



Étude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression : implications structurales

Camille Sonnevile

► To cite this version:

Camille Sonnevile. Étude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression : implications structurales. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I; University of Toronto, 2013. Français. NNT : 2013LYO10114 . tel-01161730

HAL Id: tel-01161730

<https://theses.hal.science/tel-01161730>

Submitted on 9 Jun 2015

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.

Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1
Département des Sciences de la Terre, Université de Toronto

Étude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression : implications structurales

Pour obtenir le grade de
Docteur en Physique

par
Sonneville Camille

Soutenance le 10 Juillet 2013 devant le jury composé de :

E. Barthel	Directeur de recherches	Rapporteur
M. F. Joubert	Directeur de recherches	Examineur
G. S Henderson	Professeur	Co-Directeur
C. Levelut	Directeur de recherches	Rapporteur
D. De Ligny	Maitre de conférence	Co-Directeur
C. Martinet	Ingénieur de recherches	Co-Directeur
A. Mermet	Professeur	Directeur
A. Polian	Directeur de recherches	Président

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Title : Pressure induced structural transformations in glasses

Author : Sonnevile Camille

Affiliation : Institut Lumière Matière, Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France
Department of Earth Sciences, University of Toronto, 22 Russell St., Toronto, Ontario M5S 3B1, Canada

Abstract

The structural study of glasses under pressure is of fundamental interest in Physics, Earth Science and is technologically important for the comprehension of industrial material properties. The elastic anomaly at 2.5GPa in pure silica glass is a well known phenomenon and its existence is more than likely in GeO₂ glass. In this work the persistence of the elastic anomaly in more complex and more widely glass compositions as sodium alumino silicate glasses was studied. The elastic anomaly was studied *in situ* in GeO₂ and three sodium alumino silicate glasses by Brillouin and Raman scattering. The studied sodium alumino silicate glasses had the following compositions :



where X=0, 6 et 12% and is the molar percentage of Al₂O₃. The elastic anomaly was shown to persist in a broad domain of chemical compositions thus its existence is not reduced to pure silica glass. Its existence seems to be linked to the presence of 6 membered rings.

Beyond the elastic limit, the structural modifications was studied in pure silica, GeO₂ glass and sodium alumino silica glasses (with X=0, 2, 6, 9, 12 et 16% of Al₂O₃) in order to structurally better understand the densification phenomenon. Firstly the elastic anomaly was studied by Brillouin scattering experiments, was shown to progressively disappear with the densification. This progressive disappearance was interpreted in terms of a progressive structure induced transformation from a Low Density Amorphous form (LDA) into a High Density Amorphous form (HDA) : $LDA \rightarrow HDA$. *In situ* and *ex situ* studies by Brillouin and Raman scattering, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) showed that the pressure induced structural transformation was highly dependent of the glass chemical composition. For instance the presence of sodium cations promotes short range order modifications, such as formation of highly coordinated species (Al, Si) and network depolymerization. On the other hand, glasses with a high aluminum concentration show a densification process closer to that of pure silica glass, with mainly middle range order structural modifications such as a decrease of the inter-tetrahedral angle or ring size decrease.

Key words

Oxide glasses, Silica, Sodium alumino silicate glasses, Germania, High pressure, Diamond Anvil Cell, Belt Press, Brillouin Scattering, Raman Scattering, NMR, XANES, Pressure induced structural transformations, Polyamorphism.

Titre : Étude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression : implications structurales

Auteur : Sonneville Camille

Laboratoires : Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

Department of Earth Sciences, University of Toronto, 22 Russell St., Toronto, Ontario M5S 3B1, Canada

Résumé

Le comportement des verres sous pression, lié à leurs structures topologiques, est un enjeu majeur à la fois fondamental et appliqué.

L'anomalie élastique de la silice à 2,5GPa est un phénomène connu et son existence est plus que probable dans le verre de GeO₂. Il semblait alors légitime de questionner son existence dans des verres plus répandus de compositions chimiques complexes comme les verres aluminosodésilicatés. L'anomalie élastique a été étudiée *in situ* par Diffusion Brillouin et Raman pour le verre de GeO₂ et trois verres aluminosodésilicatés de compositions chimiques : (Al₂O₃)_X(Na₂O)_{25-X}(SiO₂)₇₅ où X=0, 6 et 12%. Il a été montré que l'existence de l'anomalie de compressibilité dans le domaine élastique n'était pas réduite qu'à la silice uniquement mais au contraire persistait sur un vaste domaine de compositions chimiques et semblait être liée à la présence d'anneaux à 6 tétraèdres.

Au delà de la limite élastique, les modifications structurales à l'origine du phénomène de densification permanente ont été étudiées pour la silice, le verre de GeO₂ et six verres d'aluminosodésilicatés (contenant X=0, 2, 6, 9, 12 et 16% d'Al₂O₃). Tout d'abord nous avons observé par diffusion Brillouin la disparition progressive de l'anomalie élastique de la silice avec la densification. Ce phénomène a été interprété en termes de transformations induites par la pression d'une forme amorphe basse densité (LDA) en une forme amorphe haute densité (HDA) : $LDA \rightarrow HDA$. Des études *in situ* et *ex situ* par Diffusion Brillouin et Raman, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et aussi de Spectroscopie d'Absorption des Rayons X proche du seuil (XANES) ont montré que les modifications structurales à l'origine de la densification permanente dépendaient grandement de la composition chimique. En particulier la présence de cation sodique semble favoriser les modifications à courte portée comme la formation d'espèces hautement coordonnées d'aluminium ou encore de silicium ainsi que la dépolymérisation du réseau. Au contraire les verres les plus riches en aluminium semblent montrer une densification plus proche structurellement de celle de la silice pure c'est à dire modifiant principalement l'ordre à moyenne distance avec diminution de l'angle inter-tétraèdre et de la taille des anneaux.

Mots clés

Verres d'oxyde, Silice, Verres aluminosodésilicatés, Dioxyde de Germanium, Hautes pressions, Cellule à enclume de diamants, Presse Belt, Diffusion Brillouin, Diffusion Raman, RMN, XANES, Transformations structurales induite par la pression, Polyamorphisme.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Soprano qui m'ont accueillie au sein de leur équipe. Je remercie tout particulièrement mes encadrants : Dominique de Ligny, Alain Mermet, Christine Martinet et Bernard Champagnon pour leurs disponibilités, leur patience et leurs gentillesse. Merci à Bernard puis à Gerard pour d'avoir été de si bons chefs d'équipes. Merci à Jérémie pour son aide avec le Brillouin, merci à Micheline pour ces conseils en minéralogie. Merci à Valérie et Julien avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler à l'IUT au cours de ces trois années. Je suis très contente d'avoir rencontré ma co-bureau Xiaochun et les autres doctorants ou stagiaires: Simon, Eric, Assia, Ahmed,... J'ai adoré travailler avec vous tous pendant ces trois années!

Je remercie Marie France Joubert pour m'avoir accueillie au sein de l'ILM. Merci à Sylvie Le Floch pour son aide et sa disponibilité pour la réalisation des expériences en presse Belt. Merci à Felix Balima de m'avoir aidé pour les techniques de hautes pressions. Merci à Yann, Jean François, Laurent et pour leurs aides techniques précieuses au cours de ces trois années. Merci à Anne Tanguy et Boris Mantisi pour les discussions utiles concernant les simulations. Merci à Thierry Deschamps pour son expertise précieuse concernant les verres et les hautes pressions. J'ai particulièrement apprécié ces trois années passées au sein de l'ILM et les gens que j'y ai rencontré en particulier Françoise Champion, Rihab Chakroum, Dominique Farjot de l'administration.

Je remercie l'Université de Toronto pour m'avoir permis de réaliser ce doctorat en co-tutelle. Grant Henderson de m'avoir co-encadré à Toronto. Benjamin Moulton pour nos discussions utiles sur les verres géologiques. Boris Foursenko pour son aide précieuse à la réalisation d'expériences de hautes pressions.

Je remercie Daniel Neuville et Charles Le Losq de l'IPGP pour avoir synthétisé des échantillons et leurs aides et conseils précieux concernant ces échantillons. Je remercie Pierre Florian d'avoir effectué les mesures de RMN du solide au CELHTI d'Orléans.

Je remercie la Canadian Light Source pour m'avoir permis de réaliser les expériences sur synchrotron. En particulier : Lucia Zuin, Isabelle Gauthier et Tom Regier pour leurs conseils et leurs aides à la réalisation des expériences.

Je voudrais remercier l'ensemble de mes proches pour m'avoir soutenue et (supporté) au cours de ces trois années : ma famille en particulier ma maman et ma mamie pour leur soutien permanent et le gout de la science et des études que vous m'avez donné, mes amis de Lyon1 pour toutes les petites soirées sympas qu'on a fait (désolée je ne vous citerais pas tous c'est un peu long et mon manuscrit est déjà bien trop long comme ça...), mes amis d'avant aussi qui pourront trouver enfin dans ce manuscrit les réponses à leur question : mais qu'est ce que tu fais en thèse? Enfin Yohan, je te remercie pour ton soutien de tous les instants, tes conseils scientifiques, ta patience et surtout ton amour. On a réussi!

***" Education is the most powerful weapon
which you can use to change the world."***

Nelson Mandela (1918-2013)

Table des matières

Introduction	17
1 Dispositifs expérimentaux	21
1.1 Les spectroscopies vibrationnelles	22
1.1.1 Principes Physiques	22
1.1.1.1 La diffusion de la lumière	22
1.1.1.2 Principe de la diffusion inélastique de la lumière	22
1.1.2 Les spectroscopies Raman et Brillouin	24
1.2 La spectroscopie Brillouin	27
1.2.1 Description :	27
1.2.2 Dispositif utilisé	28
1.2.2.1 L'interféromètre Fabry Perot	29
1.2.2.2 Le Tandem Fabry Perot	31
1.3 La spectroscopie Raman	34
1.3.1 Description :	34
1.3.2 Dispositif utilisé	34
1.4 La RMN et le XANES	36
1.4.1 La RMN	36
1.4.1.1 Principes de la RMN	36
1.4.1.2 La RMN du solide	37
1.4.2 La spectroscopie d'absorption des rayons X	38
1.4.2.1 Principe de la spectroscopie XANES	38
1.4.2.2 Dispositifs expérimentaux	41
1.5 Les dispositifs de haute pression	45
1.5.1 La cellule à enclumes de diamants	45
1.5.1.1 Description et principe	45
1.5.1.2 Le volume expérimental	45
1.5.2 La presse Belt	48
1.5.3 Comparaison des deux dispositifs utilisés	49
1.6 Conclusion	51

2	Description des échantillons étudiés	53
2.1	Généralités et définition des verres	54
2.2	Le verre de silice	56
2.2.1	Ordre à courte distance	56
2.2.2	Ordre à moyenne distance	56
2.2.3	Spectres à pression atmosphérique de la silice :	58
2.2.3.1	Spectre Brillouin à pression atmosphérique	58
2.2.3.2	Spectre Raman du verre de silice et interprétations des bandes .	59
2.3	Le verre de dioxyde de germanium	61
2.3.1	Ordre à courte distance	61
2.3.2	Ordre à moyenne distance	61
2.3.3	Spectre Raman du verre de GeO_2 et interprétations des bandes :	61
2.4	Les verres d'alumino-sodo silicates	63
2.4.1	Les oxydes modificateurs	63
2.4.2	Les oxydes intermédiaires	64
2.4.3	Composition chimique des verres étudiés	65
2.4.4	Spectres expérimentaux à pression atmosphérique des verres alumino sodo silicatés étudiés :	66
2.4.4.1	Mesure de la fréquence Brillouin des verres alumino sodo silicatés : .	67
2.4.4.2	Spectres Raman des verres alumino sodo silicatés et interprétations des bandes :	68
2.4.4.3	Spectres RMN des verres alumino sodo silicatés	72
2.4.4.4	Spectres XANES des verres alumino sodo silicatés :	73
2.4.4.5	Conclusions sur la structure des échantillons étudiés	82
2.5	Polyamorphisme	83
2.5.1	Définition du polyamorphisme	83
2.5.2	Exemples de polyamorphismes	83
2.5.3	Polyamorphisme dans les verres d'oxydes ?	83
2.5.3.1	Cas du verre de SiO_2	84
2.5.3.2	Cas du verre de GeO_2	84
2.5.3.3	Cas des verres alumino sodo silicatés	85
2.6	Conclusion	86
3	Propriétés élastiques du verre de SiO_2 densifié	87
3.1	Rappel : anomalie élastique dans la silice	88
3.2	Densification de la silice à différentes pressions	92
3.2.1	Expériences réalisées	92
3.2.2	Détermination de la densification	93
3.2.3	Interprétations structurales sur la densification	94
3.3	Propriétés élastiques de la silice densifiée	98
3.3.1	Expériences réalisées	98
3.3.2	Disparition progressive de l'anomalie élastique avec la densification	99

3.3.2.1	Étude par spectroscopie Raman	99
3.3.2.2	Étude par spectroscopie Brillouin	100
3.3.2.3	Interprétations sur le comportement élastique des échantillons densifiés	103
3.3.3	Quantification des espèces LDA-HDA	104
3.4	Conclusion	107
4	Etude <i>in situ</i> du verre de GeO₂	109
4.1	Propriétés élastiques du verre de GeO ₂	110
4.1.1	L'anomalie élastique dans le verre de GeO ₂	110
4.1.2	Expériences réalisées	111
4.1.3	Résultats expérimentaux dans le domaine élastique	111
4.1.4	Interprétations	115
4.2	Étude <i>in situ</i> de la densification du verre de GeO ₂	117
4.2.1	Le polymorphisme dans le verre de GeO ₂ ?	117
4.2.2	Étude <i>in situ</i> par spectroscopie Raman de la densification	119
4.2.2.1	Expériences réalisées	119
4.2.2.2	Résultats expérimentaux	119
4.2.2.3	Interprétations structurales de l'étude par spectroscopie Raman .	120
4.2.3	Étude <i>in situ</i> par spectroscopie Brillouin de la densification	121
4.2.3.1	Expériences réalisées	121
4.2.3.2	Résultats expérimentaux	121
4.2.3.3	Interprétations structurales de l'étude par spectroscopie Brillouin	124
4.2.3.4	Conclusion	125
4.2.4	Verre de GeO ₂ densifié	125
4.2.4.1	Structure du verre de GeO ₂ densifié	126
4.2.4.2	Comportement élastique du verre de GeO ₂ densifié	127
4.3	Conclusion	129
5	Étude <i>in situ</i> des verres d'alumino sodo silicates	131
5.1	Propriétés élastiques des verres alumino sodo silicatés	132
5.1.1	Expériences réalisées	132
5.1.2	Résultats dans le domaine de l'anomalie élastique :	133
5.1.3	Interprétations structurales du comportement élastique	134
5.2	Étude <i>in situ</i> de la densification	135
5.2.1	Étude <i>in situ</i> de la densification par spectroscopie Raman	135
5.2.1.1	Expériences réalisées	135
5.2.1.2	Densification	136
5.2.1.3	Résultats de l'étude Raman <i>in situ</i>	137
5.2.1.4	Interprétation de l'étude Raman <i>in situ</i>	140
5.2.2	Étude <i>in situ</i> de la densification par spectroscopie Brillouin	141
5.2.2.1	Expériences réalisées	141

