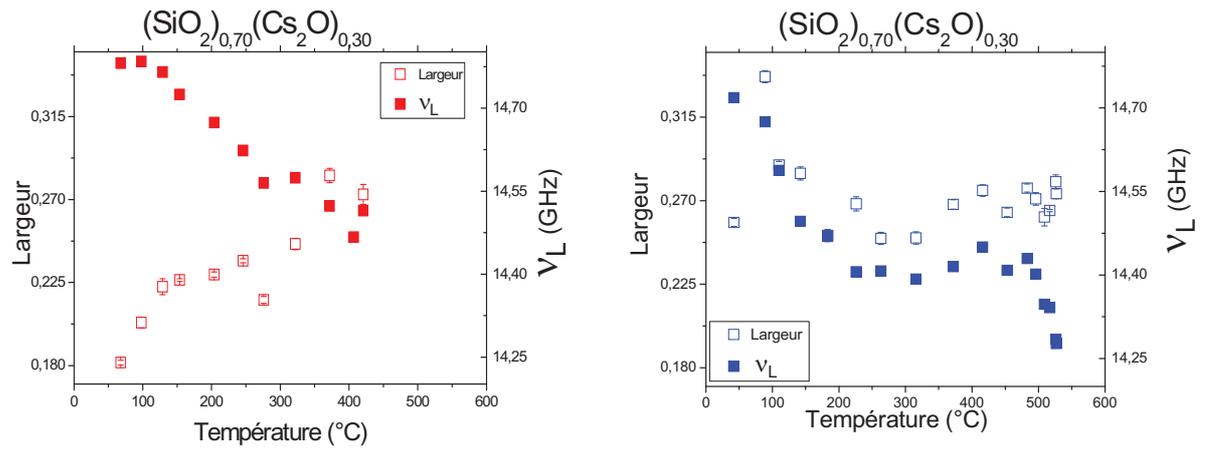
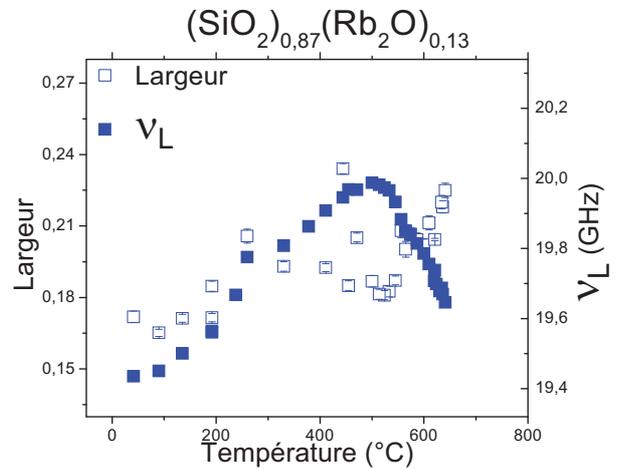
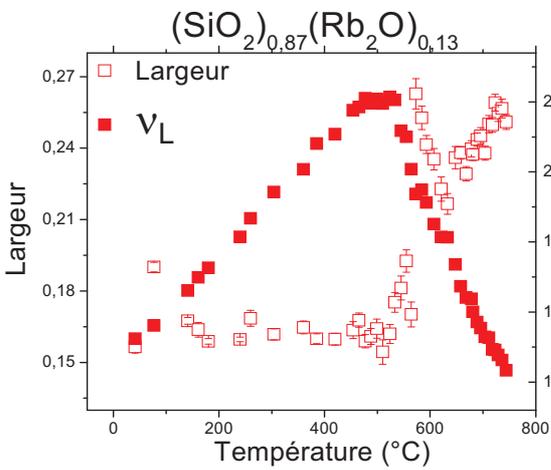
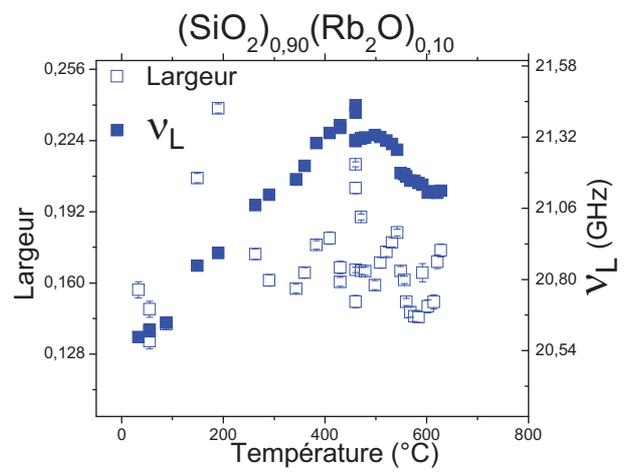
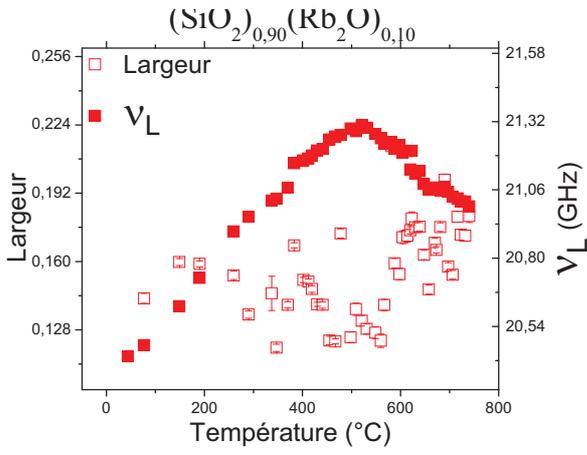
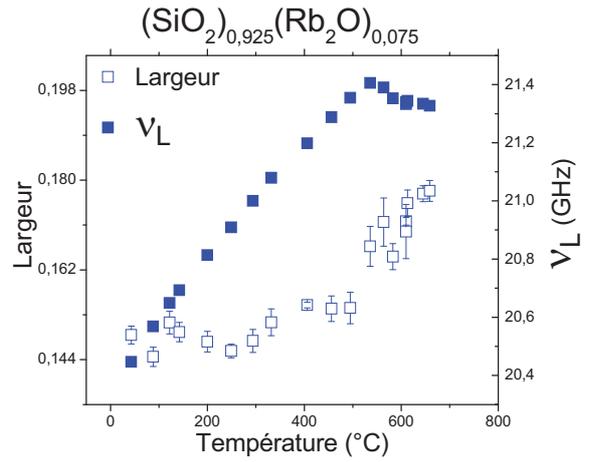
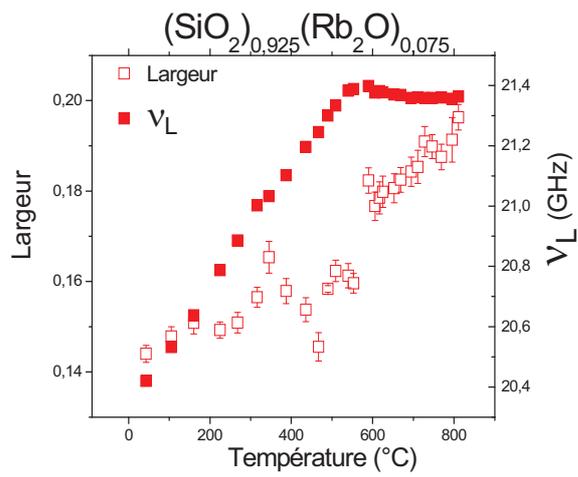
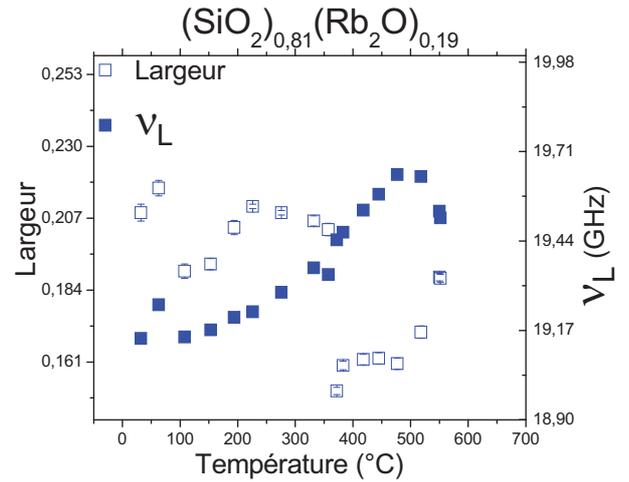
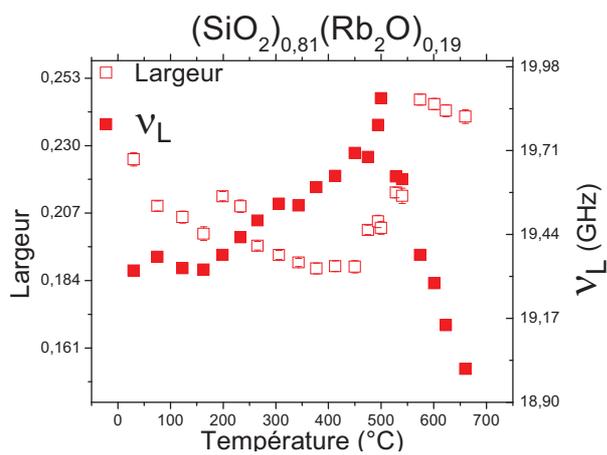
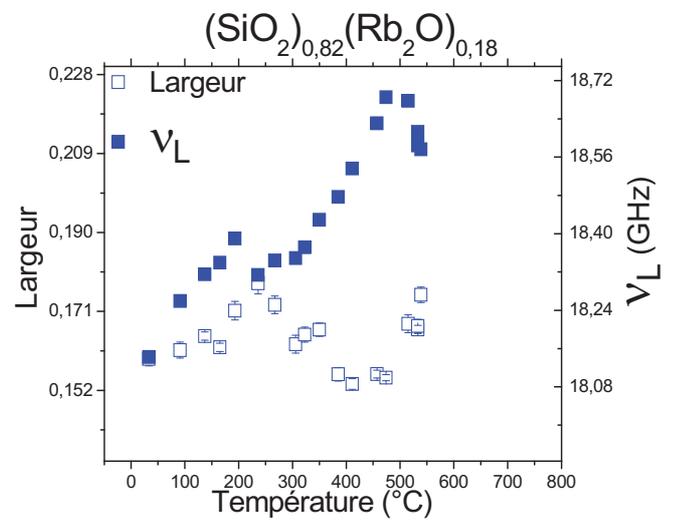
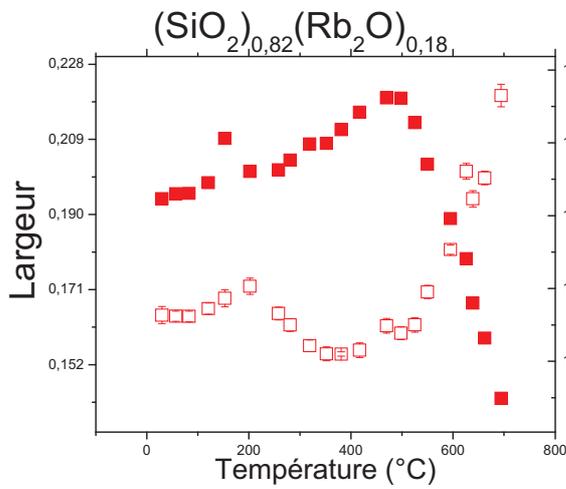
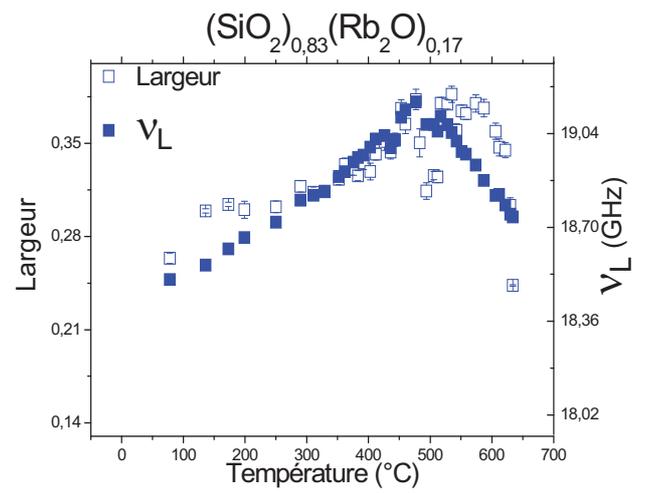
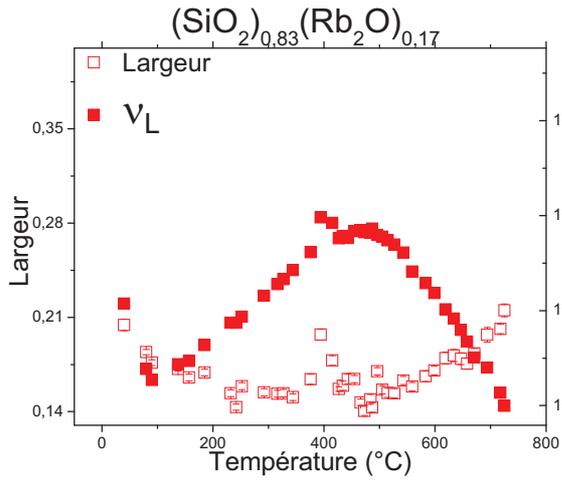
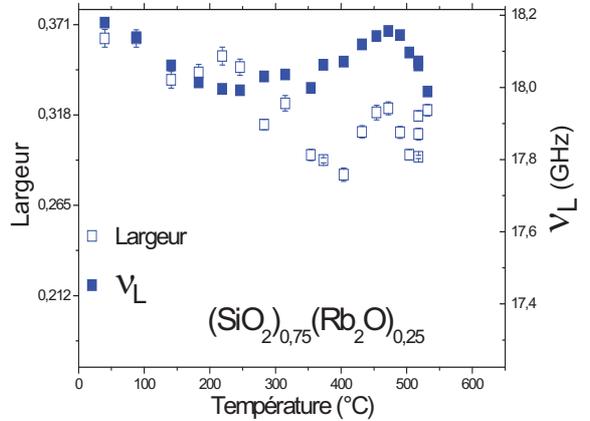
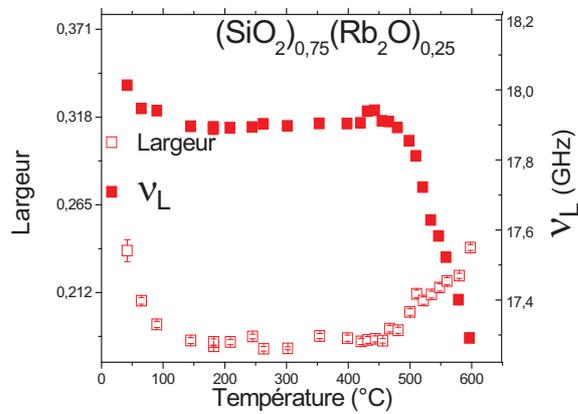
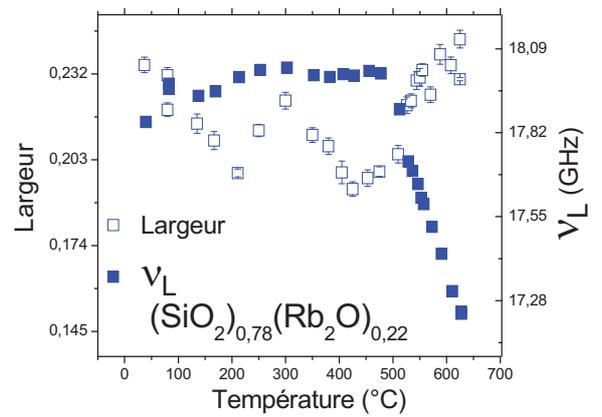
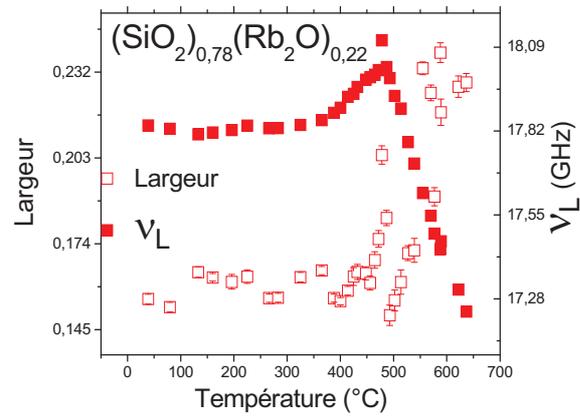
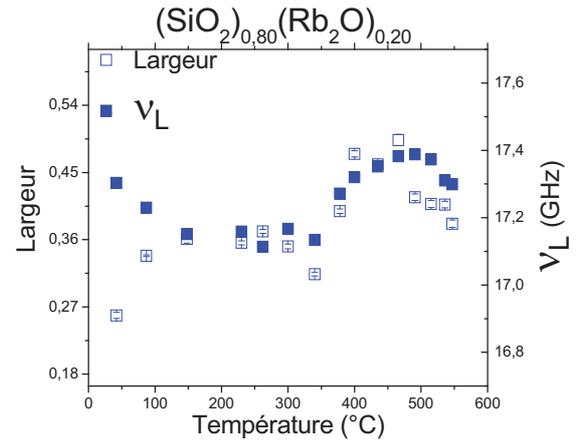
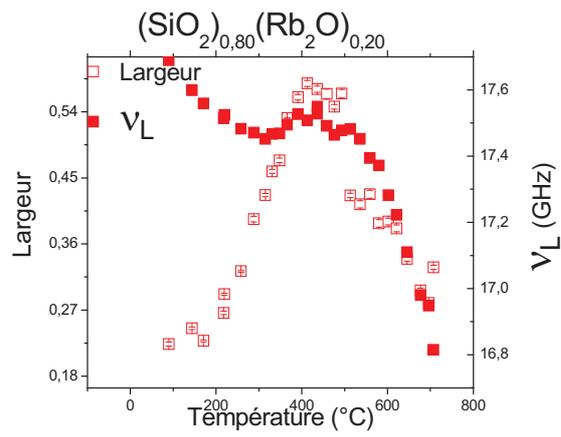