5.2.2.2	Résultats	141
5.2.2.3	Interprétations structurales de la densification	144
5.2.2.4	Interprétations structurales du second cycle	145
5.2.3	Conclusion de l'étude Brillouin	147
5.3	Conclusion des études Raman et Brillouin <i>in situ</i>	148
6	Étude <i>ex situ</i> des verres d'alumino sodo silicates	149
6.1	Densification des échantillons en presse Belt :	150
6.1.1	Description du protocole expérimental	150
6.1.2	Détermination des densités	151
6.1.2.1	Principe de la mesure de densité	151
6.1.2.2	Résultats	152
6.1.2.3	Interprétations	152
6.2	Modification de l'ordre intermédiaire	155
6.2.1	Évolution des spectres Raman dans la zone 200-900 cm ⁻¹	155
6.3	Modifications de l'ordre à courte distance	158
6.3.1	Étude du degré de polymérisation	158
6.3.1.1	Évolution des spectres Raman avec la densification	158
6.3.1.2	Déconvolution des spectres Raman	158
6.3.1.3	Interprétation des résultats	160
6.3.2	Étude de la coordinence de l'aluminium	163
6.3.2.1	Détermination de la coordinence de l'aluminium par RMN de l' ²⁷ Al 163	
6.3.2.2	Détermination de la coordinence des atomes d'aluminium par spectroscopie XANES	165
6.3.2.3	Interprétations des modifications structurales impliquant les atomes d'aluminium	172
6.3.3	Modification du rôle du sodium	172
6.3.3.1	Détermination de l'environnement du sodium par RMN de l' ²³ Na 172	
6.3.3.2	Étude par spectroscopie XANES au seuil K du sodium	174
6.3.3.3	Interprétations des modifications structurales des atomes de sodium 176	
6.3.4	Étude par spectroscopie XANES au seuil L du silicium	176
6.3.5	Étude par spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène	178
6.3.6	Conclusion sur les modifications structurales observées à courte distance .	178
6.4	Comparaisons des spectres Raman des échantillons densifiés en cellules à enclumes de diamants et en presse Belt :	180
6.5	Conclusion sur l'étude <i>ex situ</i>	182
	Conclusion et perspectives	185
A	Description des références cristallines	189
A.1	Les polymorphes de la silice :	189
A.1.1	La cristobalite	189
A.1.2	La tridymite	190

A.1.3	La coésite	190
A.2	Les cristaux alumino sodo silicatés	190
A.2.1	L'Albite	191
A.2.2	La Jadéite	192
A.2.3	La Néphéline	192
B	Détermination du centre de gravité	193
	Bibliographie	195

Introduction

Le verre est utilisé depuis le néolithique sous sa forme naturelle (obsidienne) pour la réalisation de parures et d'outils. Puis, dans l'antiquité (plusieurs millénaires avant JC), les hommes ont appris à fabriquer le verre artificiellement de couleur verte ou bleue. Les techniques se sont perfectionnées et on a commencé à élaborer des verres transparents, mis en forme en utilisant notamment le soufflage au premier siècle avant notre ère. Au moyen âge le verre était principalement utilisé pour la réalisation de vitraux. Puis, avec l'ère industrielle et les progrès de la chimie et de la physique, la production de verre est passée à une échelle beaucoup plus grande. Environ 5 millions de tonnes de verres sont produites chaque année à des fins industrielles en France. Aujourd'hui le verre industriel est présent et indispensable à notre quotidien : secteurs de la construction (bâtiments, automobiles...), de l'optique (fibres optiques, lentilles, lunettes...), de l'agro-alimentaire (bouteille...), des multimédias (disques durs, écran tactile), ou encore dans le domaine de l'énergie nucléaire (vitrification des déchets nucléaires). Pour toutes ces applications, le verre est un objet de notre quotidien et ses applications futures sont de plus en plus importantes.

La compréhension du comportement des verres sous pression, lié à leurs structures topologiques, est un enjeu majeur à la fois fondamental (physique, comportement mécanique, géophysique...) et appliqué (construction, nucléaire, nouvelles technologies...). Au delà d'une certaine contrainte mécanique appliquée sur les verres ceux-ci ne présentent plus un comportement élastique, mais présentent un phénomène de densification permanente. La réponse du verre (comportement élastique, déformation plastique ou encore taux de densification) à ces contraintes mécaniques induites par des hautes pressions dépend fortement de la composition du verre étudié.

Du point de vue industriel, il est essentiel de comprendre les endommagements qui peuvent être créés sur les verres par le contact avec un autre solide. Ces endommagements peuvent être étudiés en laboratoire en soumettant le verre à des indentations ou des hautes pressions. D'autres applications comme par exemple la réalisation de mémoires permettant le stockage de données informatiques peuvent être envisagées. En effet aujourd'hui les industriels sont confrontés à un problème pour le stockage durable des données informatiques, les CD résistant mal au temps à cause d'un mauvais vieillissement des polymères. Les systèmes vitreux densifiés localement par exemple par irradiation laser ou nano-indentation peuvent être utilisés en optoélectronique, la densification entraînant une modification d'indice optoélectronique [1, 2].

En plus de ces applications industrielles, les compositions des verres silicatés sont proches de celles que nous pouvons trouver à l'intérieur de la terre et présentent donc un grand intérêt géologique. Par exemple les verres alumino sodo silicatés ont une composition proche de celle des



FIGURE 1 – Photographies illustrant certains domaines d’application des verres : la construction et l’art décoratif (gare de Strasbourg et vitraux de la cathédrale de Notre Dame de Paris), les nouvelles technologies (fibres optiques et smartphone), utilisation des propriétés de résistances de verres aux contraintes mécaniques ou thermiques pour l’élaboration de matériaux résistants (verre pare balle ou encore becher en pyrex), le stockage des déchets nucléaire (vitrification des déchets nucléaires), les sciences de la terre (magmas),...

magmas granitiques (composition de la croûte continentale). L'étude de l'évolution structurale et des propriétés de tels verres permet de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu aux pressions extrêmes régnant à l'intérieur de la terre. En effet le verre étant un liquide figé en première approximation, son comportement sera proche de celui du magma. Il est aujourd'hui possible de recréer en laboratoire, grâce à l'utilisation de presses ou de cellules à enclumes de diamants, ces pressions extrêmes régnant en profondeur de la terre et pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de GPa.

D'un point de vue plus fondamental, l'étude et la compréhension des transformations structurales induites par la pression est aussi intéressante. De nombreux travaux ont été réalisés sur le verre de silice (verre de SiO_2) et ont montré la présence d'une anomalie des coefficients élastiques aux alentours de 2,5 GPa [3–9]. Cette anomalie élastique peut s'expliquer structurellement comme une compression de certaines structures flexibles sous l'effet de la contrainte [10, 11]. On peut se demander si ce phénomène existe uniquement dans la silice ou au contraire si il s'agit d'un phénomène plus général qui serait présent dans des verres de composition chimique plus complexe. Il a aussi été montré que la silice présente un phénomène de densification permanente au-delà d'une certaine pression à l'origine d'une forme vitreuse de haute densité (High Density Amorphous HDA) en opposition à la silice non densifié de densité plus faible (Low Density Amorphous LDA) [12–14, 16–18]. Il est primordial de mieux comprendre structurellement cette transformation LDA $\rightarrow$ HDA induite par la pression dans la silice mais aussi dans des compositions plus complexes. Un enjeu fondamental majeur que sous-tend nombre d'études des verres sous pression est l'existence ou non du polyamorphisme dans les verres, ce terme était utilisé par analogie au polymorphisme des matériaux cristallins. Le polyamorphisme caractériserait la capacité d'un verre d'exister sous différents états amorphes. Celui-ci fait encore l'objet de débats contradictoires, nécessitant un approfondissement de cette notion.

L'objectif de ce travail de thèse sera d'étudier les effets de la pression sur la structure des différents verres d'oxyde de compositions chimiques différentes, afin de mieux comprendre les effets de ces compositions sur les transformations structurales induites par l'application de la pression. À ces fins, ont été étudiés des verres de compositions chimiques différentes : verres de SiO_2 , verre de GeO_2 , ainsi que des verres alumino sodo silicatés de formule chimique :



où X représente le pourcentage molaire d' Al_2O_3 et $X=0, 2, 6, 9, 12, 16\%$. Cette étude de différentes compositions chimiques a permis d'étudier l'effet de l'atome formateur de réseau ici Si, Ge ou encore Al et les rôles de l'ajout d'un cation comme les cations Na^+ ou Al^{3+} sur les transformations structurales induites par la pression. Par exemple en faisant varier la proportion relative de Na_2O et d' Al_2O_3 , on peut modifier la polymérisation du réseau silicaté, la taille des cycles de tétraèdres qui constituent la brique structurale des verres, ou encore modifier le rôle des atomes de sodium de modificateurs de réseau à compensateurs de charge.

Un premier chapitre décrira les techniques expérimentales (différents types de spectroscopies ainsi que les dispositifs de haute pression) qui ont été utilisées pour comprimer et caractériser les verres. Un second chapitre sera consacré à la présentation des différents verres d'oxyde étudiés lors de ce travail et présentera les premiers spectres expérimentaux obtenus pour les verres non

densifiés, afin, de par la suite, mieux pouvoir analyser leur évolution avec la pression.

Le troisième chapitre de ce manuscrit présentera les résultats expérimentaux obtenus *in situ* sous pression pour le verre modèle de silice. Nous avons essayé tout particulièrement d'expliquer structurellement la densification de la silice grâce à une étude *in situ* des propriétés élastiques d'échantillons partiellement et complètement densifiés.

Dans un quatrième chapitre nous nous attacherons à mieux comprendre les effets de l'atome formateur de réseau à travers l'étude *in situ* du verre de GeO_2 sous pression. Ce verre présente l'intérêt de subir des modifications structurales à plus basses pressions que la silice et un changement de coordinence de l'atome formateur de réseau (ici Ge) à des pressions connues. Concernant le comportement élastique du verre de GeO_2 , la présence ou non d'une anomalie élastique similaire à celle existant dans la silice a été testée. Au delà de la limite élastique une étude structurale de la densification du verre de GeO_2 et en particulier du changement de coordinence de l'atome formateur de réseau sera présentée.

Enfin les cinquième et sixième chapitres présenteront les résultats *in situ* et *ex situ* obtenus sur des verres de compositions chimiques plus complexes d'alumino sodo silicates. Ces études permettront de mieux comprendre les effets de la présence d'aluminium et de sodium dans le réseau silicaté des verres étudiés sur les modifications structurales induites par la pression. L'étude *in situ* a permis de tester l'existence ou non d'une anomalie élastique et de mieux expliquer les phénomènes à l'origine de la densification permanente. L'étude *ex situ* permet quand à elle de donner une approche de l'ordre locale autour d'un élément spécifique grâce aux mesures de RMN et de XANES. La variété des différentes compositions chimiques étudiées a permis d'observer les effets d'une dépolymérisation progressive du réseau sur le type de transformations structurales induites par la pression.

Dispositifs expérimentaux

Dans cette partie nous allons expliciter les principes physiques des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour analyser les verres étudiés lors de ce travail ainsi que présenter leurs mises en œuvres expérimentales. La première partie de ce chapitre présentera le principe des spectroscopies vibrationnelles utilisées ici, c'est à dire les spectroscopie Raman et Brillouin. La seconde partie s'attachera à la description des spectroscopie de RMN et XANES. Enfin une troisième et dernière partie présentera les dispositifs de hautes pressions utilisés lors de ce travail, c'est à dire la cellule à enclumes de diamants et la presse Belt.

1.1 Les spectroscopies vibrationnelles

Les deux types de spectroscopies vibrationnelles utilisées lors de ce travail sont les spectroscopies Raman et Brillouin. Il s'agit de deux types de diffusion non élastique de la lumière. La spectroscopie Raman permet une caractérisation des matériaux à l'échelle moléculaire (ordre à courte et moyenne distance), alors que la spectroscopie Brillouin permet d'étudier les propriétés élastiques des matériaux et donc un ordre à plus grande distance. Les spectroscopies Raman et Brillouin sont particulièrement adaptées à l'étude des verres car elles ne nécessitent pas un ordre à grande distance dans les matériaux étudiés. De plus elles sont non destructives, permettent l'analyse d'échantillons de petite taille (typiquement de l'ordre du micromètre carré) et enfin permettent un suivi *in situ* en modifiant certains paramètres thermodynamiques comme la pression et/ou la température. Dans cette partie nous allons présenter le principe de la diffusion inélastique de la lumière puis plus en détail les spectroscopies Brillouin et Raman.

1.1.1 Principes Physiques

1.1.1.1 La diffusion de la lumière

Il y a diffusion de la lumière lorsque celle-ci change de direction de propagation après la traversée du matériau. La diffusion de la lumière peut se faire sans changement de longueur d'onde de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente, elle est alors qualifiée d'élastique (cas de la diffusion Rayleigh). L'onde diffusée peut aussi présenter une longueur d'onde différente de l'onde incidente, il s'agit de la diffusion inélastique de la lumière. Les diffusions Raman et Brillouin sont deux cas de diffusions inélastiques de la lumière. L'origine physique de la diffusion inélastique de la lumière est une fluctuation de la susceptibilité diélectrique du matériau, induite par l'interaction avec le champ électrique de la lumière incidente. Dans la suite nous allons privilégier l'approche quantique de ce phénomène.