Figure IV.31 : évolutions des largeurs et des fréquences longitudinales en fonction de la température. En rouge les mesures recuits et en bleu les mesures non recuit pour les deux séries de verres $(\text{Cs}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$







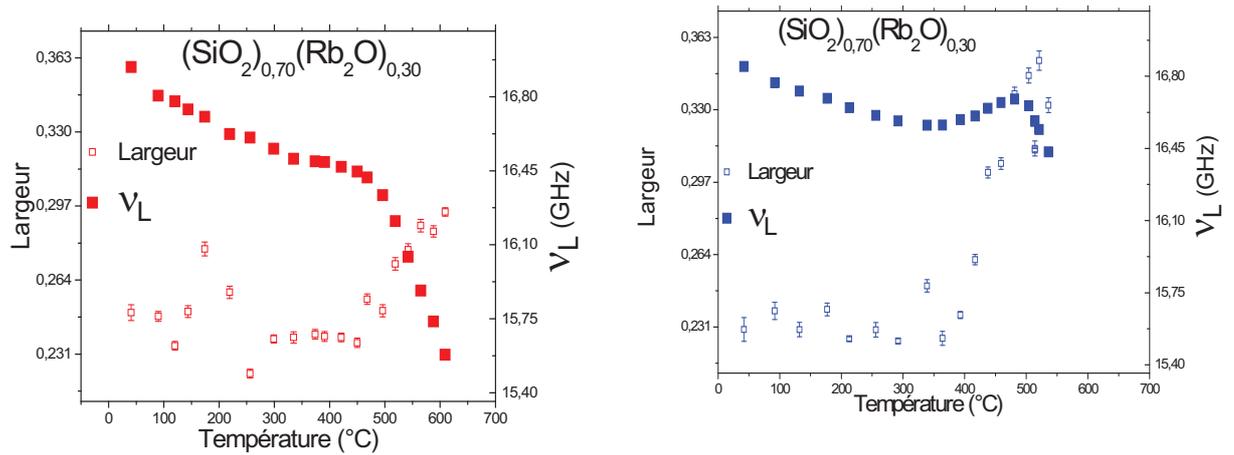


Figure IV.32 : Evolutions des largeurs et des fréquences longitudinales en fonction de la température. En rouge les mesures recuits et en bleu les mesures non recuit pour les deux séries de verres $(Rb_2O)_x-(SiO_2)_{1-x}$.

Les graphes ci-dessus montrent que pour les verres non recuits, on constate une anomalie entre 100 et 200 K au dessous de T_g dans le comportement de la fréquence et de la largeur de la raie Brillouin. Nous rapportons ici uniquement les résultats obtenus sur les modes longitudinaux de vibration Brillouin, mais un comportement similaire est observé sur les modes transversaux. Cette anomalie correspond à une évolution structurale que nous associons à la relaxation des contraintes résiduelles du verre lors de sa première montée en température.

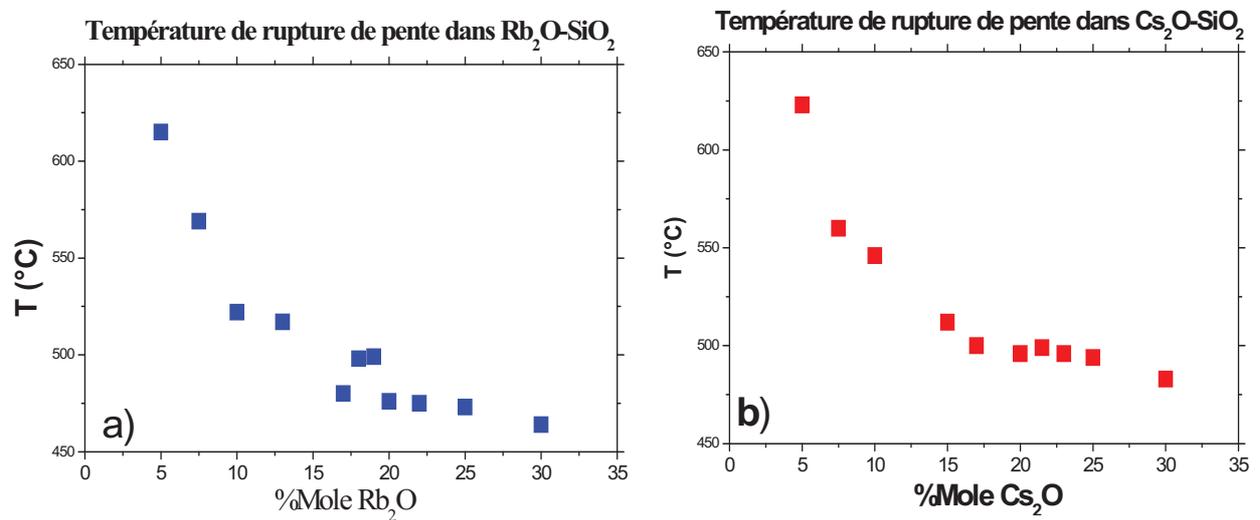


Figure IV.33 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du verre, (a) verres SiO_2-Rb_2O et (b) verres SiO_2-Cs_2O , à partir des ruptures de pentes des fréquences Brillouin en fonction de température.

Les Figure IV.33 - a) et Figure IV.33 - b) donnent les valeurs de la température de transition vitreuse des verres $\text{SiO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$ déduite de nos fréquences de diffusion Brillouin. Ces résultats sont plus fiables et plus reproductibles que des mesures de DSC (voir annexe), plus classiquement utilisé, mais dans notre cas de nos verres la signature thermique de la transition vitreuse est extrêmement faible et souvent noyée dans le bruit. Cette difficulté à caractériser les T_g par DSC est probablement à rapprocher de la notion de ces verres, proches de la silice, "forts" au sens de la classification fort-fragile (*cf* Angell).

Une deuxième anomalie est également visible sur les mesures faites avec le verre déjà recuit (Figure IV.34). Il semble donc qu'il existe un autre phénomène de relaxation entre l'ambiante et la transition vitreuse, qui peut être soit un résidu de relaxation des contraintes résiduelles, soit plutôt un ajustement de structure correspondant à un recalage vers le bas de la température fictive [25].

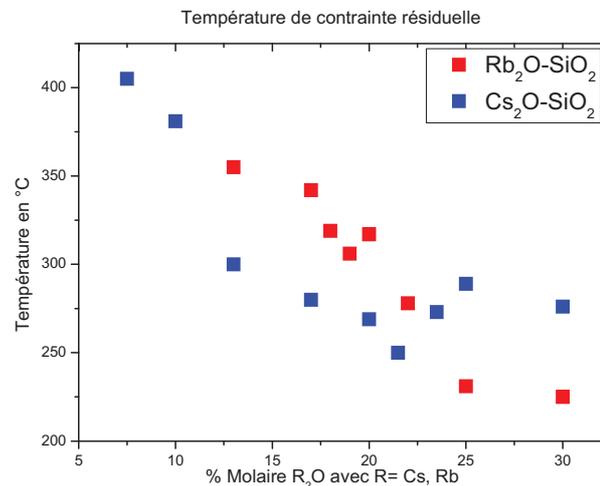


Figure IV.34 : Variations de température de contrainte résiduelle en fonction de la composition dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $R = Cs, Rb$.

IV.4.3 Conclusions

Les expériences Brillouin ont permis :

- De montrer sans ambiguïté que les silicates binaires d'alcalins $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ présentent, lorsque x varie, deux transitions de rigidité entre 3 états du verre : « rigide » R, « isostatique » I et « mou » F, comme le prévoit la théorie des contraintes de Phillips et Thorpe.

- Nous avons montré que la prise en compte, même pour un verre qui présente une rupture fragile, de la seule énergie de dissociation, était insuffisante pour rendre compte des variations des valeurs des constantes élastiques avec la composition chimique, et que la percolation du réseau avait des effets non linéaires sur ces propriétés.
- Nous avons déterminé précisément les températures de transition vitreuse, et mis en évidence l'existence de plusieurs phénomènes de relaxation entre la température ambiante et la transition vitreuse.
- Nous avons montré que dans la phase viscoélastique les verres possédaient une structuration en îlots plus ou moins rigides d'une taille de quelques 100 nm, liés faiblement entre eux. De plus nous avons montré que dans l'état viscoélastique les verres pouvaient être caractérisés par deux états de rigidité différents (au sens de la théorie des contraintes).

Figures et Equations - Chapitre IV: Approche à moyenne et longue distances - Diffusion Brillouin de la lumière

Figures :

- Figure IV.16 : Interaction à courtes distances entre les atomes j, k et l. Elles sont de deux types : étirement des liaisons (α) et balancement des liaisons (β)..... - 144 -
- Figure IV.17 : Un cas de réseau simple à 2 dimensions, pour lequel $N_d = 2$: a) Réseau mou F, déformable (en pointillés). b) Réseau isostatique I. L'ajout d'une contrainte par rapport à -a) rend la structure rigide. c) Réseau rigide R surcontraint. L'ajout de contrainte supplémentaire par rapport à -b) ne modifie pas la rigidité de la structure. Elle est redondante avec celle ajoutée dans le cas -b) - 145 -
- Figure IV.18 : Les trois états de rigidité d'un réseau vitreux et les transitions de rigidité, représentées par les flèches. L'état de rigidité dépend directement du degré de polymérisation de la structure. - 146 -
- Figure IV.19 : Evolution de masse volumique ρ dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$.(A), en bleu, et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$.(B), en rouge, en fonction de la composition. Ainsi que la comparaison, (C), avec la masse volumique des systèmes: $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ [19]et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ [21]..... - 150 -
- Figure IV.20 : Evolution de l'indice de réfraction n, dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$.(A), en bleu, et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$.(B), en rouge, Ainsi que la comparaison, (C), avec la masse volumique des systèmes: $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ [19]et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$ [21] - 152 -
- Figure IV.21: spectre de diffusion Brillouin du verre $(\text{SiO}_2)_{0.83}(\text{Cs}_2\text{O})_{0.17}$ à température ambiante avec un imposant un facteur de réduction de 2.10^{-3} sur la raie Rayleigh. - 153 -
- Figure IV.22 : Evolution des constantes élastiques C_{11} (A_1 pour Rb et A_2 pour Cs) et C_{44} (B_1 pour Rb et B_2 pour Cs) dans les systèmes $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$, en bleu, et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$, en rouge..... - 154 -
- Figure IV.23 : Evolution des constantes élastiques C_{11} (A) et C_{44} (B) dans le système binaire d'alcalin $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$, avec R= Na (étoile noir) [21], K (étoile rose) [19], Rb (carré rouge) et Cs (carré bleu). - 155 -
- Figure IV.24 : Evolution du module de Young à partir des mesures Brillouin (noir) et à partir du calcul Makishima [1] (rouge) pour les deux séries de verres $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ (A) et $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ (B)..... - 156 -

- Figure IV.25 : Vue en 3D de l'ensembles choisi des courbes en fonctions de la température, fréquences longitudinale et %x molaire du système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $\text{R}=\text{Cs}$ (en rouge) ou Rb en (bleu)..... - 157 -
- Figure IV.26 : Evolution des fréquences en fonction de la température dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$. La première montée en température (verres non recuit en bleu) et la deuxième montée en température (verres recuit en rouge) après un recuit de 2h autours de la pente de rupture de chaque fréquence longitudinale. Selon leur comportement en température les verres peuvent être classés en 4 types..... - 163 -
- Figure IV.27 : Evolution des fréquences longitudinales en fonction de la température dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. La première montée en température (verres non recuit en bleu) et la deuxième montée en température (verres recuit en rouge) après un recuit de 2h autours du pente de rupture de chaque fréquence longitudinale. Ici à nouveau apparaissant les 4 types de verres différenciés à la figure précédente. - 167 -
- Figure IV.28 : la dérivée de fréquence longitudinale (cercle) et transverse (triangle) par rapport à la température, pour $T < T_g$ dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Rb}$ en bleu et Cs en rouge)..... - 169 -
- Figure IV.29 : la dérivée de fréquence longitudinale (cercle) et transverse (triangle) par rapport à la température, pour $T > T_g$ dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Rb}$ en bleu et Cs en rouge)..... - 169 -
- Figure IV.30 : Représentation schématique d'un verre à l'état solide et à l'état viscoélastique ...- 170 -
- Figure IV.31 : évolutions des largeurs et des fréquences longitudinales en fonction de la température. En rouge les mesures recuits et en bleu les mesures non recuit pour les deux séries de verres $(\text{Cs}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ - 174 -
- Figure IV.32 : Evolutions des largeurs et des fréquences longitudinales en fonction de la température. En rouge les mesures recuits et en bleu les mesures non recuit pour les deux séries de verres $(\text{Rb}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ - 178 -
- Figure IV.33 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du verre, (a)verres $\text{SiO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ et (b) verres $\text{SiO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$, à partir des ruptures de pentes des fréquences Brillouin en fonction de température..... - 178 -
- Figure IV.34 : Variations de température de contrainte résiduelle en fonction de la composition dans le système binaire $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ avec $\text{R} = \text{Cs}, \text{Rb}$ - 179 -

Equations :

| | | |
|--|------------|---------|
| $\rho_{ech} = \frac{\text{mech} * \rho_{xy} l}{p}$ | IV.1 | - 149 - |
| $n = n_0 \sqrt{1 - \frac{\sin \theta}{n_0}} \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta}{n_0}\right)^2}$ | IV.2 | - 151 - |
| $C_{11} = \rho \cdot V_L^2$ | IV.3..... | - 153 - |
| $C_{44} = \rho \cdot V_T^2$ | | |
| $V_L = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_L$ et $V_T = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_T$ | IV.4 | - 153 - |
| $E = (3C_{11} - 4C_{44}) \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{44}}$ | IV.5 | - 156 - |
| $E = 83.6 V_t \sum_i G_i X_i$ | IV.6..... | - 156 - |

Bibliographie

- [1] A. Makishima et J.D. Mackenzie, *Direct calculation of Young's modulus of glass*, J. Non-Cryst. Solids, **12** (1973), 35-45.
- [2] A. Makishima et J.D. Mackenzie, *Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass*, J. Non-Cryst. Solids, **17** (1975), 147-157.
- [3] J.C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys*, J. Non-Cryst. Solids, **34**, 153-181.
- [4] J.C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline solids II: Medium-range order in chalcogenide alloys and A-Si(Ge)*, J. Non-Cryst. Solids, **43**, 37-77.
- [5] Schachtschneider et R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **19**.(1963).
- [6] P.N. Keating, *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*, Phys. Rev., **145** (1966), 637.
- [7] R.M. Martin, *Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors*, Phys. Rev. B, **1** (1970), 4005.
- [8] M.F. Thorpe J. Non-Cryst. Solids, **34** (1979), 153-181.
- [9] M. Micoulaut et J.C. Phillips, *Onset of rigidity in glasses: From random to self-organized networks*, J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 1732-1740.
- [10] P. Boolchand et M.F. Thorpe, *Glass-forming tendency, percolation of rigidity, and onefold-coordinated atoms in covalent networks*, Phys. Rev. B, **50** (1994), 10366.
- [11] P. Boolchand et M.G. Zhang, *Broken bond-bending constraints and glass formation in the oxides*. 1995, American Association for the Advancement of Science: Washington, DC, ETATS-UNIS.
- [12] M. Zhang et P.G. Boolchand, *The central role of broken bond-bending constraints in promoting glass formation in the oxides*. 1994, American Association for the Advancement of Science: Washington, DC, ETATS-UNIS.
- [13] M. Zhang et J. Koplik, *Tracer dispersion in three-dimensional multipole flows*, Phys. Rev. E, **56** (1997), 4244-4258.
- [14] M. Zhang, *Constraint Theory and Roken Bond Bending Constraints in Oxide Glasses*, in *Physique*, Cincinnati, Editor. 1995.
- [15] M. Malki, M. Micoulaut, F. Chaimbault, Y. Vaills et P. Simon, *Percolative conductivity in alkaline earth silicate melts and glasses*, Europhysics Lett., **64** (2003), 661-667.