1.1.1.2 Principe de la diffusion inélastique de la lumière

On peut expliquer le principe des spectroscopies vibrationnelles en considérant une description quantique de l'interaction rayonnement matière. La mécanique quantique a montré que l'énergie au sein de la matière est quantifiée, c'est à dire qu'elle ne peut prendre qu'un certain nombre de valeurs discrètes. Cette énergie peut s'écrire en première approximation comme la somme de plusieurs contributions : les énergies électroniques, vibrationnelles, rotationnelles et translationnelles. Ici on s'intéressera particulièrement à la contribution vibrationnelle de l'énergie. On associe une particule fictive au quantum d'énergie de vibration, cette quasi particule est appelé phonon (par analogie avec le photon). Lorsque l'on excite une molécule avec une onde lumineuse, celle-ci peut soit réémettre un photon à la même longueur d'onde que celle de l'onde lumineuse excitatrice, soit échanger de l'énergie avec l'onde lumineuse excitatrice. Dans ce deuxième cas, il y a émission d'un photon de longueur d'onde différente de celle du photon incident, ce phénomène est appelé diffusion inélastique de la lumière. Deux processus sont alors possibles :

- Si le transfert d'énergie se fait du photon incident vers la molécule, il y a alors création d'un

phonon vibrationnel et le photon émis est moins énergétique que le photon incident. On parle alors de diffusion Stokes.

- Si le transfert d'énergie se fait de la molécule vers le photon incident, il y a alors annihilation d'un phonon vibrationnel et le photon émis est plus énergétique que le photon incident. On parle alors de diffusion Raman anti-Stokes. La figure 1.1 schématise ces échanges en terme de niveaux d'énergie.

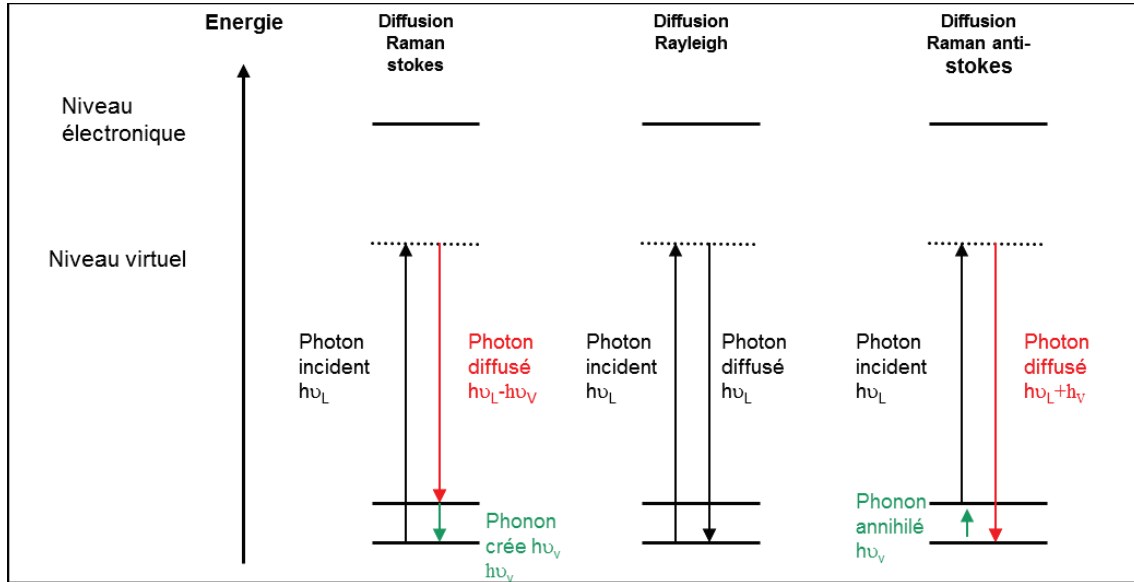


FIGURE 1.1 – Schéma représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la diffusion inélastique de la lumière.

La diffusion inélastique peut aussi être interprétée en terme d'interaction photon/phonon. Un photon incident (d'impulsion $\vec{k}_0$ et de pulsation ω_0) interagit avec le matériau pour donner naissance à un photon diffusé ($\vec{k}, \omega$) avec création ou annihilation d'un phonon ($\vec{q}, \Omega$).

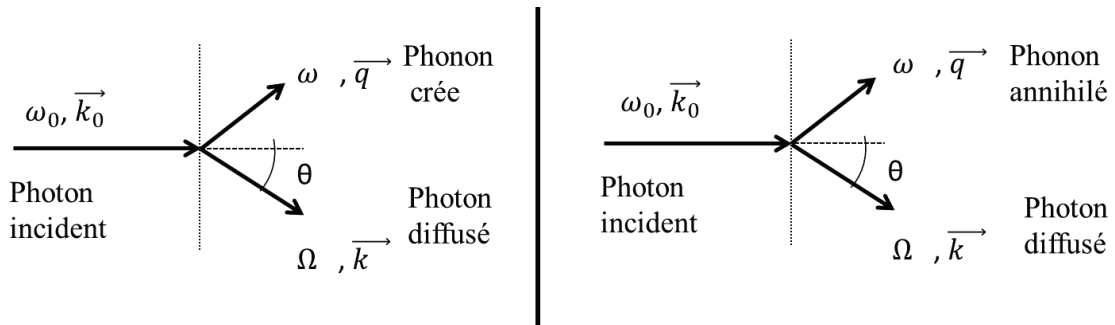


FIGURE 1.2 – Conservation de l'impulsion et de l'énergie lors de la diffusion inélastique d'un photon avec création (à gauche) ou annihilation d'un phonon (à droite).

Lors de cette interaction photon/phonon (schématisée sur la figure 1.2) il y a conservation de l'impulsion avant et après l'interaction ce qui donne l'équation suivante :

$$\vec{k}_0 = \vec{k} \pm \vec{q} \quad (1.1)$$

Il y a aussi conservation de l'énergie lors de l'interaction :

$$\omega_0 = \omega \pm \Omega \quad (1.2)$$

Le signe $\pm$ est associé aux deux processus possibles de la diffusion inélastique de la lumière : la création d'un phonon (processus Stokes (+)) ou l'annihilation d'un phonon (processus anti-Stokes (-)). Si l'on ne considère que le terme de création du phonon pour plus de clarté, l'équation 1.1 donne l'équation 1.3 :

$$q^2 = k_0^2 + k^2 - 2k_0k \cos(\theta) \quad (1.3)$$

Où θ est l'angle entre la direction du photon incident et la direction du photon diffusé. Dans le cas où l'indice de réfraction n est isotrope et est le même pour le photon incident et le photon diffusé on a : $k_0c=n\omega_0$ et $kc=n\omega$, ce qui donne l'équation 1.4 :

$$q^2c^2 = n^2\omega_0^2 + n^2(\omega_0 - \Omega)^2 - 2n^2\omega_0(\omega_0 - \Omega) \cos(\theta) \quad (1.4)$$

Ou encore :

$$\frac{q^2c^2}{n^2\omega_0^2} = \frac{\Omega^2}{\omega_0^2} + 4\left(1 + \frac{\Omega}{\omega_0}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \quad (1.5)$$

Dans le cas de la diffusion inélastique les échanges d'énergie entre la lumière et la matière sont très faibles, on a $\Omega \ll \omega_0$ (GHz-THz) $\ll 10^{15}$ Hz). Dans ce cas particulier l'équation 1.5 donne l'équation 1.6 :

$$\frac{qc}{n\omega_0} = 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.6)$$

Finalement en introduisant la longueur d'onde de la lumière incidente λ_0 on obtient la relation finale 1.7 :

$$q = 2k_0 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.7)$$

L'équation 1.7 relie l'impulsion q du phonon, à l'indice optique du matériau traversé, la longueur d'onde de la lumière incidente λ_0 et l'angle θ de diffusion.

1.1.2 Les spectroscopies Raman et Brillouin

Jusqu'ici nous nous sommes placé dans le cadre générique de la diffusion inélastique de la lumière par des modes de vibration du matériau. Seulement il existe différents types de modes de vibration dans les cristaux : les modes optiques et les modes acoustiques. Les modes optiques sont dits non dispersifs c'est à dire que leur pulsation dépend peu de leur impulsion : $\Omega(\vec{q}) \approx \Omega$ au voisinage de $\vec{q} \approx \vec{0}$. Ces modes optiques sont à l'origine de la diffusion Raman. Les modes acoustiques quant à eux sont dispersifs et ont une impulsion $\vec{q}$ dépendant de leur pulsation Ω

à travers la relation de dispersion $\Omega(\vec{q})$. Les modes acoustiques sont à l'origine de la diffusion Brillouin. Pour les verres la distinction entre ces différents modes reste valable même si le vecteur $\vec{q}$ n'est pas aussi bien défini.

La figure 1.3 représente de manière schématique la relation de dispersion pour les branches acoustiques et optiques d'un réseau linéaire, branches respectivement responsables des diffusions Brillouin et Raman. Il est important de faire remarquer ici que les modes acoustiques sont dit propagatifs alors que les modes optiques sont dits localisés à l'échelle moléculaire. Les modes optiques correspondent schématiquement à la vibration d'une molécule ou d'un groupement d'atomes alors que les modes acoustiques contribuent à la propagation de l'énergie à travers des vibrations des chaînes d'atomes corrélées à grande distance. Pour cela les spectroscopies Raman et Brillouin ne sondent pas la matière à la même échelle, la spectroscopie Raman est une sonde de la matière à l'échelle moléculaire (ordre à moyenne et courte distance dans les verres) alors que la spectroscopie Brillouin sonde la matière à l'échelle macroscopique.

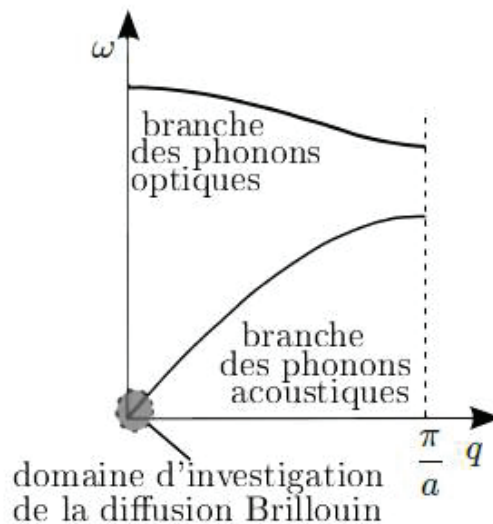


FIGURE 1.3 – Schéma représentant les relation de dispersion pour la branche optique et la branche acoustique dans la moitié de la première zone de Brillouin pour une chaîne linéaire diatomique de paramètre de maille a [19].

Les domaines de fréquence en Raman et en Brillouin sont différents. En Raman $3 \cdot 10^{11} \text{ Hz} < \Omega / 2\pi < 10^{14} \text{ Hz}$, alors qu'en Brillouin les fréquences sont plus basses : $10^8 \text{ Hz} < \Omega / 2\pi < 10^{10} \text{ Hz}$. La lumière visible correspond à une fréquence : $\omega_0 / 2\pi = 5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. On peut remarquer que l'hypothèse $\Omega \ll \omega_0$ est donc bien vérifiée dans la plupart des cas. Cette différence de gamme de fréquence se traduit sur le plan expérimental par une différence en terme de résolution des spectromètres. En effet dans le cas de la diffusion Brillouin la variation relative est de l'ordre de $\Omega / \omega_0 \approx 10^{-6}$. La résolution d'un spectromètre Brillouin doit être bien plus grande que pour des mesures de diffusion Raman où la variation relative en énergie est de l'ordre de $\Omega / \omega_0 \approx 10^{-2} - 10^{-3}$. Pour satisfaire ces contraintes, les spectromètres Raman et Brillouin seront donc différents du point de vue expérimental à cause des gammes d'énergie différentes des phonons étudiés (cf parties 1.2.2 et 1.3.2).

On peut résumer les différentes contributions de la lumière diffusée par la figure 1.4. La diffusion élastique Rayleigh se trouve à la fréquence du laser incidente du laser ν_0 . Ce processus de diffusion est le phénomène le plus intense. De part et d'autre de la raie de diffusion Rayleigh on trouve les deux pics de diffusions Brillouin Stokes et anti-Stokes. La valeur du déplacement Brillouin est de l'ordre du $\text{cm}^{-1} \approx 30\text{GHz}$. A des déplacements beaucoup plus élevés, compris entre 100 et 4000cm^{-1} , on trouve les contributions Raman Stokes et anti-Stokes. Notons ici que pour les spectres Raman on utilise plutôt le terme de déplacement exprime en cm^{-1} qui correspond au nombre d'onde σ de la vibration sondée par rapport à l'énergie incidente, alors que pour les spectres Brillouin on parle de fréquence du phonon (de l'ordre du GHz).

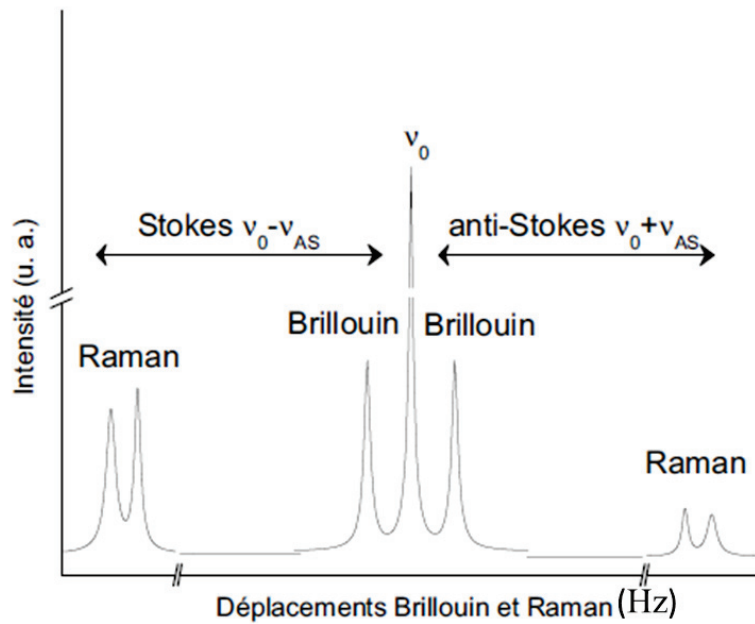


FIGURE 1.4 – Spectres de diffusion schématiques représentant les différentes contributions élastiques (Diffusion Rayleigh) et inélastiques (diffusion Raman et Brillouin Stokes et anti-Stokes) de la lumière [19].