- [16] R. Kerner et J.C. Phillips, *Quantitative principles of silicate glass chemistry*, Solid State Commun., **117** (2000), 47-51.
- [17] L. Pauling, *The nature of the chemical bonds* Mineralogy and Petrology, ed. Troisième édition.(1960), Cornell University.
- [18] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux et S.G. Gurman, ed. Nature **293** (1981), London.
- [19] F.Chaimbault, "*Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins*". 2005, Thèse Université d'Orléans.
- [20] M.F. Thorpe, D.J. Jacobs, M.V. Chubynsky et J.C. Phillips, *Self-organization in network glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **266-269** (2000), 859-866.
- [21] Y. Vaills, Y. Luspain et G. Hauret, *Annealing effects in SiO₂-Na₂O glasses investigated by Brillouin scattering*, J. Non-Cryst. Solids, **286** (2001), 224-234.
- [22] P. Boolchand, X. Feng et W.J. Bresser, *Rigidity transitions in binary Ge-Se glasses and the intermediate phase*, J. Non-Cryst. Solids, **293-295** (2001), 348-356.
- [23] P. Boolchand, D.G. Georgiev et M.Micoulaut, *Nature of glass transition in chalcogenides*, J. Opto. Adv. Mater, **4** (2002), 823-836.
- [24] Y. Vaills, T. Qu, M. Micoulaut, F. Chaimbault et P. Boolchand, *Direct evidence of rigidity loss and self-organisation in silicate glasses*, J. Phys. Cond. Mat., **17** (2005), 4889-4896.
- [25] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. Mckenna, P.F. Mcmillan et S.W. Martin, *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*, J. Appl. Phys., **88** (2000), 3113-3157.

Conclusion et Perspectives

L'échelle microscopique des verres $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Rb}$ et Cs), a été caractérisée essentiellement par diffusion Raman. Ces résultats ont été ensuite comparés à ceux obtenus par spectroscopie Infrarouge.

Tout d'abord, à très basse fréquence, autour de la zone de pic boson, nous avons mis en évidence, sur les spectres Raman des verres étudiés, des modes localisés correspondant aux signatures spécifiques des cations lourds (Cs , Rb). A fréquence intermédiaire et bas taux d'alcalins, nos résultats montrent que la réponse Raman ne dépend que du réseau silicaté et est indépendante de la nature de l'alcalin. La région des modes internes haute fréquence a été étudiée en détails de manière à mieux comprendre la dépolymérisation progressive du réseau. Ensuite les résultats par spectroscopie Infrarouge ont montré la présence de changements topologiques importants autour de 20% d'oxyde d'alcalin, qui est la composition critique de transition de rigidité, déterminée par Thorpe et Phillips dans la théorie des contraintes. Enfin la confrontation des résultats obtenus par les spectroscopies Raman et Infrarouge permet de réaliser une nouvelle attribution des modes de vibration observés sur les spectres Raman en configurations de polarisations VV et VH. La complémentarité de ces deux spectroscopies, bien connue mais peu exploitée, est donc essentielle pour accroître nos connaissances de la structure des verres.

Cette nouvelle attribution a été utilisée afin de tenter de mieux comprendre le comportement en température des verres, jusqu'à la température de transition vitreuse. Celle-ci se manifeste clairement sur les spectres expérimentaux, mais par contre les évolutions des paramètres déduits de la simulation des spectres restent pour l'instant délicates à interpréter quantitativement, pour la composition considérée (17% d'oxyde d'alcalin).

A l'échelle macroscopique, la confrontation entre nos résultats obtenus par diffusion Brillouin et une approche de type « théorie des contraintes », a permis de définir trois états de rigidité reliés à la polymérisation du réseau vitreux : l'état rigide sur-contraint « R », l'état isostatique « I » et l'état mou « F » sous-contraint.

A température ambiante, la transition de rigidité, attendue à $x = 0,20$ avait déjà été vue dans les verres au sodium et au potassium, mais l'existence d'une séparation de phase au voisinage de cette composition dans ces verres ne permettait pas de conclure avec certitude. Par contre l'absence de séparation de phase dans les verres silicatés au rubidium et au césium permet de conclure clairement en faveur de la prédiction de la théorie des contraintes. Cette

dernière, basée sur un dénombrement des contraintes en accord avec la répartition des espèces Q_n (ici essentiellement Q_3 et Q_4) prévoit, de concert avec les résultats de diffusion Brillouin, un réseau rigide sur-contraint à faible concentration en oxyde d'alcalin, et un réseau mou sous-contraint aux fortes concentrations. D'autre part, les études autour de la température de ramollissement du verre ont permis de déterminer précisément les températures de transition vitreuse, et de mettre en évidence l'existence de plusieurs phénomènes de relaxation entre la température ambiante et la transition vitreuse. De plus nous avons montré que dans l'état viscoélastique des verres pouvaient être caractérisé par deux états de rigidité différents (au sens de la théorie des contraintes).

Enfin, lors d'une étude ciblée sur le spectre Raman de la silice amorphe, nous avons montré la présence de deux nouvelles bandes spectrales distinguables sur le front basse fréquence de la bande-R : à 295 cm^{-1} et 380 cm^{-1} , que nous avons baptisés respectivement D_3 et D_4 , attribués à des modes de vibration des anneaux à cinq tétraèdres ou plus de $\text{SiO}_{4/2}$.

Au vu de ces résultats, les perspectives de ce travail sont nombreuses :

- l'étude des parties basse fréquence de spectres Raman devrait fournir des informations majeures sur la topologie du réseau silicaté et sur les modes localisés des cations lourds. Il serait intéressant de suivre ces modes de vibration par spectroscopie Infrarouge à basse fréquence.
- Des mesures MDSC (DSC modulée) afin de quantifier les flux réversibles et irréversibles de chaleur sur ces séries d'échantillons, et d'identifier ainsi la nature de l'évolution de ces systèmes : entre configurations équivalentes ou non du point de vue énergétique.
- Suivre l'effet de recuit par diffusion Raman afin de voir s'il a des implications à courte distance, comme mis en évidence récemment dans notre groupe, dans le cas de la silice.
- Approfondir par diffusion Brillouin l'étude des phénomènes de relaxations que nous avons identifiés dans ce travail.

ANNEXES

| | |
|---|----------------|
| <i>ANNEXE1 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</i> | <i>- 193 -</i> |
| <i>L'interaction rayonnement – matière</i> | <i>- 193 -</i> |
| <i>Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique</i> | <i>- 194 -</i> |
| <i>Modélisation de la fonction diélectrique dans les systèmes désordonnés</i> | <i>- 195 -</i> |
| <i>Dispositif expérimental</i> | <i>- 196 -</i> |
| <i>ANNEXE2 : CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE DSC :</i> | <i>- 198 -</i> |
| <i>Diagramme d'Angell - Uhlmann</i> | <i>- 200 -</i> |
| <i>ANNEXE3 : LISTES DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS</i> | <i>- 202 -</i> |
| <i>ANNEXE4 : ARTICLE SOUMIS A PHYS.REV.LETT : PEAK STRUCTURE CONNECTED WITH TETRAHEDRA RING STRUCTURE IN THE RAMAN SPECTRUM OF SILICA</i> | <i>- 203 -</i> |

Annexe1 : Spectroscopie infrarouge

L'interaction rayonnement – matière

Dans la gamme spectrale infrarouge et pour un cristal diélectrique polaire, la principale contribution à la fonction diélectrique est due à certaines vibrations du réseau (phonons) correspondant aux ondes élastiques optiques. Les conditions d'interaction directe entre l'onde électromagnétique incidente et les phonons sont décrites par leurs courbes de dispersion. La Figure II.35 donne une représentation schématique de la dispersion des fréquences des ondes élastiques dans la première zone de Brillouin du cristal [100]. On observe six modes correspondant à deux grandes familles d'ondes pouvant se propager dans le cristal : les ondes acoustiques et les ondes optiques. Pour un cristal diatomique cubique il existe un mode longitudinal acoustique (LA), un mode longitudinal optique (LO), deux modes transverses acoustiques (TA) et deux modes transverses optiques (TO). Ces modes de vibration élastiques sont appelés phonons.

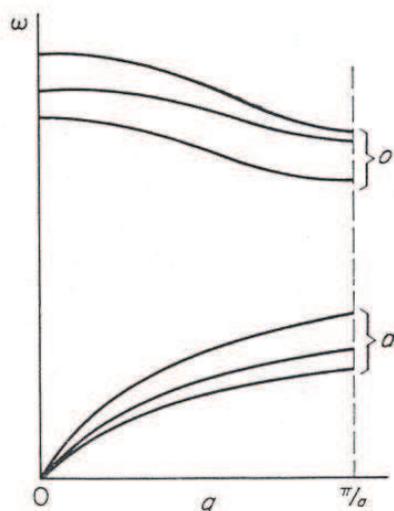


Figure II.35 : Dispersion des fréquences dans la première zone de Brillouin d'un cristal diatomique cubique avec deux atomes par maille ; *a* : branches acoustiques, *o* : branches optiques.

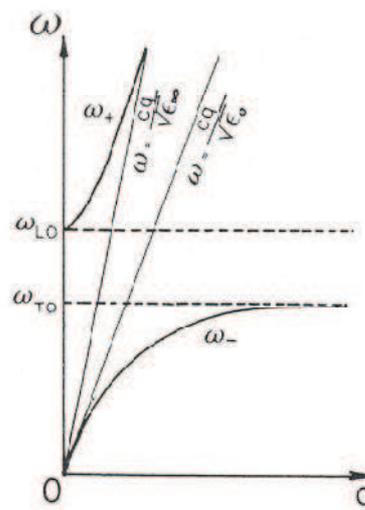


Figure II.36 : Relation de dispersion de l'interaction entre photons et phonons optiques (modes de polaritons) [101]

La dispersion des fréquences en fonction du nombre d'onde q est représentée sur la Figure II. 36 qui rend ainsi compte de l'interaction entre les photons incidents et les phonons optiques transverses du cristal. De plus, compte tenu des faibles valeurs des vecteurs d'onde des ondes infrarouges devant la largeur de la première zone de Brillouin, on peut considérer

que seuls les modes transverses optiques de centre de zone de Brillouin, c'est-à-dire de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{0}$, interagissent avec le rayonnement incident. Par ailleurs lorsque l'amortissement est négligé on remarque que l'onde électromagnétique ne se propage pas au sein du cristal pour des fréquences comprises entre la fréquence TO et la fréquence LO.

Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_\sigma$ conditionne entièrement la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau diélectrique, homogène et isotrope. Son indice de réfraction complexe \tilde{N}_σ faisant de même, avec $\tilde{N}_\sigma = \sqrt{\tilde{\epsilon}_\sigma}$ (la notation indicée en "σ" indique la dépendance en nombre d'ondes σ).

$\tilde{\epsilon}_\sigma$ et \tilde{N}_σ sont en général des grandeurs complexes que l'on écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon} &= \epsilon' + i\epsilon'' \\ \tilde{N}_\sigma &= n_\sigma + ik_\sigma\end{aligned}$$

Où n_σ représente l'indice de réfraction réel et k_σ le coefficient d'extinction.

$$\begin{aligned}n_\sigma &= \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2_\sigma + \epsilon''^2_\sigma} + \epsilon'_\sigma}{2}} \\ k_\sigma &= \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2_\sigma + \epsilon''^2_\sigma} - \epsilon'_\sigma}{2}}\end{aligned}$$

Ces quatre grandeurs sont appelées fonctions optiques du matériau et caractérisent entièrement ses propriétés optiques. Le coefficient de réflexion infrarouge R est donné par la relation de Fresnel qui, pour une incidence normale de la lumière, s'écrit :

$$R = \left| \frac{\tilde{N}_\sigma - 1}{\tilde{N}_\sigma + 1} \right|^2 = \frac{(n_\sigma - 1)^2 + k_\sigma^2}{(n_\sigma + 1)^2 + k_\sigma^2}$$

On remarque que R dépend des deux indices du matériau et contient donc cette double information. On peut d'ores et déjà noter que les zones de réflexion élevées sont aussi des zones de fortes absorptions et correspondent à des valeurs élevées de n_σ et k_σ .

Ainsi, la modélisation de la fonction diélectrique permet d'expliquer le spectre de réflexion infrarouge. Il existe plusieurs phénomènes influençant la fonction diélectrique qui se situent dans différentes gammes de fréquences. Les principaux phénomènes ont des origines :

- électronique : mouvement de l'électron par rapport au noyau. (Visible, UV)
- ionique : mouvement des ions-phonons, rotations (IR)
- relaxionnelle : réorientation de dipôles (IR lointain, micro-ondes)

En se limitant au cas des isolants électriques, la variation de la fonction diélectrique dans la gamme infrarouge sera principalement d'origine ionique. Nous pourrions par la suite négliger les contributions des fréquences inférieures à l'infrarouge et tenir compte de la contribution électronique en définissant, dans le cas des isolants, ϵ_∞ par :

$$\epsilon_\infty = 1 + \chi_{\text{électronique}} = n_{\text{visible}}^2$$

On a découpé ainsi les vibrations électroniques (très hautes fréquences) des vibrations ioniques.

Modélisation de la fonction diélectrique dans les systèmes désordonnés.

La fonction diélectrique des composés vitreux pour lesquels la largeur des bandes d'absorption est essentiellement due au désordre structural est modélisée par l'expression suivante [42, 102] représentant la somme de plusieurs fonctions gaussiennes causales g_j :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \sum g_j(\omega)$$

Avec ϵ_∞ , la constante diélectrique à haute fréquence qui tient compte de la contribution électronique et g_j définie par l'expression suivante :

$$g_j(\omega) = \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}} \left[D \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j} \right) - D \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j} \right) \right] + iA_j \left[e^{-4\ln 2 \frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}} - e^{-4\ln 2 \frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}} \right]$$

Où A_j , ω_j et σ_j représentent respectivement l'amplitude, la position et la largeur à mi-hauteur du $j^{\text{ème}}$ terme et D correspond à la fonction Dawson telle que :

$$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt$$

L'équation est ensuite combinée avec la formule de Fresnel afin d'obtenir la réflectivité ρ en incidence normale :

$$\rho(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Toutes les simulations de réflectivité ont été obtenues avec FOCUS, un logiciel de simulation de spectres, développé spécialement au CEMHTI [41, 42] pour des analyses de spectres optiques.

Le spectre de réflectance (variation de l'indice de réflexion sur la gamme de fréquence) est donc directement relié à la fonction diélectrique du matériau. Le traitement des résultats IR consiste donc à reconstruire la fonction diélectrique du matériau à partir du spectre de réflectance, après une première approximation obtenue avec une inversion de Kramers-Krönig. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est alors reconstruite afin d'obtenir des informations décrivant les modes de vibrations transverses du réseau. De même, on peut également travailler avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique inverse $1/\varepsilon$. Dans ce cas, les informations obtenues concernent les modes de vibrations longitudinaux.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce travail est construit autour d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113v fabriqué par Bruker. Dans notre cas il s'agit en fait d'un prototype puisqu'un IFS 113 est couplé à un IFS 88 et à un spectromètre FT-Raman FRA106. La Figure II.37 représente une vue de dessus de ce spectromètre (sans le spectromètre Raman).

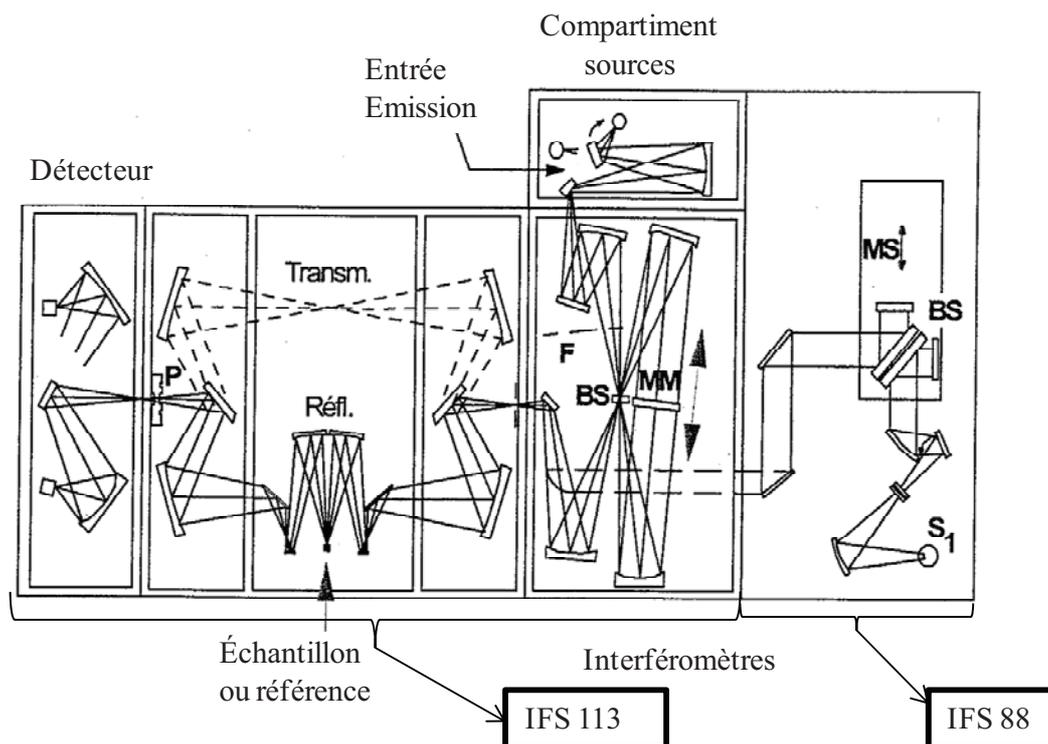


Figure II.37 : Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 113v composé d'un IFS 113 accolé à un IFS 88. MM ou MS : miroirs mobiles ; BS : lame séparatrice ; F : roue porte-filtres ; P : roue porte-polariseurs.

L'IFS 113 permet de couvrir une gamme spectrale qui s'étend de 10 cm^{-1} à $12\,000\text{ cm}^{-1}$. Quant à l'IFS 88 il permet de travailler de $2\,500\text{ cm}^{-1}$ à $42\,000\text{ cm}^{-1}$. L'ensemble permet ainsi d'effectuer des mesures de réflexion et transmission sur tout le domaine électromagnétique dit optique, c'est-à-dire Infrarouge-Visible-Ultraviolet, avec une résolution maximale de $0,1\text{ cm}^{-1}$. En pratique une résolution de 4 cm^{-1} suffit largement pour le type d'études qui sont menées. D'autre part, pour couvrir la gamme spectrale qui s'étend de 10 cm^{-1} à $12\,000\text{ cm}^{-1}$, l'IFS 113 est équipé de trois sources différentes, de quatre séparatrices et de cinq détecteurs ; la mesure est donc faite par petits intervalles spectraux successifs, avec les éléments optiques adéquats. Enfin, on précisera que le spectromètre est piloté par ordinateur par l'intermédiaire duquel sont effectués tous les paramétrages : choix de l'interféromètre, de la source, de la séparatrice, vitesse du miroir mobile (scanner), du filtre, du détecteur, du nombre d'acquisitions pour un spectre...

Annexe2 : Calorimétrie différentielle à balayage DSC :

L'appareil Multi HTC 96 (Figure II.38) permet d'effectuer des mesures de Calorimétrie différentielle à balayage DSC. Il est constitué d'un four en graphite refroidi par eau. Le résistor du four est placé sous argon pour éviter toute détérioration. L'échantillon et la référence sont placés au bout d'une canne en alumine dans des creusets fermés hermétiquement (en alumine ou en platine). Ces creusets sont en contact avec 20 thermocouples (répartis sur toute leur longueur) qui permettent de relever leurs températures. Un autre thermocouple est placé à la base du four pour y contrôler la température. L'enceinte du four peut être balayée par un gaz neutre réducteur ou oxydant selon les besoins de l'expérimentation.

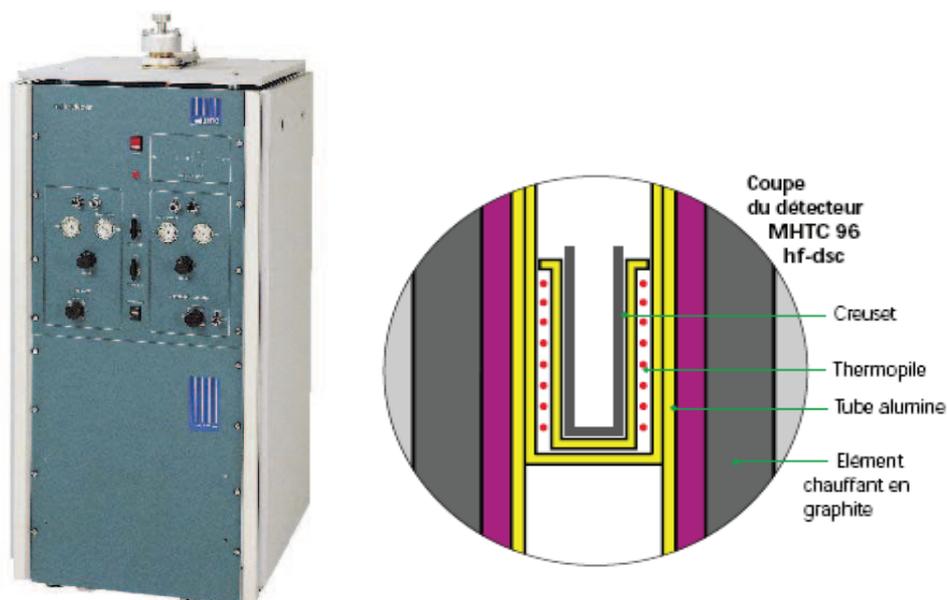


Figure II.38 : Dispositif expérimental pour la DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres métalliques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction (pour connaître les taux de réticulation des polymères).

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre le creuset de référence et le creuset échantillon. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité thermique C_p . Pour cela, on chauffe l'échantillon. Dans le cadre de notre étude les échantillons ont été chauffés à 750°C, dans le dispositif représenté par la figure II.16.