On peut remarquer sur la figure 1.4 que l'intensité du pic Raman correspondant au processus Stokes est beaucoup plus élevée que celle du processus anti-stokes. Cette variation d'intensité n'est pas observable sur les pics Brillouin. Les phonons étant des bosons ils suivent donc une statistique de Bose-Einstein. Le rapport des populations Stokes et anti-Stokes est proportionnel au facteur de Maxwell-Boltzmann : $e^{-\hbar\omega/k_b T}$. Pour une température $T=300\text{K}$, on a $k_b T \approx 200\text{cm}^{-1}$ et pour des déplacements Brillouin de l'ordre du cm^{-1} le rapport des populations est proche de 1. Alors que pour des déplacements Raman il est de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} . C'est pour cela que pour la spectroscopie Raman on ne s'intéresse dans la plupart des cas qu'aux processus Stokes, alors qu'en spectroscopie Brillouin le spectre est constitué des deux contributions dont on fera une moyenne.

1.2 La spectroscopie Brillouin

1.2.1 Description :

La spectroscopie Brillouin a été prédite en 1914 par Léon Brillouin [20] et observée expérimentalement dès 1930 [21]. Comme il a été dit précédemment la spectroscopie Brillouin sonde les modes propagatifs de vibration acoustique de la matière. Pour un mode acoustique possédant une impulsion $\vec{q} \approx 0$ (c'est à dire au centre de la première zone de Brillouin), la relation de dispersion est linéaire en première approximation. Cette relation de dispersion peut donc s'écrire sous la forme : $\Omega = Vq$, où l'on introduit V la vitesse de phase des ondes acoustiques longitudinales ou transverses. V peut aussi être appelée vitesse du son du matériau. Les phonons transverses sont polarisés perpendiculairement à leur direction de propagations et les phonons longitudinales sont polarisés parallèlement à leur direction de propagation. On peut alors exprimer la fréquence du phonon étudié ou fréquence Brillouin $\nu_b = \Omega/2\pi$ à partir la relation 1.7 :

$$\nu_b = \frac{2nV}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.8)$$

La mesure des fréquences Brillouin longitudinale et transverse donnent accès au calcul des vitesses du son longitudinale (V_l) et transverse (V_T), notons ici que dans l'approximation des milieux continus (distances interatomiques étudiées très petites devant la longueur d'onde Brillouin) et dans le cas d'un solide isotrope, ces vitesses sont reliées aux différentes constantes élastiques macroscopiques à grâce aux relations 1.9 et 1.10.

$$V_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (1.9)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.10)$$

Dans les équations 1.9 et 1.10 G est appelé le module de cisaillement (ou encore appelé coefficient élastique C_{44}), C_{11} est un autre coefficient élastique représentant l'allongement dans la direction de la contrainte appliquée et ρ est la masse volumique du matériau exprimée en g.cm^{-3} .

De ces deux coefficients élastiques (C_{44} et C_{11}), on peut déduire l'ensemble des modules élastiques : le module d'Young (E), le module de Poisson (ν) et enfin le module d'incompressibilité (K).

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}} \quad (1.11)$$

$$\nu = \frac{(C_{11} - 2C_{44})}{2(C_{11} - C_{44})} \quad (1.12)$$

$$K = \frac{(3C_{11} - 4C_{44})}{3} \quad (1.13)$$

Comme il a été dit précédemment la diffusion inélastique de la lumière est due à des fluctuations de la constante diélectrique sous l'effet du champ électro-magnétique incident. Ces fluctuations rayonnent et donnent naissance au champ diffusé. La théorie de la diffusion Brillouin a été décrite entre autre par Landau et Lifchitz [22], on pourra aussi se reporter à la référence suivante de Sandercock [23]. Notons ici quelques résultats importants : en rétro-diffusion l'intensité diffusée par les phonons transverses est nulle, de plus la lumière diffusée par les phonons longitudinaux est complètement polarisée alors que celle diffusée par les phonons transverses est complètement dépolarisée. Dans le cas particulier de la rétrodiffusion ($\theta = \pi$), la relation 1.8 devient :

$$\nu_b = \frac{2nV_l}{\lambda_0} \quad (1.14)$$

La relation 1.14 sera celle utilisée dans la plupart des mesures réalisées par spectroscopie Brillouin au sein de ce travail. En rétrodiffusion la seule vitesse du son mesurable est V_l et correspond à celle des ondes acoustiques longitudinales, l'intensité des phonons transverses étant nulle. L'expression de l'intensité Brillouin diffusée dans le cas d'une onde longitudinale en rétrodiffusion pour un solide isotrope, est alors la suivante [24] :

$$I_b(\omega) = \frac{I_0 V_d \pi^2 k_b T}{\lambda_0^4 \rho V_l^2} (\epsilon^2 p_{12})^2 \times F(\omega) \quad (1.15)$$

Dans la relation 1.15, p_{12} est le coefficient photoélastique de Pockels associé aux ondes longitudinales, ϵ la constante diélectrique, I_0 l'intensité du champ électrique incident, λ_0 sa longueur d'onde, $k_b T$ est l'énergie thermique, V_d est le volume de diffusion et V_l la vitesse du son longitudinale. $F(\omega)$ est le profil de raie par exemple une fonction Lorentzienne centrée en Ω , de largeur Γ :

$$F(\omega) = \frac{\Gamma}{(\omega^2 - \Omega^2) + \Gamma^2} \quad (1.16)$$

Notons ici que l'amplitude du phénomène de la diffusion Brillouin est importante. En effet il a été observé dans la littérature que le rapport des intensités Brillouin des phonons transverses et longitudinales était une sonde sensible à certains événements structuraux induits par la pression dans les polymères [25] .

1.2.2 Dispositif utilisé

La résolution des spectromètres Brillouin doit être extrêmement bonne pour permettre de détecter des variations relatives d'énergie de l'ordre de $\Delta E/E \approx 10^{-6}$, le déplacement en fréquence Brillouin étant de l'ordre de 1 à 100GHz. En plus d'être extrêmement proche de la fréquence de l'onde excitatrice, l'intensité du signal Brillouin est très faible 10^{-10} - 10^{-12} fois l'intensité

de la raie excitatrice sauf cas exceptionnel (par exemple pour l'eau pure). Pour obtenir une résolution suffisante des méthodes d'interférométries sont nécessaires comme l'utilisation d'un interféromètre Fabry Perot. Dans une première sous partie nous allons décrire en détail le principe de l'interféromètre Fabry Perot. Puis nous allons présenter le Tandem Fabry Perot qui est un dispositif proposé par J.R. Sandercock [26–29] pour améliorer la résolution en couplant deux interféromètres Fabry Perot. Ce type de Tandem Fabry Perot a été utilisé lors de ce travail. Le laboratoire en possédant deux dont un couplé avec un microscope permettant de faire des mesures sur des échantillons de tailles microscopiques.

1.2.2.1 L'interféromètre Fabry Perot

Un interféromètre de Fabry Perot (FP) est constitué de deux miroirs plans parallèles (de grand coefficient de réflexion R) séparés par une distance d . La lumière incidente effectue de multiples allers-retours à l'intérieur de la cavité et ressort partiellement à chaque réflexion. Les différents rayons lumineux sortants interfèrent entre eux, donnant lieu à une figure d'interférence à ondes multiples constituée d'anneaux concentriques fins. La figure 1.5 représente un schéma de cette cavité. L'onde lumineuse incidente arrivant avec un angle d'incidence θ dans la cavité.

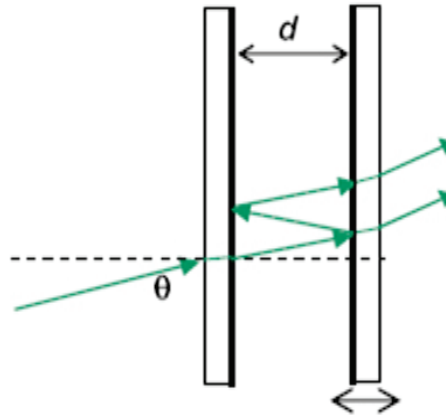


FIGURE 1.5 – Schéma représentant la cavité de l'interféromètre de Fabry Perot.

On se place dans le cas d'une incidence normale sur la cavité. L'intensité de l'onde lumineuse en sortie du Fabry Perot suit alors une fonction d'Airy qui s'écrit :

$$I(\lambda) = \frac{T_0}{1 + M \sin^2(\frac{\varphi}{2})} \quad (1.17)$$

En posant $M = \frac{4R}{1-R^2}$ et $\varphi = \frac{4\pi d}{\lambda}$, φ étant le déphasage pour une onde en incidence normale ($\theta=0$) après un aller-retour dans la cavité.

Dans l'équation 1.17, T_0 est la transmission maximale de la cavité, λ la longueur d'onde de l'onde incidente, d la distance séparant les miroirs et R le coefficient de réflexion des miroirs.

L'allure de la fonction l'intensité transmise par la cavité Fabry Perot 1.6 est une fonction périodique de la fréquence ν , présentant un signal maximal pour certaines valeurs de la phase

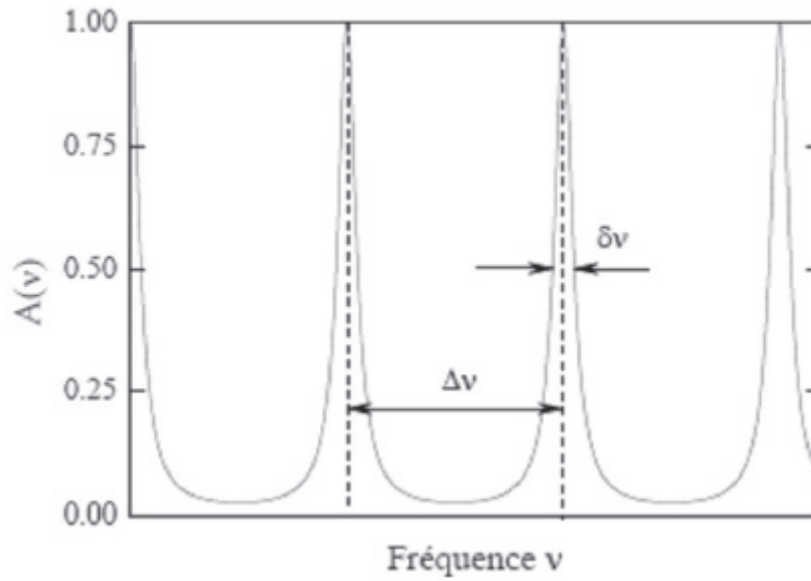


FIGURE 1.6 – Allure de l'intensité transmise par la cavité Fabry Perot en fonction de la fréquence. $\delta(\nu)$ étant la largeur à mi-hauteur d'un pic et $\Delta(\nu)$ l'intervalle spectral libre (ISL) [30].

et un signal quasi nul pour les autres valeurs. En effet les interférences sont constructives et la transmission I est maximale lorsque d et la fréquence ν satisfont la relation suivante, où p est un nombre entier appelé ordre d'interférence :

$$\nu = \frac{pc}{2d} \quad (1.18)$$

Il est alors possible en faisant varier l'épaisseur d entre les miroirs, de sélectionner certaines fréquences incidentes, les différents pics correspondants aux ordres successifs.

On peut introduire deux grandeurs caractérisant la transmission de la cavité : la largeur à mi-hauteur d'un pic (ou résolution de la cavité) : $\delta(\nu)$ et l'intervalle spectral libre (ISL) : $\Delta(\nu)$. On peut alors introduire deux nouveaux paramètres caractérisant les performances de l'interféromètre Fabry Perot : la finesse et le contraste. La finesse (F) est définie comme le rapport de l'intervalle spectral libre sur la largeur à mi-hauteur d'un pic et peut s'exprimer en fonction du coefficient de réflexion des miroirs uniquement :

$$F = \frac{\Delta(\nu)}{\delta(\nu)} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (1.19)$$

Le contraste (C) correspond au rapport de l'intensité maximum sur l'intensité minimum transmise par le Fabry Perot :

$$C = \frac{I_{MAX}}{I_{min}} = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 \quad (1.20)$$

L'interféromètre Fabry Perot présente des limitations qui le rendent peu performant comme spectromètre Brillouin. Tout d'abord le contraste pour un seul passage de la lumière diffusée dans la cavité est insuffisant. En effet si $R=0,93$ on trouve un contraste $C=10^3$, ce qui est insuffisant car

l'intensité de la diffusion Brillouin (I_B) est très faible devant l'intensité de la diffusion Rayleigh élastique (I_R) : $I_R/I_B \approx 10^{10}$. Une solution est de faire faire des multiples passages à la lumière dans la cavité [31]. En effet la valeur du contraste pour n passages dans la cavité est alors :

$$C = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^{2n} \quad (1.21)$$

Une autre limitation est le problème de recouvrement des ordres. En effet pour deux espaces différents (d_1, d_2), la cavité va sélectionner les fréquences : $\nu_1 = \frac{p_1 c}{2d_1}$ et $\nu_2 = \frac{p_2 c}{2d_2}$, or on peut avoir $\nu_1 = \nu_2$ si $\frac{d_1}{d_2} = \frac{p_1}{p_2}$, ce qui rend difficile l'identification d'une raie de ses répliques d'ordres différents.

1.2.2.2 Le Tandem Fabry Perot

Avantages du Tandem Fabry Perot

Afin de palier les limitations de la cavité Fabry Perot simple un **Tandem Fabry Perot (FP)** multi-passages a été mis en place par J.R. Sandercock. Le principe est le suivant : il s'agit de deux interféromètres Fabry Perot (FP_1 et FP_2) couplés de manière à ce que les deux distances d_1 et d_2 vérifient à tout instant : $\frac{d_1}{d_2} \approx 1$.

L'intensité totale transmise par le Tandem I_t est égale à $I_1 I_2$, où I_1 et I_2 sont les intensités transmises par FP_1 et FP_2 respectivement.

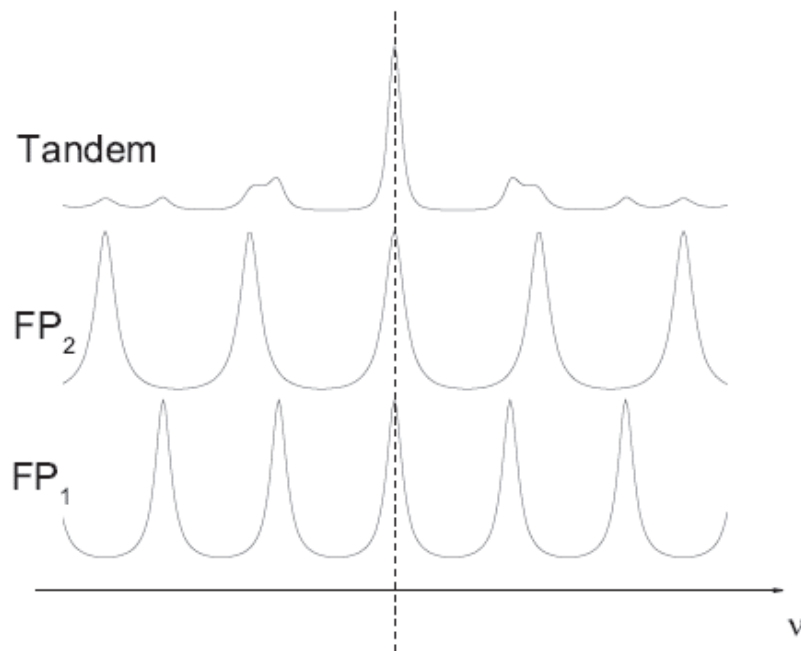


FIGURE 1.7 – Allure de l'intensité pour deux Fabry Perot couplés FP_1 et FP_2 en tandem (en échelle logarithmique) ainsi que celle des deux cavités Fabry Perot séparées [32].