La transition vitreuse de l'échantillon nécessite un apport d'énergie par rapport à la référence, il y a alors une variation de la capacité thermique, comme le montre la Figure II.39.

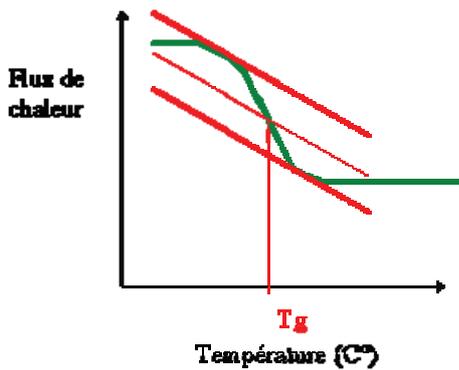


Figure II.39 : Variation de la capacité thermique associée à la température de transition vitreuse

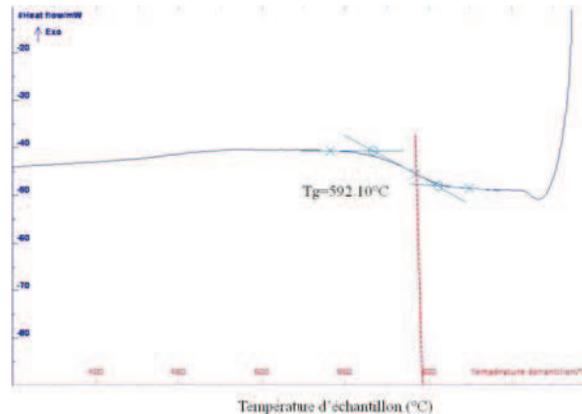


Figure II.40 : Observation du phénomène de transition vitreuse en DSC d'un verre $(\text{SiO}_2)_{0.9}(\text{Cs}_2\text{O})_{0.15}$

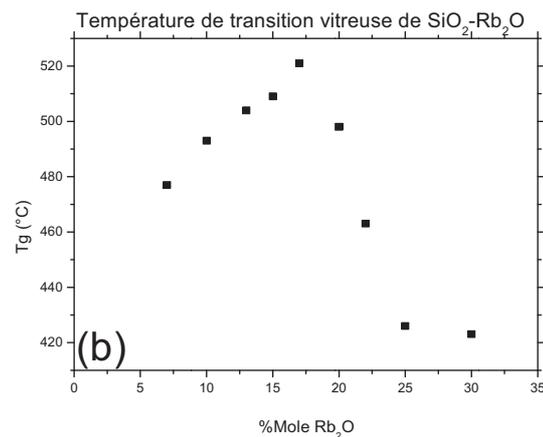
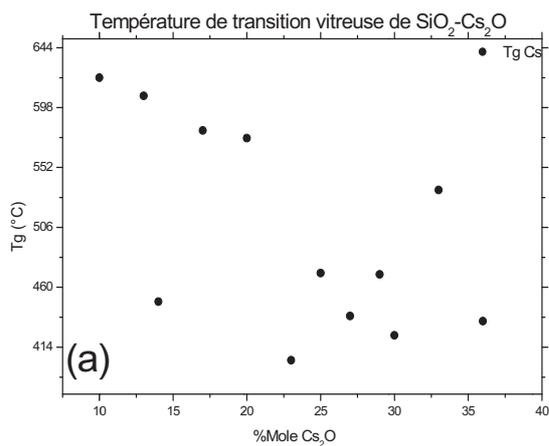


Figure II.41 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du verre : (a) verres $\text{SiO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$ et (b) verres $\text{SiO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$

La forme de marche sur la Figure II.39 est caractéristique de la zone de transition vitreuse. En effet, l'augmentation de la viscosité se faisant grâce à une absorption de chaleur, c'est un phénomène endothermique. On observe, par conséquent, une diminution du flux de chaleur. On note que ce phénomène est transitoire. La température de transition vitreuse (T_g) n'est donc pas précisément définie. Elle varie autour d'une valeur centrale mesurée (ici environ 592°C) grâce à un système de tangentes comme il est indiquée sur la Figure II.41.

Diagramme d'Angell - Uhlmann

Au cours d'un refroidissement, à la transition vitreuse, le système passe d'un état de fluide visqueux où les atomes, les molécules ou les chaînes sont mobiles et impliqués dans des mouvements à très grande échelle, à un état vitreux beaucoup plus statique. Le temps de relaxation moyen $\langle \tau \rangle$ du liquide visqueux lié au temps nécessaire aux réarrangements moléculaires peut être relié à la viscosité η du système : $\eta = G_{\infty} \langle \tau \rangle$, G_{∞} étant le module de cisaillement à une fréquence infinie.

A T_g , ce temps moyen augmente de plusieurs ordres de grandeur dans une gamme étroite de températures. Cette variation de viscosité caractérise la fragilité du système.

D'une manière d'exprimer l'indice de fragilité d'un matériau est de considérer la grandeur m

sans dimension définie par : $m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}$ le paramètre m est défini par Angell et

Uhlmann, comme la pente des courbes de viscosité en fonction de l'inverse de la température normée à T_g . (Figure II.42).

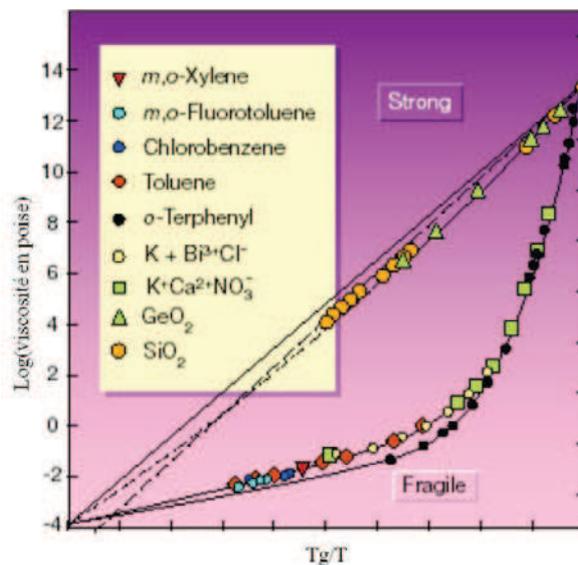


Figure II.42 : diagramme d'Angell Uhlmann normé par rapport à T_g pour différents systèmes vitreux. Verre "fort" Interactions covalentes, exemple typique SiO_2 , ZnCl_2 , BeF_2 . Verre "fragile" produits organiques (OTP: Orthoterphenyl), verres ioniques (CKN: CaKNO_3)

La Figure II.42 montre l'étalement des valeurs obtenues pour les comportements de verres organiques et inorganiques différents. Les plus grande valeurs de 'm' correspondent aux systèmes les plus fragiles. Dans ces systèmes, les modes de configuration se figent

rapidement au passage de la transition vitreuse. Les plus faibles valeurs de 'm' sont caractéristiques des systèmes forts, dont un des exemples type est le verre de silice SiO_2 . Il s'agit d'un système à liaisons covalentes qui présente une faible sensibilité structurale à la température et une faible sensibilité de la dynamique à la microstructure.

La fragilité des systèmes vitreux dépend du type d'interactions dans le matériau. Ainsi plus la structure moléculaire est simple plus le matériau est fort.

Annexe3 : Listes des publications et communications

Publication et Communications Orales :

“New peak connected with tetrahedra ring structure in the Raman spectrum of silica”.

Soumis à Phys.Rev.Lett.

M.Chligui, G.Guimbretière, A.Canizarès, G.Matzen, Y.Vaills, P.Simon

“Brillouin and Raman investigations in binary heavy alkali silicate glasses”

International Congress on Glasses ICG2010 (Bahia-Brésil).

M. Chligui, A. Canizarès, N.Raimboux, Y. Vaills, P. Simon (septembre 2010).

’Diffusion de la lumière dans les verres binaires silicatés d'alcalins lourds’

Matériaux 2010 (Nantes) (octobre 2010)

M. Chligui, A. Canizarès, Y. Vaills, P. Simon. ‘

“Spectres de la silice très haut signal/bruit à Température ambiante”

Journée Silice (Orléans). (mai 2010).

M. Chligui, A. Canizarès, Y. Vaills, P. Simon.

“Diffusion de la lumière dans les verres silicatés” (Mars 2010).

Université de Casablanca. (Maroc).

M. Chligui, A. Canizarès, N.Raimboux, Y. Vaills, P. Simon.

“Utilisation de la cartographie Raman pour identifier l’origine de défauts d’élaboration dans les verres”

16^{èmes} Journées Thématiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle (Metz). (juin 2009),

M. Chligui, P. Simon, A. Canizarès, E. Véron, G. Matzen, Y. Vaills.

Posters :

“Light scattering in binary heavy alkali silicate glasses” (juin 2010),

11th international Non Crystalline Materials (NCM11).

M. Chligui, P. Simon, A. Canizarès, Y. Vaills

“Diffusion de la lumière dans les verres binaires silicatés $(\text{Rb}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$ et $(\text{Cs}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$.

Journées de l’Union pour la Science et la Technologie du verre. (Orléans) (novembre2009).

M. Chligui, P. Simon, A. Canizarès, Y. Vaills.

’Diffusion de la lumière des verres binaires silicatés’

Sciences en Sologne (Orléans) (juin 2008).

M. Chligui, A. Canizarès, Y. Vaills, P. Simon.

Annexe4 : Article soumis à Phys.Rev.Lett : Peak structure connected with tetrahedra ring structure in the Raman spectrum of Silica

*M. Chligui, G. Guimbretière, A. Canizarès, G. Matzen, Y. Vaills, P. Simon
CNRS/CEMHTI UPR3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans, France,*

and

Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex 2, France

This paper reports the evidence of new signatures in the low-frequency Raman spectrum of silica, obtained by very high signal-to-noise experiments. Two new Raman lines are observed at 295 and 380 cm^{-1} , and the presence of a third one at 245 cm^{-1} is needed to account for the experimental spectra. The origin of these supplementary lines is discussed in terms of n-membered rings of $[\text{SiO}_{4/2}]$ tetrahedral entities inside the glassy network.

Amorphous silica (SiO_2) is one beyond the most-well known materials, with interests going from a model compound in glass physics up to numerous industrial applications for optics and electronics. A huge number of papers devoted to it stand in the literature, in such a point that its structure and dynamics look well-known and are then used as reference for the study of more complex systems. Raman scattering investigations for instance are numerous and it is then difficult today to identify the first report on silica. The Raman spectrum of silica is today rather well understood since the works by Galeener and Lucovsky thirty years ago [1-2] and confirmed by subsequent ab-initio calculations [3]. The low-wavenumber region of the silica Raman spectrum in the VV configuration polarization is usually decomposed as made of the boson peak at low wavenumbers (pointing around 50 cm^{-1}), a broad and asymmetric band at 450 cm^{-1} being frequently referred as R-band and assigned to δ_{bend} (SiOSi) bending dynamic with a (SiOSi) ν_s stretching character [4] [5] certainly at the origin of strong VV Raman activity [6], plus the D_1 and D_2 narrow peaks closed to 495 and 600 cm^{-1} . One widely accepted view of the structure of silica is a disordered more or less open 3D network of corner-linked interconnected $[\text{SiO}_{4/2}]$ tetrahedral entities. Such view intrinsically considers the existence of $[\text{SiO}_{4/2}]$ membered rings (hereafter denoted MR), and the so-called D_1 and D_2 peaks are now unambiguously assigned to respectively four-tetrahedra (4-MR) and three-tetrahedra membered rings (3-MR). The specific dynamics of these MR was recently observed [7] by picosecond spectroscopy, that confirms the strong decoupling of these vibrations from the whole silica network. Nevertheless these assignments remain partially discussed [8] with for instance a possible mixed influence of 3-MR and 4-MR in the D_1 band [9] and the absence of consensus in the estimation of rings population [10-12]. Raman spectroscopy offers nevertheless a simple way to probe the behavior of 3 and 4 –MR population, and the greatest part of the literature devoted to ring statistics has focused on these small rings. However, the population of 3- and 4-MR is not dominant in silica compared to the whole MR distribution that can be obtained by molecular dynamics [10]. Unfortunately, larger MR are rather hardly experimentally accessible, and very few knowledge is available on them apart from numerical approaches. In the literature one can find also some descriptions of the (SiOSi) bridge dynamics by force constant models [4, 13]. These rather simple models link vibrational spectroscopic data ((SiOSi) δ_{bend} and ν_{as}) with the average angle θ and effective force constants of (SiOSi). From considerations of these models, the Raman signatures of 5-MR and 6-MR larger rings are expected to be at lower wavenumbers than for small rings, i.e., in the R-band region. Besides, independently of any specific ring patterns consideration, some additional spectral features, like scissoring motions, were suggested [6] to compose part of the isotropic R-band. Therefore, it is not surprising that the R-band is sometimes described as the superposition of several individual symmetric bands (see for instance ref. [14]), but the proposed decompositions remain a little bit ambiguous as different band combinations can reproduce the broad experimental asymmetric shape, due to lack of any pointed inflexion point on the rising edge between 200 and 400 cm^{-1} .

This Letter reports very high signal-to-noise Raman spectra of silica that highlights new structuring in the broad asymmetric 450 cm^{-1} R-band. These new features closed to 295 and 380 cm^{-1} are observed here for the first time in the nonetheless well-know spectrum of silica. They are revealed owing to a strong increase of the signal-to-noise ratio and, as they are very small, have to be considered only after a rigorous and exhaustive check, in order to exclude any instrumental origin. So, in the following, we present first the experimental conditions leading to the new spectral features. Next, we introduce and illustrate in a short discussion the

relevant consequences of such observations in the study of vitreous silicates structure by mean of Raman spectroscopy.

Experiments were done on two spectrometers: a Renishaw Invia Reflex with a Leica DM 2500 microscope (simple spectrometer configuration), and a Jobin-Yvon T64000 (triple subtractive configuration), in macro configuration. Both systems are multichannel ones with CCD detectors. Different excitation laser wavelengths were used: 457, 514.5 (Ar⁺ lines) and 633 nm (He-Ne line). Measurements with the Leica microscope were done with two objectives in order to check the effect of numerical aperture and the subsequent changes in light polarization. The specificities of the experiments reported here are the very long acquisition times (up to 20 hours), in order to substantially increase the signal-to-noise ratio. As in this case the saturation limit of the CCD detector can be attained, measurements were performed in accumulation mode (several subsequent spectra of lower time, to keep beyond the saturation limit, which are added at the end of experiment). The laser powers are of the order of a few mW on the sample. Silica samples were of Corning 7980 type. A test was done on a 7980 sample, thermally treated to change the fictive temperature (Corning 7980 T_f is 1040°C).

Figure 1 (a) displays the 25-650 cm⁻¹ wavenumber range of the VV-polarized Raman spectrum of SiO₂, obtained on the Jobin-Yvon spectrometer, with the Ar⁺ 514.5 nm laser line, in macro- right angle configuration. This spectrum was acquired with a very long acquisition time (17h) in order to improve the signal-to-noise ratio. One can see, added to the well-known boson peak, the R-band, the D₁ and D₂ bands, and two supplementary bumps, near 300 and 400 cm⁻¹. These bumps are rather broad and then they cannot give any detectable inflexion point on the rising edge of R-band, if measurement is done with smaller acquisition times. As these bumps remain very small, possibility of any artifact in the experiment have been checked exhaustively: a first test to perform when recording such small and broad features is to check if there is no effect on non-uniform lightening on the CCD detector, by shifting the spectrograph of a small value: a non-uniform lightening stays at the same pixels whereas a real spectral feature shifts of pixels, as it stays at the same wavenumbers. It was checked here that the two bumps are constant in wavenumbers. Other checks were done, to unambiguously establish that these bumps are intrinsic to the Raman response of silica. (i) Measurements were also done on the Renishaw Invia spectrometer (backscattering geometry and micro-Raman configuration) (ii) two other laser excitation lines were tried, i.e., 457 nm and 633 nm. (iv) Measurements with the Leica microscope (Invia spectrometer) were done with two objectives (x20 and x50) in order to probe the effect of numerical aperture and the possible subsequent changes in light polarization (v) changes of size of sample (from thickness of 1cm to 1mm), to check any interference or reflection effect between opposite faces. All these check measurements (all done with very long acquisition times) have confirmed the spectrum of figure 1(a) with its bumps. To determine more precisely the bump positions, it is useful to see the derivative of the spectrum (Figure 1(b)), much more sensitive to small features. The derivation was performed by the algorithm comprised in Microcal OriginPro8.1 software, with a Savitzky-Golay smoothing. The maximum of a peak in the original curve corresponds in the derivative curve to a zero value, or crossing through the baseline in the case of a peak superimposed to a broader and more intense feature. The bumps positions can then be determined rather precisely from figure 1(b): ≈ 295 and ≈ 380 cm⁻¹, the uncertainty being about 5 cm⁻¹. Hereafter they will be called respectively D₃ and D₄ bands by analogy with the D₁ and D₂ bands.

Now that the presence of both D₃ ≈ 295 and D₄ ≈ 380 cm⁻¹ bands is established and even if to our knowledge, they were not reported explicitly before, one can remark that in some papers, the reported spectra

have presumably exhibited them (ref. [14-15] for instance, among the most recent ones). Nevertheless, we underline that these features are very smooth compared to the underlying band and it was absolutely necessary to take specific acquisition times and to check for any possible artifact due to the experimental setup, as done in the present study. Above we have introduced that existence of numerous contributions to the Raman activity are expected in the R-band frequency region. Consequently, the possibility to fix the frequency of two of them has got considerable interest in the discussion of silicate structure.

A test was done, in order to check if these new bands depend on the fictive temperature of the sample. A thermally-treated sample (long annealing at 1200°C, followed by a rapid quench) was studied, and its room-temperature Raman spectra is similar to that of Figure 1, with D₃ and D₄ features lying at the same wavenumbers. A change of T_f from 1040°C (Corning 7980 T_f value) to 1200°C has then no detectable effect.

In Figure 2, we present a new classic deconvolution of the spectrum. Generally, deconvolution results are dependent of the chosen band shapes and we have performed several tries: Figure 2 pictures one of these tries, where we have used a log normal shape for the boson peak, Lorentzian shapes for the D₁ and D₂ bands and Gaussian shapes for others. As one can see, additionally of the D₂ ≈ 605 cm⁻¹, D₁ ≈ 495 cm⁻¹, the ≈ 465 cm⁻¹ band (maximum of the R-band), the D₄ ≈ 380 cm⁻¹ new feature, the D₃ ≈ 295 cm⁻¹ new feature and the boson peak, a band closed to 245 cm⁻¹ is necessary in order to fit the full Raman activity in this wavenumbers region. In fact, this latter additional contribution is a common result of all the deconvolutions that we have performed (not shown here).

First, we note that these frequencies do not coincide with those of any of the natural SiO₂ crystalline polytypes (quartz, cristobalite, tridymite, stishovite, coesite) [16]. However, the Raman spectrum of a crystalline zeolite, silicalite -1-F, is dominated [15] by a sharp and intense line located at 380 cm⁻¹ and a second one just below 300 cm⁻¹. These values are very close to those evidenced in the present results. Moreover, the remaining line at 445 cm⁻¹ is presumably also visible in the silicalite -1-F spectrum. This latter SiO₂ crystalline structure is known to exhibit a large palette of different rings, with 4-, 5-, 6- and 10-MRs. Besides, one knows from molecular dynamics that the ring statistics in silica is dominated by (n>=5) SiO₄ membered rings (hereafter denoted 5+MR), whereas 3-MR and 4-MR are marginal in the statistics[10, 17]: around one ring of each specie for more than 500 SiO₄ tetrahedra according to Umari *et al* [10]. In fact, 3-MR and 4-MR appear obviously in the Raman spectrum due to their strong decoupling from the bulk of the density of states. Therefore, one can think to assign most of the lines used here to describe the silica Raman response (from 200 to 450 cm⁻¹) to vibration of different MR rings (presumably by decreasing order of frequencies, 5-, 6-, 7, and more -MR). In other hand, the “breathing” nature of the small rings dynamic at the origin of sharp well-defined D₁ and D₂ bands is difficult to be taken into account in the case of larger rings that are undoubtedly more distorted and coupled with their environment. Then one can want to consider the VV Raman activity of rings through the view of simple effective force constant models [4, 13] that have successfully connected the frequency of the δ_{bend} (SiOSi) dynamic to the value of (SiOSi) angle (θ). Therefore, consideration of the D₁ and D₂ bands through these models assign them as δ_{bend} dynamic of (SiOSi) bridges with different θ. In fact, in the specific case of 3-MR and 4-MR, the (SiOSi) bridges forming the rings are vibrating in phase leading to the “breathing” dynamic of the rings poorly coupled with their environment. The 3- and 4-MR rings appear then obviously in the VV Raman spectrum despite their very small amount. In order to illustrate the spectral consequence of the θ distribution, in

the following, we consider the (SiOSi) angle distribution calculated by Yuan et al. [18]. This calculation is consistent with NMR characterization of silica [19] and gives (SiOSi) angle distribution centered to 147° with a full width at half maximum $23\text{-}30^\circ$. From the θ distribution, the induced frequency distribution in the Raman signature of (SiOSi) δ_{bend} is estimated through the Effective Force Constant model of Lucovsky [13]. The corresponding distribution in (SiOSi) δ_{bend} frequency is pictured by black crosses in Figure 2. In this calculation, δ -bend frequency for $\theta = 147^\circ$ is assumed to be at the 435 cm^{-1} maximum and ν_{as} obtained from the high frequency Raman doublet [6]. These assumptions give an angle of $\approx 128^\circ$ at the 3-MR frequency ($D_2 \approx 600\text{ cm}^{-1}$), consistent with other recent demonstrations [20]. One can see that above estimated δ_{bend} frequency distribution merges on $D_4 \approx 380$, ≈ 465 and $D_1 \approx 495\text{ cm}^{-1}$ bands. Then, one of the most plausible structural elements that can be connected with the former two are effectively the 5+MR. One can also see that the $D_2 \approx 600\text{ cm}^{-1}$, in spite of its lack of contact with the above estimated δ_{bend} frequency distribution, is nevertheless strongly Raman active. Therefore, one cannot reject that $D_3 \approx 295\text{ cm}^{-1}$ and the lower frequency band could originate from the presence of 5+MR. In fact, in many of the amorphous SiO_2 calculated density of states available in the literature (see for instance [10, 17, 21]), one can see peaks or clear shoulders lying in the wavenumber range of those evidenced in the present paper. Obviously, calculated features of large structures such as 5+MR will exhibit lower linewidths than experimental ones, at least as the limited number of atoms in numerical approaches hardens a good description of coupling between different oscillators.