La figure 1.7 donne l'allure de l'intensité totale pour deux cavités Fabry Perot couplées en tandem [32]. La principale différence est que les ordres ne coïncidant pas donnent une intensité quasiment nulle, les résidus des pics sont appelés "ghosts". L'intensité de ces "ghosts" étant bien plus faible que celle du pic principal. Le Tandem permet donc de s'affranchir du problème de recouvrement des ordres.

Dans le spectromètre créé par J.R Sandercock, la lumière diffusée à analyser fait trois passages au sein de chaque cavité, ce qui donne une intensité totale : $I_t = I_1^3 I_2^3$, où I_1 et I_2 sont les intensités transmises par FP_1 et FP_2 respectivement. Le valeur du contraste théorique est alors d'environ 10^{18} (cf relation 1.21). En pratique des mesures ont données plutôt une valeur de contraste proche de 10^{10} [19].

La réalisation d'un tel dispositif interférométrique est un challenge expérimental nécessitant des dispositifs de déplacement d'extrêmement haute précision. En pratique les deux cavités sont placées avec un angle α entre elles et vibrent telles qu'on ait la relation suivante $d_2 = d_1 \cos \alpha = 0,95$ à tout moment. Le parallélisme des miroirs est extrêmement important et pourrait se dérégler avec les conditions extérieures (température, humidité...), pour éviter cela le parallélisme est continuellement affiné grâce à des céramiques piézoélectriques. Le dispositif entier est placé sur une table anti-vibration pour l'isoler des vibrations extérieures. Une description plus détaillée du dispositif est faite dans la référence [19].

Le montage expérimental du micro-Tandem Fabry Perot :

Afin de réaliser des spectres Brillouin sur les échantillons microscopiques soumis à des hautes pressions en cellule à enclumes de diamants (cf partie 1.5.1), un microscope amovible créé par J.R Sandercock a été ajouté avant l'entrée du Tandem Fabry Perot. Ce microscope permet de collecter la lumière rétro-diffusée par l'échantillon microscopique contenu dans la cellule à enclumes de diamants. Le schéma 1.8 décrit le montage expérimental, il est constitué d'une source laser, du microscope amovible permettant l'illumination et la collection en de la lumière retro-diffusée et enfin de l'interféromètre Tandem Fabry Perot.

La source utilisée est un laser YAG : Nd^{3+} doublé en fréquence émettant dans le vert à 532 nm. Une partie du faisceau laser I_0 est prélevée pour constituer le faisceau de référence agissant sur les cales piézoélectriques qui maintiennent le parallélisme des cavités Fabry Perot. Le reste de la lumière est dirigé vers le microscope où celui-ci est focalisé sur l'échantillon, la lumière rétrodiffusée est alors recollectée dans le microscope. Une partie de la lumière diffusée I_{Rubis} est dirigée sur une fibre optique d'un spectromètre portable Ocean Optics optimisé pour détecter la raie de fluorescence du rubis à 694nm. L'émission de la fluorescence du rubis est utilisée comme jauge de pression pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant (cf partie 1.5.1). Le reste du faisceau diffusé est dirigé vers le trou d'entrée du Tandem. Grâce à un jeu de miroirs à l'intérieur du Tandem, le faisceau lumineux passe trois fois au travers des deux FP en tandem. La lumière ressort par le trou de sortie du Tandem puis entre dans le détecteur (photodiode au silicium à avalanche) qui est relié à l'ordinateur, où le programme Ghost permet l'acquisition et la visualisation des spectres Brillouin.

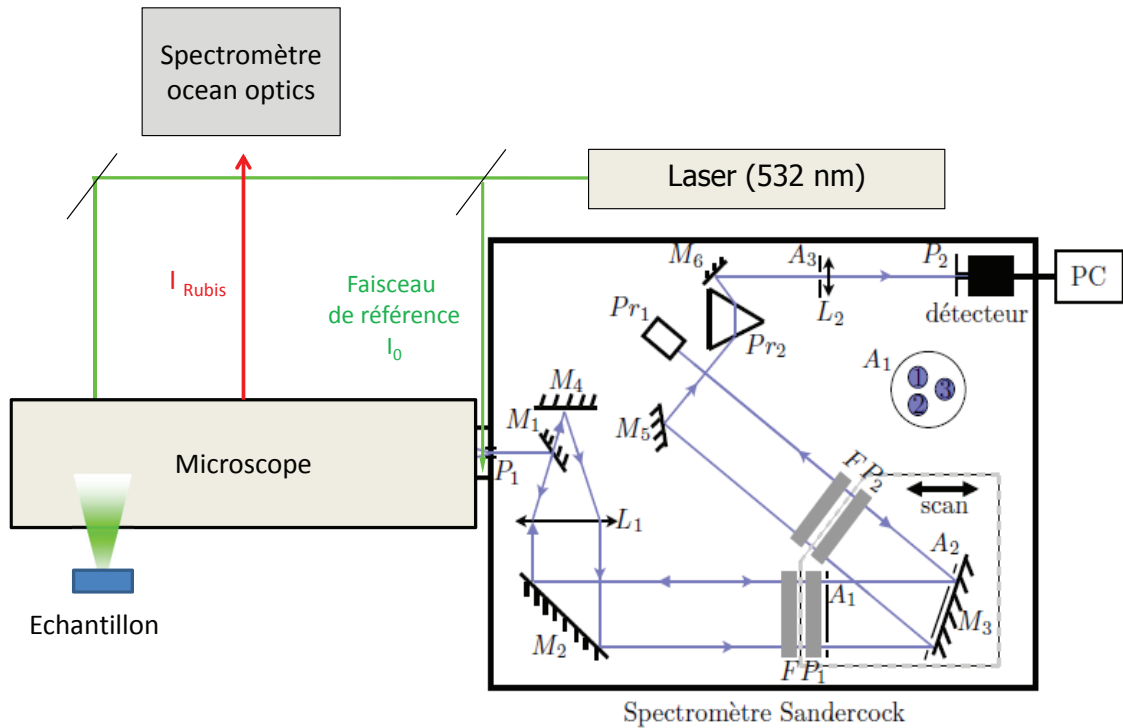


FIGURE 1.8 – Schéma du montage expérimental du micro Tandem Fabry Perot.

La tableau 1.1 résume les caractéristiques techniques du montage expérimental [19] :

Longueur d'onde	532 nm (Nd :YAG)
Puissance laser sur l'échantillon	10-100mW
Finesse	>100
Contraste	>10 ¹⁰
Gamme de fréquence accessible	1GHz à 600GHz

TABLE 1.1 – Résumé des caractéristiques du montage expérimental.

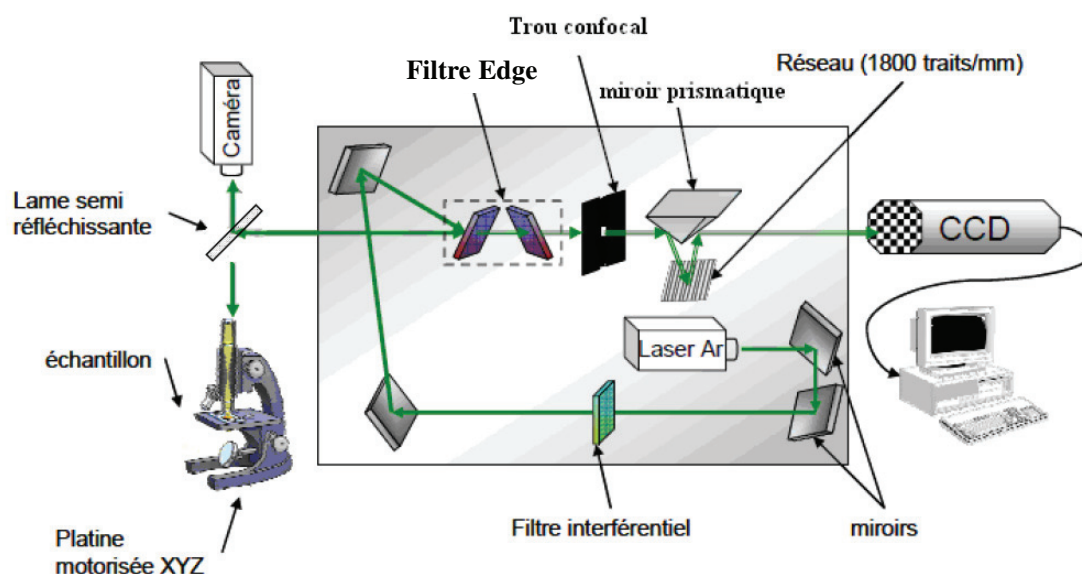


FIGURE 1.9 – Représentation schématique du spectromètre Raman Renishaw RM1000 [34].

1.3 La spectroscopie Raman

1.3.1 Description :

Cette spectroscopie a été découverte en 1927 par Raman et Krishan [33] et s'est particulièrement développée à partir des années 60 grâce à l'avènement des sources lasers qui permettent d'avoir une source de lumière monochromatique suffisamment intense pour que le phénomène de diffusion non élastique soit facilement observé. Elle sonde les modes de vibrations optiques de la matière. La pulsation Ω est quasi-constante et ne dépend presque pas de $\vec{q}$. Ω ne dépend donc pas de l'angle d'incidence θ . Les différents modes correspondent à des vibrations à l'échelle moléculaire, comme par exemple des modes d'élongation symétrique ou anti-symétrique d'une liaison chimique. La symétrie de la molécule rendra certains modes de vibration actifs ou non en spectroscopie Raman. Cette spectroscopie est particulièrement adaptée à l'étude des verres.

1.3.2 Dispositif utilisé

Un micro-spectromètre Raman est composé d'un laser focalisé sur l'échantillon par un microscope, la lumière rétro diffusée est filtrée de façon à éliminer la raie Rayleigh puis dispersée et analysée par un détecteur. Lors des expériences présentées ici, un spectromètre commercial Micro Raman Renishaw RM1000 a été utilisé, la figure 1.9 représente un schéma de son principe. La source utilisée est un laser YAG :Nd³⁺ doublé en fréquence émettant dans le vert à 532 nm. Le faisceau est tout d'abord dirigé vers l'échantillon. Celui-ci est posé sur une platine motorisée qui

permet le déplacement micro-métrique de l'échantillon suivant les axes XYZ. Un microscope et une caméra permettent de visualiser la surface de l'échantillon. Un objectif x50 longue distance a été utilisé permettant d'avoir une largeur de spot de $4\mu m$ environ et une distance de travail suffisante pour le dispositif haute pression utilisé. La lumière rétro-diffusée par l'échantillon est ensuite récupérée : elle traverse un filtre passe-haut « edge » afin d'éliminer la diffusion élastique à la fréquence du laser, puis un réseau motorisé de 1800 traits/mm, permet de sélectionner la gamme de fréquences. Le faisceau est ensuite collecté par une barette CCD (Charge Coupled Device de 1024 pixels, refroidie par effet Peltier), puis le signal est traité numériquement. Le tracé du spectre Raman consiste à représenter l'intensité du signal récoltée en fonction du déplacement Raman. Les spectromètres Raman sont beaucoup plus "simples" à réaliser que les spectromètres Brillouins. En effet le pic dû à la diffusion Rayleigh est beaucoup plus éloigné du signal Raman que du signal Brillouin. Un "simple" filtre "edge" suffit pour s'affranchir de la diffusion élastique. Les spectromètres Raman sont aujourd'hui des dispositifs commerciaux et il existe même des spectromètres Raman portatifs.

1.4 La RMN et le XANES

Après avoir décrit en détails dans la partie 1.1 deux types de spectroscopies vibrationnelles : la diffusion Brillouin et la diffusion Raman qui permettent de donner des informations sur l'ordre à grande distance (spectroscopie Brillouin) et à courte et moyenne distance (spectroscopie Raman) dans les verres. Nous allons nous intéresser ici à deux autres méthodes permettant de déterminer l'ordre à courte distance autour d'un élément spécifique présent dans les verres, comme par exemple la nature et le nombre d'atomes voisins de cet élément, le type de liaison ou encore les distances interatomiques. Ces deux types de spectroscopies sont la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide et la spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) qui est une technique d'absorption des rayons-X.

1.4.1 La RMN

Bien que la RMN en phase liquide soit une technique de caractérisation couramment utilisée, la RMN du solide a nécessité des développements technologiques importants de l'instrumentation ainsi que des méthodes calculatoires pour le traitement des données. Nous ne détaillerons pas ici les techniques d'instrumentation et de calculs utilisées en RMN du solide car cela pourrait donner lieu à un travail à part entière. Nous nous contenterons dans une première partie de décrire brièvement le principe général de la RMN puis de présenter et de donner une interprétation des spectres obtenus sur les échantillons à pression atmosphérique par P. Florian au CEMHTI d'Orléans.

1.4.1.1 Principes de la RMN

Cette technique utilise le spin nucléaire de certains noyaux. En effet certains noyaux présentent un isotope stable avec spin nucléaire non nul : par exemple ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont un spin 1/2. Si le spin nucléaire $\vec{S}$ est non nul alors il existe un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ colinéaire à $\vec{S}$ et relié par le rapport gyromagnétique γ :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (1.22)$$

Le moment cinétique est quantifié par la mécanique quantique et il existe $2S+1$ états quantiques. En présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$ la dégénérescence de ces états est levée (effet Zeeman) et ceux-ci ont une énergie différente. Par exemple pour l'atome ^1H qui a un spin 1/2, il existe deux états quantiques différents et l'énergie de ces deux états est : $E = \pm \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0$, la différence d'énergie entre les deux états sera alors :

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (1.23)$$

Lorsque l'énergie du rayonnement incident correspond exactement à cette différence d'énergie, celui-ci peut être absorbé par l'atome. C'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire.