Therefore, simulations, effective force constant calculation and comparison with a zeolite crystal spectrum are consistent with a 5+MR origin of the new Raman features at $D_3 \approx 295\text{ cm}^{-1}$ and $D_4 \approx 380\text{ cm}^{-1}$. Moreover, common spectroscopic features between zeolite crystal and silica glass were recently underlined and discussed by Greaves *et al.* [22] arguing on the existence of large rings in silica. In fact, consideration of large rings behavior has recently allowed to obtain new insights into some widely debated properties of the vitreous silica, from the Boson Peak origin [22], to the thermomechanical anomalies of silica [23]. Raman spectroscopy being well known as experimental tool of small rings observation should become an efficient tool for the observation of larger rings through the existence of the D_3 and D_4 bands.

Finally, a rigorous discussion of the bands assignment containing band-shapes consideration needs to take also account of the Raman coupling parameter [24] that was assumed to be mode and frequency dependent [25] and have to play an important role on the relative intensities of modes of different nature. Additionally, presence of δ_{scis} and Δ_{scis} scissoring modes of ref.[6] on the low frequency side of the R-band have to be taken into account too. Such fine and complex discussion will be published elsewhere, being beyond the scope of this short letter where we essentially want to highlight the presence beyond doubt of two distinguishable new Raman spectral features in the R-band of silica: $D_3 \approx 295\text{ cm}^{-1}$ and $D_4 \approx 380\text{ cm}^{-1}$.

References

- [1] F. L. Galeener, and G. Lucovsky, *Physical Review Letters* **37**, 1474 (1976).
- [2] G. Lucovsky, and F. L. Galeener, *Journal of Non-Crystalline Solids* **35-6**, 1209 (1980).
- [3] A. Pasquarello, and R. Car, *Physical Review Letters* **80**, 5145 (1998).
- [4] F. L. Galeener, *Physical Review B* **19**, 4292 (1979).
- [5] F. L. Galeener, and A. E. Geissberger, *Physical Review B* **27**, 6199 (1983).
- [6] G. Guimbretiere *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 17906 (2008).
- [7] J. Burgin *et al.*, *Physical Review B* **78**, 184203 (2008).
- [8] J. C. Phillips, *Physical Review B* **33**, 4443 (1986).
- [9] Thi Thao To, D. Bougeard, and K. S. Smirnov, *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 1869 (2008).
- [10] P. Umari, X. Gonze, and A. Pasquarello, *Physical Review Letters* **90**, 027401 (2003).
- [11] J. P. Rino, I. Ebbsjo, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Physical Review B* **47**, 3053 (1993).
- [12] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *Physical Review B* **54**, 15808 (1996).
- [13] G. Lucovsky, *Phil. Mag. B* **39**, 513 (1979).
- [14] D. D. Goller, R. T. Phillips, and I. G. Sayce, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355**, 1747 (2009).
- [15] J. Haines *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 12333 (2009).
- [16] RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, <http://rruff.info/>
- [17] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit, *Physical Review B* **68**, 184202 (2003).
- [18] X. Yuan, and A. N. Cormack, *Journal of Non-Crystalline Solids* **319**, 31 (2003).
- [19] T. M. Clark, P.J. Grandinetti, P. Florian, and J.F. Stebbins, *Physical Review B* **70**, 064202 (2004).
- [20] B. Hehlen, *Journal of Physics-Condensed Matter* **22**, 025401 (2010).
- [21] M. Grimsditch, A. Polian, and R. Vogelgesang, *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**, S2335 (2003).
- [22] G. N. Greaves, F. Meneau, O. Majerus, D.G. Jones, and J. Taylor, *Science* **308**, 1299 (2005).

- [23] L. P. Huang, and J. Kieffer, *Physical Review B* **69**, 224203 (2004).
- [24] R. Shuker, and R. W. Gammon, *Physical Review Letters* **25**, 222 (1970).
- [25] F. L. Galeener, and P. N. Sen, *Physical Review B* **17**, 1928 (1978).

Figure Captions

FIG.1. (a) Raman spectrum of silica (VV polarization configuration, 514.5 laser line, 90° geometry) with 17h of accumulation time. Arrows denote the position of the bumps visible on the rising edge of R-band. Dashed frame is the spectrum region derived in (b). (b) Derivative of the dash-enclosed part of the Raman spectrum of SiO₂, allowing accurate determination of the position of the bumps (indicated by arrows) ; the dashed line denotes the expected shape of the derivative if any bump of inflexion point were present in the Raman spectrum. Arrows show the crossing points between curves, corresponding to the maximum intensity of D₃ and D₄ lines.

FIG.2. (Color online) Deconvolution of the Raman spectrum of Silica, with the experimental spectrum, and the best fit (curves are practically superposed). Individual components are denoted by BP (boson peak), D_n (needed for a good fit – see text), D₁-D₄, (tetrahedral ring features), and the 465 cm⁻¹ band. The distribution of Δ bending frequencies, deduced from force constant model, is indicated by crosses.

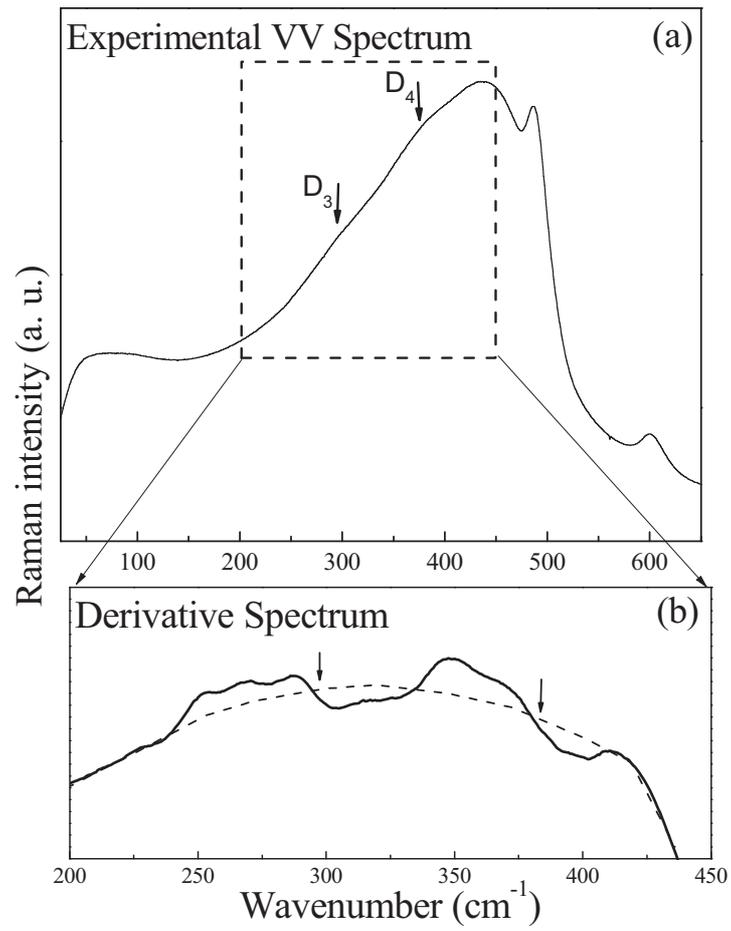


FIG.1.

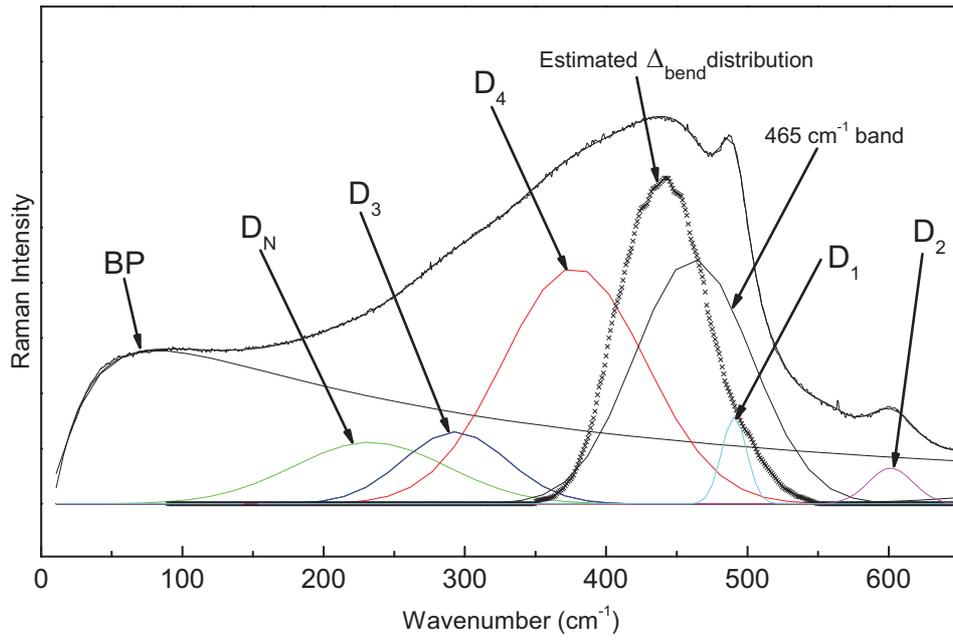


FIG.2

Miriam CHLIGUI

Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds par spectroscopies de diffusion Raman et Brillouin

Résumé :

L'étude présentée ici est consacrée à une approche expérimentale dans les verres silicatés d'alcalins lourds : $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. La polymérisation du réseau est dépendante de la composition du verre, la concentration en cation modificateur ainsi que sa nature vont donc être des facteurs importants influençant la topologie du réseau silicaté. Afin de mieux comprendre les propriétés de ces verres, il est indispensable d'en connaître la structure. Dans ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'ordre à moyenne distance qui contrôle les propriétés mécaniques, et à l'ordre à courte distance déterminant pour les propriétés optiques.

La spécificité de ce travail réside dans la volonté comprendre le rôle des cations lourds sur la structure et les propriétés du réseau silicaté, dans les binaires alcalins, à l'échelle macroscopique à l'aide de diffusion Brillouin et à l'échelle microscopique en utilisant les spectroscopies Raman et Infrarouge.

Mots clés: Silice, Verre d'oxyde, Spectroscopie de diffusion Raman, Spectroscopie de diffusion Brillouin.

Study of optical and mechanical properties of binary silicate glasses of heavy alkali spectroscopic Raman and Brillouin scattering.

Summary:

The study presented here is devoted to an experimental approach in heavy alkali silicate glasses $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ and $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$. The polymerization of the network is dependent on glass composition, the modifier cation concentration and its nature will be important factors influencing the topology of the silicate network. To better understand the properties of these glasses, it is essential to know the structure. In this work we are particularly interested in the medium-range order, which controls the mechanical properties, and short-range order for determining the optical properties.

The specificity of this work lies in the will understand the role of heavy cations on the structure and properties of silicate network in the binary alkali at the macroscopic scale using Brillouin scattering and microscopic scale using Raman and Infrared spectroscopy.

Keywords: Silica, Oxide glass, Raman spectroscopy, Brillouin spectroscopy.



CEMHTI - UPR 3079 CNRS

1D avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans cedex 2