La fréquence de cette transition est la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.24)$$

Des interactions inter ou intra moléculaire peuvent légèrement modifier la fréquence de la résonance ce qui donne des informations sur l'environnement proche de l'atome. Un exemple d'interaction est le déplacement chimique : l'environnement électronique de chaque noyau s'oppose au champ magnétique $\vec{B}_0$ (effet d'écran). On peut caractériser cette interaction par une constante d'écran σ qui crée un champ local $\vec{B}_{loc}$:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (1.25)$$

La fréquence de résonance de chaque noyau est alors : ν_L

$$\nu_L = (1 - \sigma)\nu_0 \quad (1.26)$$

La différence de fréquences étant extrêmement faible on utilise généralement le déplacement chimique δ exprimé en ppm par rapport à la fréquence d'une référence ν_{ref} :

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 \quad (1.27)$$

Il y a d'autres interactions comme le couplage dipolaire ou quadrupolaire que nous ne détaillons pas ici. La mesure de σ ne peut pas se faire directement vu sa faible intensité. Le principe de la mesure est alors celui de la RMN pulsée : un champ magnétique intense $\vec{B}_0$ de l'ordre de quelques Tesla (aimant supraconducteur) est modifié par un champ magnétique radiofréquence $\vec{B}_{rf}(t)$ qui oscille à la fréquence ω (pour un champ de l'ordre du Tesla les fréquences de Larmor sont de l'ordre du MHz). À la résonance on a $\omega = \omega_0$, où ω_0 est la fréquence de Larmor. C'est cette résonance qui est détectée lors des mesures de RMN.

1.4.1.2 La RMN du solide

:

La RMN est une méthode de caractérisation fréquemment utilisée par exemple en chimie organique. En phase liquide les mouvements browniens entraînent des réorientations très rapides des molécules, de sorte que seule la moyenne des interactions prise sur l'ensemble des orientations est mesurée. Par contre, dans le cas de la RMN du solide l'anisotropie des interactions (par exemple les couplages dipolaires et quadripolaires) rend beaucoup plus difficile l'analyse des spectres. Il est cependant possible d'obtenir des spectres correspondants à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $\theta = 54.74^\circ$ par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé, l'angle magique (MAS pour magic angle spinning en anglais). Les vitesses de rotations sont des vitesses très importantes (de l'ordre de 30kHz) qui ne peuvent être obtenues qu'en plaçant l'échantillon dans de petits conteneurs cylindriques

(le rotor) placés en rotation dans une turbine à coussins d'air. Les spectres présentés lors de ce travail ont été réalisés par P. Florian sur le spectromètre RMN Bruker Advance (750MHz ; $B_0=17,6T$, vitesse de rotation :33KHz) du CEMHTI d'Orléans.

1.4.2 La spectroscopie d'absorption des rayons X

Après avoir présenté la technique de la RMN, nous allons nous intéresser à un second type de spectroscopie sondant l'ordre local : la spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure soit en français spectroscopie des structures près d'un seuil d'absorption de rayons X). Il s'agit d'une méthode d'analyse spectroscopique par absorption de rayons X (R-X). Cette technique est particulièrement sensible aux nombre de coordination des atomes, aux états d'oxydation ou encore aux angles inter-atomiques. Contrairement aux techniques de diffraction qui nécessitent un ordre à grande distance et donc un solide cristallin, la spectroscopie XANES peut être utilisée pour l'étude des matériaux amorphes. La spectroscopie XANES nécessite une source de rayonnement synchrotron pour obtenir un faisceau de R-X suffisamment intense et ajustable. Dans une première partie nous allons présenter le principe de la spectroscopie XANES, puis les dispositifs expérimentaux des deux lignes qui ont été utilisées.

1.4.2.1 Principe de la spectroscopie XANES

Un rayon X interagit avec la matière à travers l'effet photoélectrique. Si l'énergie du photon X est suffisante, celui-ci est absorbé par l'atome avec émission d'un électron d'une couche interne (1s ou 2p) appelé photoélectron. Suivant l'orbitale qu'occupait l'électron, on parlera de seuil K (couche 1s), de seuil L_1 (couche 2s) ou L_2 (couche 2p),.... Directement après cette absorption l'atome se trouve dans un état excité avec un électron de cœur manquant. La désexcitation de l'atome peut se faire suivant différents processus :

- La fluorescence des R-X : lors de ce processus un électron d'une couche externe descend pour remplir le vide laissé par le photo-électron. Il y a alors émission d'un photon de fluorescence d'énergie différente de celle du photon incident. Cette énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques.
- L'émission d'un électron Auger : lorsqu'un électron d'une couche externe descend pour remplir le vide laissé par le photo-électron, il y a un dégagement d'énergie ce qui cause l'éjection d'un électron de la couche externe. Cet électron est appelé électron Auger.

La figure 1.10 schématise les différentes étapes du processus. Le processus Auger est dominant pour les faibles énergies (seuil K et L des atomes de nombres atomiques <40). Ces différents processus sont appelés phénomène de photoabsorption. Contrairement au phénomène de photoémission qui ne considère que l'émission du photoélectron, la photoabsorption donne des informations sur les processus de désexcitations secondaires : fluorescence, émission Auger...

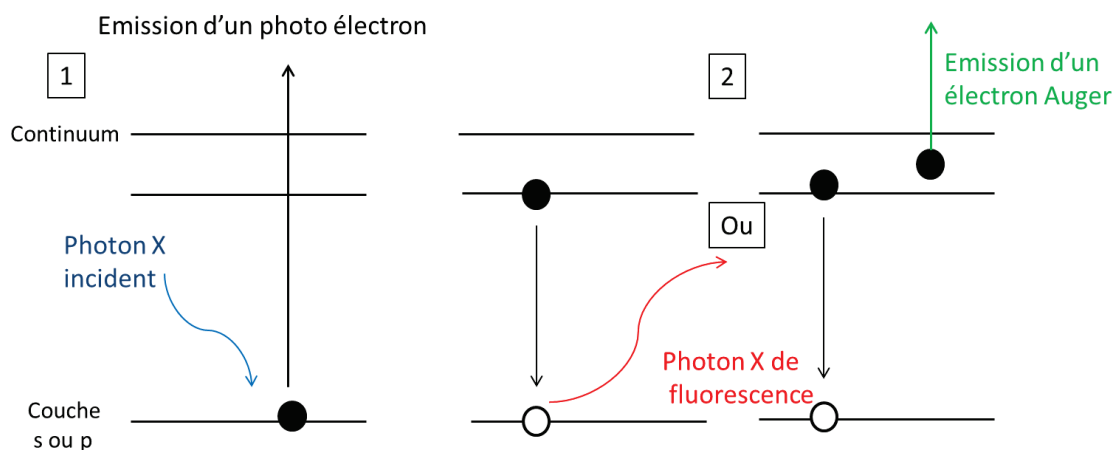


FIGURE 1.10 – Schéma des différents processus d'absorption des R-X : 1) absorption du R-X avec émission d'un photo-électron. Suivie en 2) par soit l'émission d'un photon de fluorescence soit d'un électron Auger.

Deux méthodes de détections sont fréquemment utilisées pour la mesure de la photoabsorption :

- La Total Fluorescent Yield (FLY) : cette méthode consiste à détecter tous les photons de fluorescence émis lors du processus de désexcitation. La fluorescence est proportionnelle au coefficient d'absorption des atomes. Cette technique donne des informations volumiques sur l'échantillon. Dans les échantillons trop épais ou simplement fortement concentrés en atomes absorbants, un phénomène d'auto absorption peut apparaître (self absorption). Ce phénomène consiste à la réabsorption du photon de fluorescence par les mêmes atomes avant que celui-ci ne puisse quitter l'échantillon.
- La Total Electron Yield (TEY) : les électrons éjectés (photoélectrons ou Auger) laissent une petite charge rémanente sur l'échantillon, on mesure le courant nécessaire pour neutraliser cette charge. La TEY est proportionnelle à l'absorption des atomes. L'échantillon est fixé sur le porte échantillon conducteur. Cette technique contrairement à la FLY est sensible à l'état de surface du matériau.

L'allure d'un spectre d'absorption en fonction de l'énergie des rayons X incidents est la suivante 1.11, on sépare usuellement ce spectre en trois différentes régions :

- Le pré-seuil (ou pre-edge en Anglais) se trouve quelques dizaines d'eV avant le seuil. Il correspond aux transitions entre états liés.
- La zone de XANES : composée du seuil et de la région comprise entre 50 eV et 100 eV après le seuil. Deux approches sont possibles pour comprendre et modéliser le spectre XANES : l'approche diffusion multiple ou l'approche de structure en bandes.

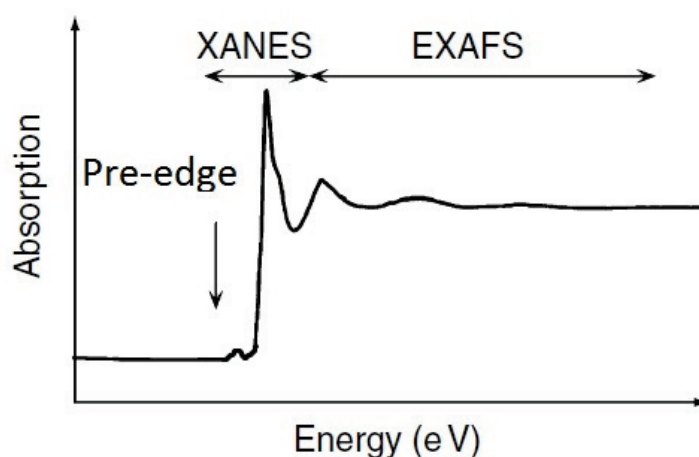


FIGURE 1.11 – Schéma représentant un spectre d'absorption des R-X avec les trois zones : le près seuil (pre-edge), la zone XANES, la zone EXAFS (<http://chemwiki.ucdavis.edu/PhysicalChemistry/Spectroscopy/X-raySpectroscopy/XANES>)

Dans l'approche diffusion multiple [35], le photoélectron émis au-dessus du niveau de Fermi est caractérisé par une faible énergie donc une grande longueur d'onde. Par conséquent le libre parcours moyen du photo-électron est important et celui-ci est alors diffusé par les premiers voisins de l'atome absorbant.

Dans l'approche structure en bandes, on considère les transitions entre les niveaux de cœur et les premiers états inoccupés (libres ou liés) de l'atome au-dessus du niveau de Fermi [36]. Cette approche fait appel à des calculs de mécanique quantique. Les règles de sélection dipolaire s'appliquent (par exemple $\Delta l = \pm 1$). Le signal XANES est particulièrement sensible à la coordination ou à l'état d'oxydation des atomes qui influencent la symétrie des orbitales et donc les différentes transitions possibles. L'analyse des spectres XANES peut se faire de manière qualitative et semi-quantitative grâce à des simulations ou encore grâce à la comparaison des spectres obtenus à ceux de standards utilisés comme références.

- La zone d'EXAFS : de 100 eV à 1000 eV après le seuil. Le photoélectron émis au-dessus du niveau de Fermi est caractérisé par une plus grande énergie donc une plus petite longueur d'onde. Par conséquent le libre parcours moyen du photo-électron est plus faible qu'en XANES. La diffusion est alors limitée aux premiers voisins, la diffusion est dite simple. Les interférences entre les différents photoélectrons diffusés donnent naissance à des oscillations observables sur le spectre EXAFS. Celui-ci donne plutôt des informations sur les distances inter-atomiques.

Seul le signal XANES a été mesuré et analysé lors de ce travail. Celui-ci a été mesuré au seuil K de l'oxygène, du sodium, de l'aluminium. Ainsi qu'au seuil L (seuils L_2 et L_3) du silicium et de l'aluminium. Le tableau suivant 1.2 résume les différents seuils d'absorption qui ont été étudiés pour les éléments suivants : l'oxygène, le sodium, l'aluminium et le silicium [37] :

Élément	Seuil K (eV)	Seuil L_2 et L_3 (eV)
Oxygène	540	X
Sodium	1071	30,7 et 30,8
Aluminium	1560	72,9 et 72,6
Silicium	1840	99,8 et 99,4

TABLE 1.2 – Récapitulatif des valeurs des différents seuils étudiés [37].

1.4.2.2 Dispositifs expérimentaux

Le schéma 1.12 représente les différents éléments d'un synchrotron : des électrons sont successivement accélérés dans un accélérateur linéaire puis dans le booster (accélérateur circulaire), avant d'être injectés dans un grand anneau appelé anneau de stockage. Le rayonnement, émis par les électrons à chacun de leurs virages, est guidé vers les lignes de lumière installées tout autour de l'anneau de stockage. Chaque ligne de lumière est un laboratoire d'une vingtaine de mètres de long, instrumenté pour analyser des échantillons.

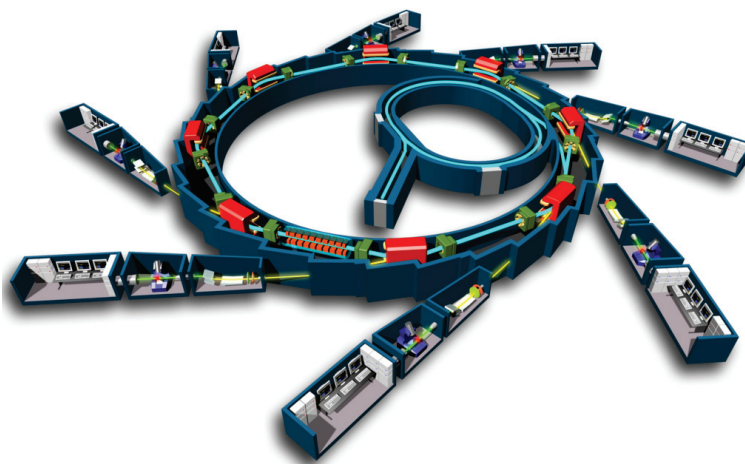


FIGURE 1.12 – Schéma de principe d'un synchrotron avec l'accélérateur linéaire, le booster (accélérateur circulaire) et l'anneau de stockage, d'où part les différentes lignes de lumière (Copyright © EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil)

Toutes les expériences de XANES ont été réalisées à la Canadian Light Source (CLS) à Saskatoon (Canada) avec l'aide du Pr. G. Henderson. Les deux lignes utilisées ont été les suivantes : la ligne SGM et la ligne VLS-PGM. La principale différence entre les deux lignes est la gamme d'énergie accessible :

- La ligne SGM (pour High resolution Spherical Grating Monochromator). La gamme d'énergie accessible est comprise entre 250 et 2000 eV (pour cela la ligne possède trois différents réseaux de diffraction) [38]. Cette ligne a été utilisée pour les expériences réalisées au seuil K de l'oxygène, du sodium et de l'aluminium.
- La ligne VLS-PGM (pour Variable Line Spacing-Plane Grating Monochromator). La gamme d'énergie accessible est comprise entre 5,5 et 250 eV (pour cela la ligne possède trois dif-

férents réseaux de diffraction) [39]. Cette ligne a été utilisée pour les expériences réalisées au seuil L de l'aluminium et du silicium.

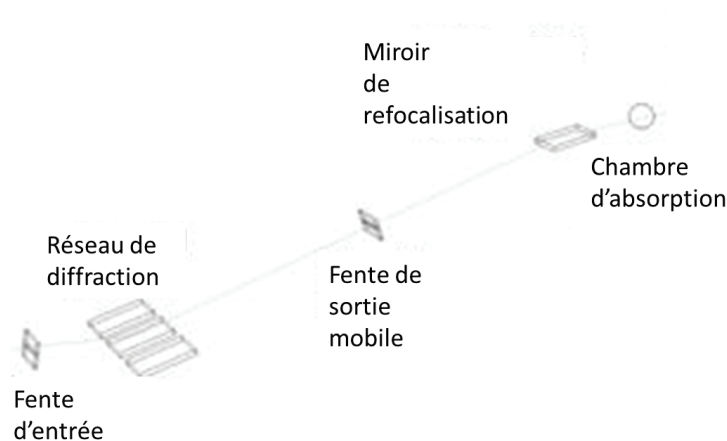


FIGURE 1.13 – Schéma représentant le trajet de la lumière dans la ligne SGM [38].

Pour les deux lignes le trajet des R-X est le suivant. Le faisceau de R-X est tout d'abord dirigé par un jeu de miroir vers la fente d'entrée puis sur le réseau de diffraction sélectionné. Une fente de sortie mobile sélectionne les différentes longueurs d'ondes du faisceau diffracté. Puis le faisceau est redirigé vers la chambre d'absorption [38, 39]. Notons que les optiques (miroirs et monochromateur) utilisées dans la gamme des R-X ne sont pas des optiques "classiques". Ce sont des cristaux ou des matériaux multi-couches. La réflexion de Bragg est utilisée pour rediriger ou focaliser la lumière (miroirs ou lentilles) ou encore pour séparer les différentes longueurs d'onde du faisceau incident (monochromateur). Les surfaces de ces matériaux peuvent être planes, toroïdales ou encore sphériques d'où les différents noms donnés aux optiques.

Les deux lignes possèdent une chambre d'absorption permettant de faire les mesures de TEY et FLY. Cette gamme de rayons X est appelée "soft X-ray" (rayon-X mous) et nécessite que les mesures d'absorption soient faites sous ultra vide ($\approx 10^{-9}$ Torr). En effet dans cette gamme énergétique l'air lui-même (par exemple avec les atomes d'oxygène) absorbe les rayons X.

En mode FLY les photons X de fluorescence sont détectés par une photodiode et l'intensité du signal de FLY est normalisée par rapport au flux de photon incident I_0 .

En mode TEY on mesure le courant nécessaire pour neutraliser la charge rémanente sur l'échantillon due à l'émission de photo-électrons ou d'électrons Auger. Pour cela les échantillons sont fixés par un scotch de carbone sur le porte-échantillon qui est lui-même métallique. Cette méthode pose problème dans le cas d'échantillons isolants (comme les verres) à cause de l'accumulation de charge en surface, elle n'a donc pas été utilisée par la suite. Les échantillons ont été polis juste avant les mesures. Le polissage a été réalisé en utilisant du papier de polissage 4000 correspondant

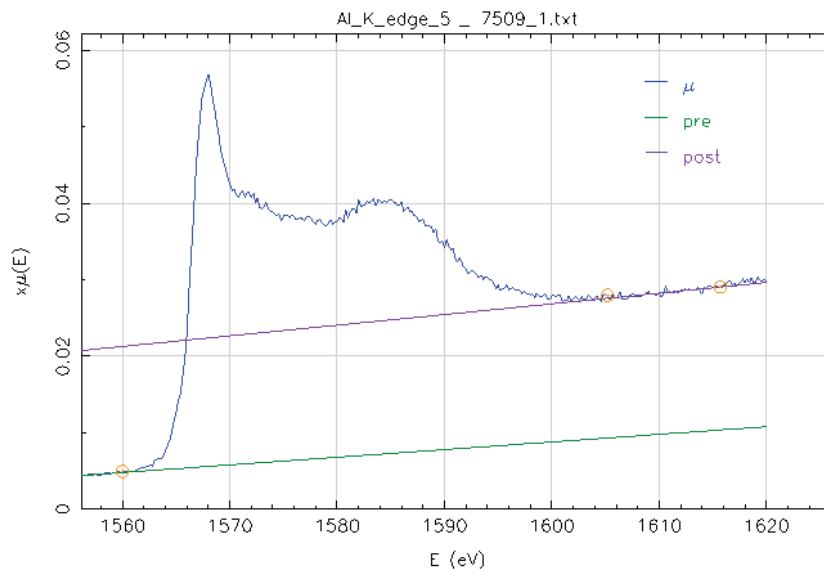


FIGURE 1.14 – Spectre de FLY/ I_0 du seuil K de l'aluminium pour l'échantillon de verre 7509. La ligne verte correspond à la ligne de base avant le seuil, la ligne violette à la ligne de base après le seuil d'absorption.

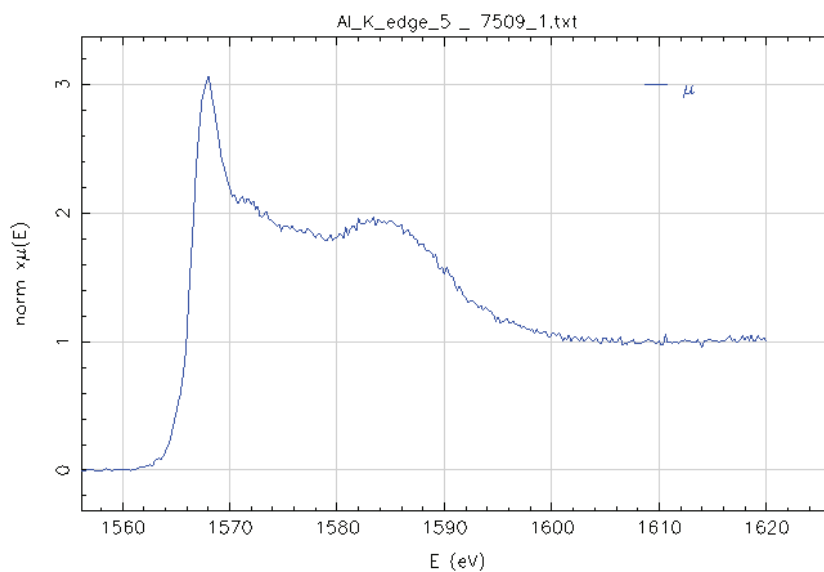


FIGURE 1.15 – Spectre de FLY/ I_0 normalisé du seuil K de l'aluminium pour l'échantillon de verre 7509.

à des grains de carbure de silicium inférieures à 5 microns. Cette solution a été envisagée, car il a été observé que les verres riches en sodium (tels que les échantillons 7500 et 7502) présentent une cristallisation de surface à cause de réactions avec des agents atmosphérique tels que H_2O ou CO_2 (avec possible formation de carbonate de sodium) [40]. De plus les épaisseurs devaient être gardées les plus fines possibles afin d'optimiser le transfert d'électrons. Les spectres XANES

que nous avons obtenu au seuil du sodium pour les échantillons polis ne semblent pas présenter de cristallisation de surface. Tous les spectres XANES présentés dans la suite correspondent aux échantillons préalablement polis sauf ceux au seuil K de l'oxygène qui ont été réalisés avant que les échantillons ne soient polis.

Tous les spectres ont été étalonnés en énergie à partir d'une référence d'albite cristalline.

Les spectres d'absorption obtenus ont été tracés et traités en utilisant le logiciel ATHENA. Ce logiciel a été développé par B. Ravel and M. Newville [41], il permet de tracer les spectres XANES, de supprimer les lignes de base avant et après le seuil, de normaliser le spectre ou encore de corriger de l'auto-absorption. La figure 1.14 représente le spectre de FLY/ I_0 brut au seuil K de l'aluminium de l'échantillon 7509 à pression ambiante sur lequel ont été tracées les lignes de bases pré et post-seuil à l'aide du logiciel ATHENA. La figure 1.15 correspond au même spectre normalisé après correction de l'auto-absorption. La normalisation consiste à ce que l'absorption post-seuil soit égale à 1. Tous les spectres au seuil présentés par la suite seront normalisés et l'auto-absorption aura été corrigée.

1.5 Les dispositifs de haute pression

Nous allons dans cette partie décrire deux dispositifs permettant de recréer des hautes pressions de l'ordre du GPa à la dizaine de GPa : la presse Belt et la cellule à enclumes de diamant. Ces dispositifs sont importants car ils permettent de recréer en laboratoire des conditions extrêmes comme celles qui peuvent avoir lieu à l'intérieur de la terre ou encore pour modéliser les contraintes auxquelles sont soumis les matériaux. Nous allons tout d'abord présenter les deux dispositifs. Puis ceux-ci seront comparés afin de savoir quel type de dispositif il sera plus judicieux d'utiliser suivant le type de mesures à effectuer.

1.5.1 La cellule à enclumes de diamants

1.5.1.1 Description et principe

La cellule à enclumes de diamants (ou CED) est un dispositif permettant d'atteindre des hautes pressions typiquement de l'ordre de quelques dizaines de GPa (1GPa=10000 Bar) de manière quasi-hydrostatique. Son intérêt vient du fait qu'elle permet d'étudier les matériaux *in situ*. Elle est particulièrement utilisée en Géologie pour recréer les conditions de hautes pressions régnant au sein de la terre. La cellule est constituée de deux diamants identiques (de type IA, 4mm, 0,5mm, 1,8mm) . Les diamants sont taillés de manière à maximiser le rapport de surface entre les deux faces : la table et le culet. Un gaz extérieur impose une forte pression aux diamants via une membrane métallique déformable. Un joint en inox de $200\mu m$ d'épaisseur est placé entre les deux diamants. Le centre du joint est indenté à l'aide de la cellule à enclumes de diamants en appliquant une pression de façon à obtenir une épaisseur d'environ $50\mu m$. L'indentation du joint permet d'augmenter sa résistance à la déformation (principe de l'écrouissage). La zone indentée est ensuite percée par électroérosion. Le trou définit alors le volume expérimental dont le diamètre est de $200\mu m$ et l'épaisseur d'environ $50\mu m$, c'est ce volume qui sera soumis à des pressions de l'ordre de la dizaine de GPa.

1.5.1.2 Le volume expérimental

Celui-ci est défini par le trou percé dans le joint. Le chargement de la cellule consiste à placer dans ce trou :

- L'échantillon. Ici il s'agit des différents verres étudiés, la taille typique de l'échantillon est de $50 \times 50 \times 20 \mu m^3$.
- Des billes de rubis. En effet le rubis ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$) permet d'évaluer la pression au sein de la cellule à partir de son spectre de luminescence. Le spectre de luminescence du Cr^{3+} présente deux raies très intenses R1 et R2 (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) dont la longueur d'onde d'émission se déplace avec la pression. Il existe une relation empirique reliant la longueur d'onde d'émission (en nm) à la pression p (en GPa) [43] :

$$p = 380,8 * ((\frac{\lambda}{\lambda_0})^5 - 1) \tag{1.28}$$

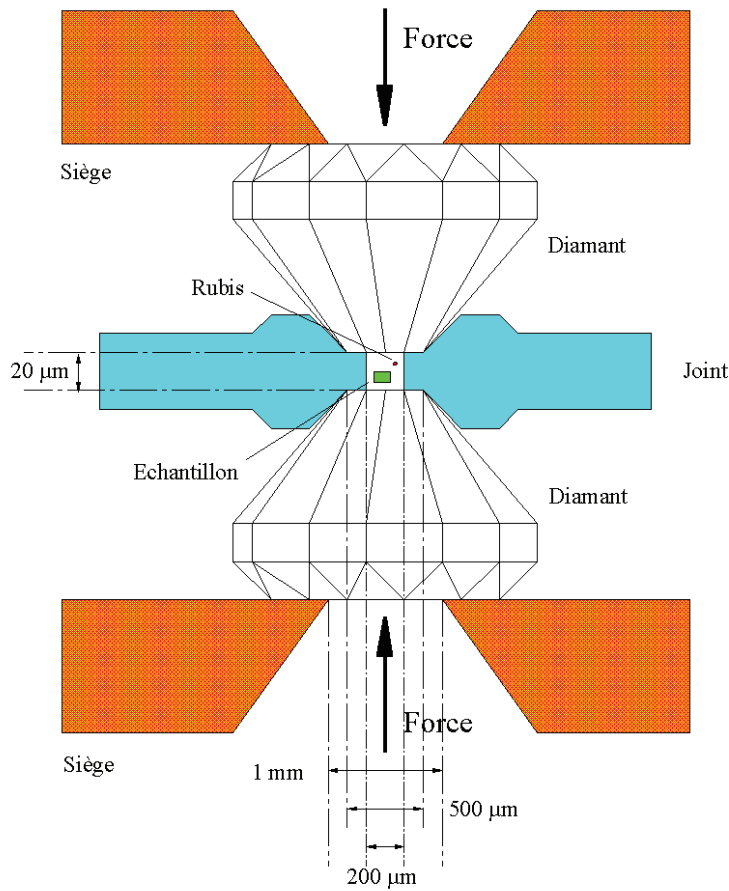


FIGURE 1.16 – Représentation schématique de la cellule à enclumes de diamants [42]

Où λ_0 est la longueur d'onde d'émission de R1 à pression atmosphérique et λ sa longueur d'onde d'émission à la pression P , mesurée sous pression. La relation 1.28 permet de déterminer précisément la pression à l'intérieur du volume expérimental en suivant le déplacement de la raie R1 de luminescence du rubis excité par un laser de plus petite longueur d'onde (ici 532nm).

- D'un milieu transmetteur de pression. L'échantillon et les rubis baignent dans de l'argon ou du méthanol, ceux-ci étant utilisés comme milieux transmetteurs de pression afin d'obtenir un milieu le plus hydrostatique possible aux pressions étudiées.

Le méthanol est quasi-hydrostatique pour des pressions inférieures à 9GPa [43]. L'argon est quant à lui quasi hydrostatique pour des pressions allant jusqu'à 19GPa [44], ce qui le rend plus hydrostatique que les mélanges méthanol/éthanol/eau(16/3/1) et méthanol/éthanol(4/1) couramment utilisés et qui sont hydrostatiques uniquement jusqu'à 9-10GPa (voir la figure 1.18 obtenue par S. Klotz [44] grâce à des mesures de pressions obtenues par fluorescence des rubis). Afin de tester l'influence du milieu transmetteur de pression, nous avons suivi l'évolution de la fréquence Brillouin lors d'un cycle de compression/décompression jusqu'à 16GPa pour un échantillon de verre d'alumino sodo silicate

(de formule $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,06}(\text{Na}_2\text{O})_{0,19}(\text{SiO}_2)_{0,75}$)

en utilisant deux milieux transmetteurs de pression différent : l'argon lors d'un premier charge-

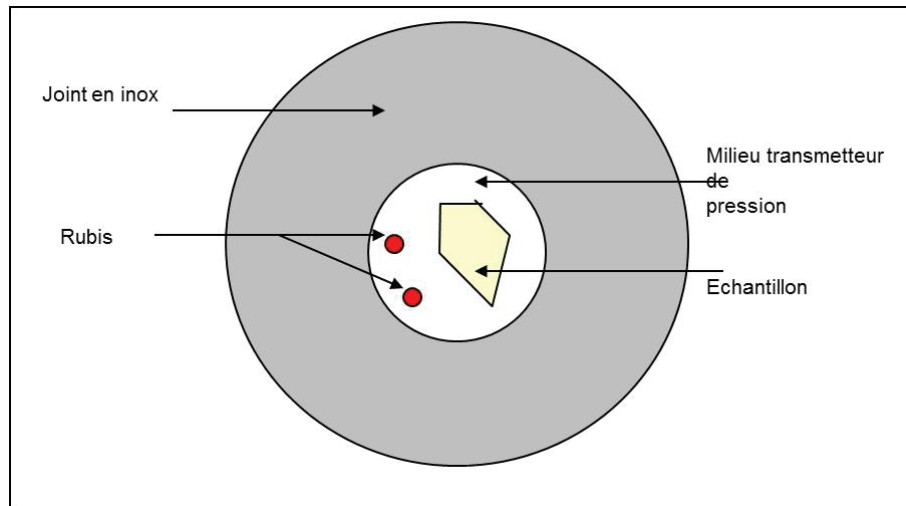


FIGURE 1.17 – Représentation schématique du volume expérimental.

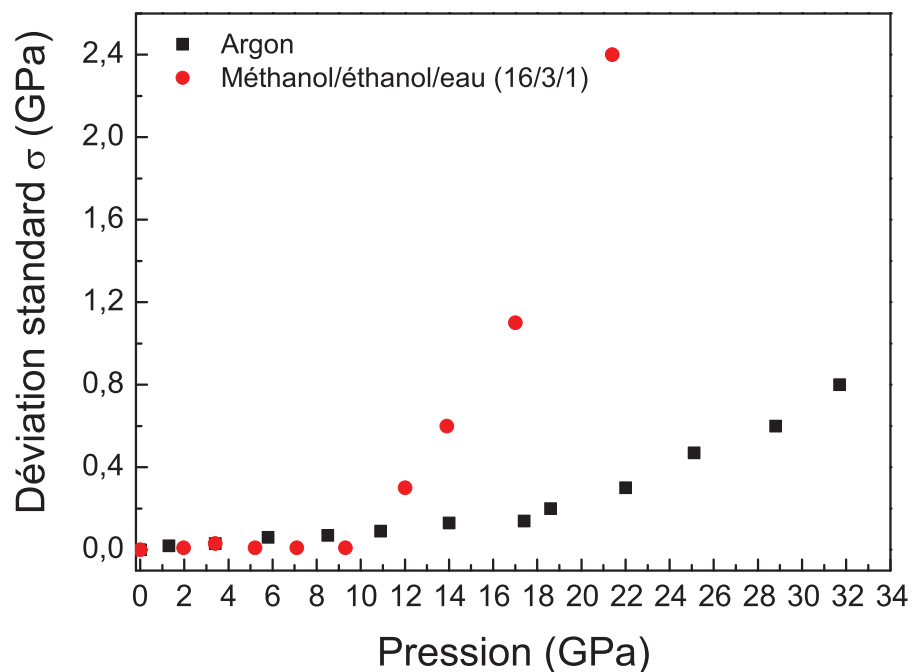


FIGURE 1.18 – Déviation standard en GPa mesurée pour l'argon et le mélange méthanol/éthanol/eau(16/3/1) [44].

ment et le mélange méthanol/éthanol/eau(16/3/1) lors d'un second chargement (figure 1.19) Sur la figure 1.19, on observe que le comportement Brillouin du verre est similaire, aux incertitudes expérimentales près, pour des pressions inférieures à 8-9GPa. Pour des pressions supérieures à 8-9GPa, la fréquence Brillouin du verre augmente plus vite pour l'échantillon baignant dans le mélange méthanol/éthanol/eau, ce qui traduit la non-hydrostaticité de ce milieu à de telles pressions.

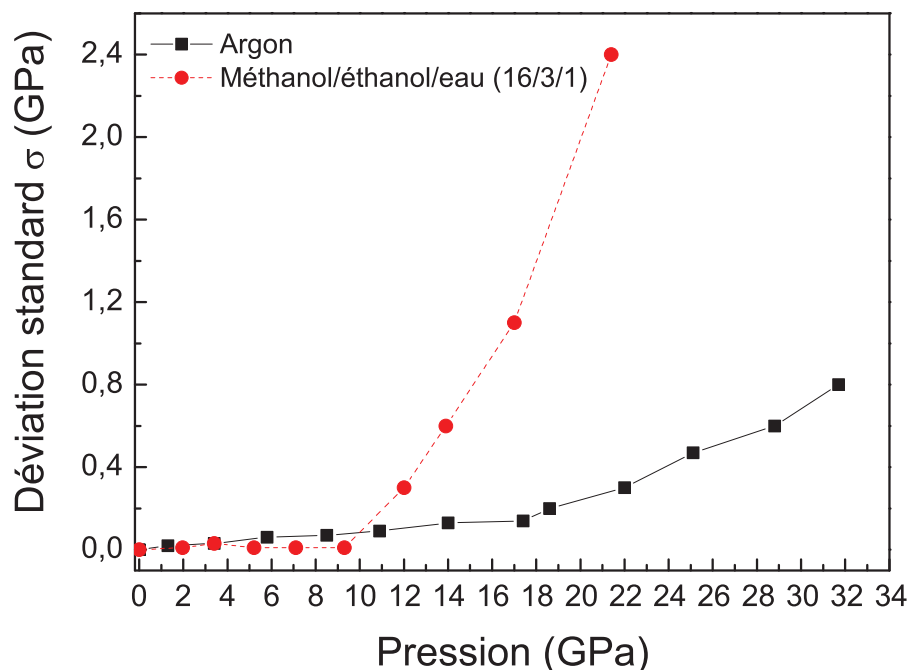


FIGURE 1.19 – Évolution de la fréquence Brillouin d'un verre d'alumino silicate pour une compression jusqu'à 16 GPa pour deux milieux transmetteurs de pression différents : l'argon et le mélange méthanol/éthanol/eau(16/3/1).

1.5.2 La presse Belt

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1.20. Cette fois l'échantillon consiste en un cylindre de 5,7 mm de haut et de 3,95 mm de diamètre. Cet échantillon est placé dans une série de différentes capsules. Tout d'abord il est placé dans une capsule de platine afin d'éviter les interactions chimiques avec l'environnement extérieur. Puis dans une capsule de nitrure de bore qui permet d'isoler électriquement la capsule de platine. La capsule est ensuite placée dans un cylindre de graphite. On entoure ensuite le cylindre d'un autre cylindre de pyrophyllite. Ce dernier agit comme un milieu transmetteur de pression en transmettant latéralement une partie de la contrainte. La presse Belt est cependant beaucoup moins hydrostatique par rapport à la cellule à enclumes de diamants. On place deux plots en acier de part et d'autre du cylindre. Ces plots conducteurs sont mis en contact avec le cylindre de graphite. L'application d'une tension aux plots permet de faire passer un courant électrique qui chauffe par effet joule le four de graphite. Le contrôle de la température se fait par la mesure de la puissance dissipée dans le four de graphite. Un étalonnage a été réalisé pour déterminer la température précisément. Les températures appliquées ici sont de l'ordre de plusieurs centaines jusqu'au millier de degrés. Le cylindre de pyrophyllite bouché est ensuite placé dans une ceinture métallique. La contrainte est finalement appliquée verticalement par le biais d'un compartiment rempli d'huile dont la pression est contrôlée. La pression maximale à laquelle on peut soumettre l'échantillon est de 5 GPa.

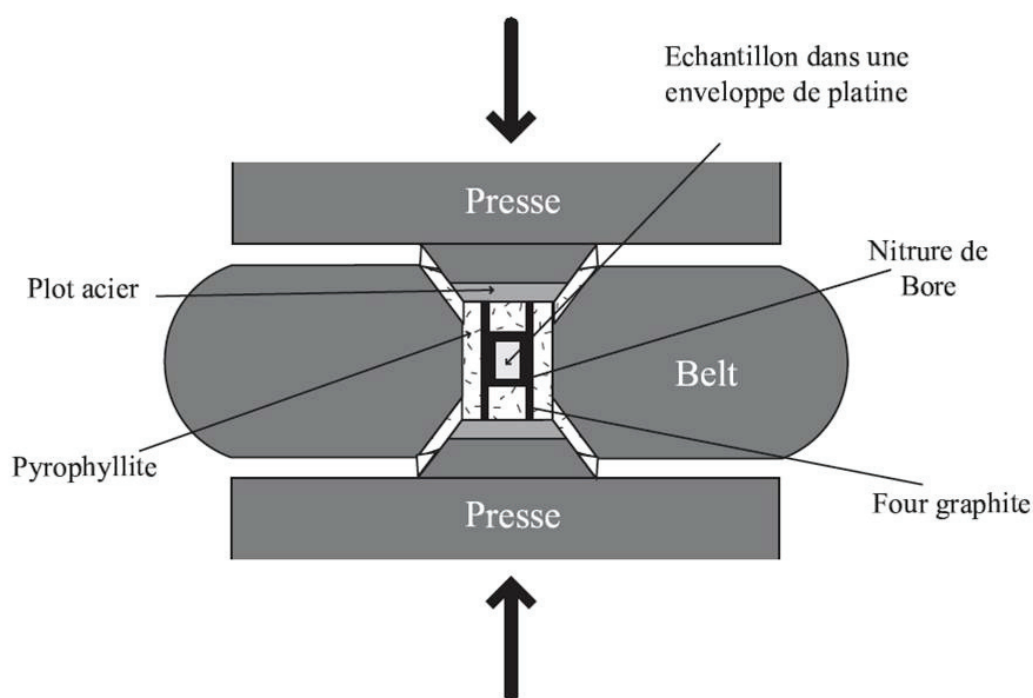


FIGURE 1.20 – Représentation schématique de la presse Belt [45].

1.5.3 Comparaison des deux dispositifs utilisés

En cellule à enclumes de diamants les pressions maximales atteintes sont plus hautes (de l'ordre de la dizaine de GPa) et l'échantillon est soumis à des pressions quasi-hydrostatiques. On peut étudier les effets *in situ* de la pression sur l'échantillon par exemple par spectroscopie Raman ou Brillouin. Par contre l'échantillon est microscopique ce qui empêche de faire certaines mesures comme des mesures de RMN ou de densités. En presse Belt la pression maximale applicable est plus basse (5GPa) et beaucoup moins hydrostatique. Pour densifier de manière permanente à plus faible pression il est alors nécessaire de chauffer à plusieurs centaines de degrés pendant l'application de la pression afin d'augmenter la viscosité de l'échantillon et ainsi d'obtenir des modifications structurales à plus basse pression. L'intérêt de la presse Belt est qu'elle permet de récupérer un échantillon macroscopique densifié de manière permanente sur lequel il est alors possible de réaliser des mesures de RMN, de XANES ou encore de densités. Les principales différences entre les deux types de dispositifs hautes pressions utilisés lors de ce travail sont résumées dans le tableau suivant 1.3 :

	Cellule à enclumes de diamants	Presse Belt
Types de mesures réalisables	Mesures <i>in situ</i> : Brillouin, Raman	Mesures <i>ex situ</i> : Densités, RMN, XANES
Milieu transmetteur de pression	Méthanol ou Argon	Pyrophyllite
Pression	$\approx 25\text{GPa}$	$\approx 5\text{GPa}$
Température	Ambiante	Milliers de degré
Taille des échantillons	Microscopique $\approx 50 \times 50 \times 20\mu\text{m}^3$	Macroscopique $\approx 75\text{mm}^3$
Hydrostaticité	Quasi-hydrostatique jusqu'à 20GPa	Contrainte de cisaillement, peu hydrostatique

TABLE 1.3 – Comparatif des deux dispositifs utilisés lors des expériences de hautes pressions : la cellule à enclumes de diamants et la presse Belt.

1.6 Conclusion

Dans cette partie nous avons tout d'abord détaillé les différents types de spectroscopie utilisées pour l'analyse des verres étudiés. Il s'agit de deux techniques de spectroscopies vibrationnelles : la spectroscopie Brillouin sondant les propriétés élastiques des verres (c'est à dire un ordre à plus grande distance) et la spectroscopie Raman sondant les matériaux à l'échelle moléculaire. Deux autres techniques complémentaires sondant l'ordre à courte distance autour d'un élément particulier ont été présentées la RMN et la spectroscopie XANES (basée sur l'absorption des rayons-X). Puis nous avons aussi présenté les deux dispositifs qui ont permis de soumettre nos échantillons à des hautes pressions : la cellule à enclumes de diamants et la presse Belt. La cellule à enclumes de diamant permet de faire des mesures *in situ* sur des échantillons microscopiques alors que la presse Belt permet de densifier de manière permanente des échantillons de tailles macroscopiques. Dans le chapitre suivant nous allons décrire les différentes structures des verres étudiées lors de ce travail ainsi que les spectres de ces verres à pression atmosphérique obtenus grâce aux différentes techniques spectroscopiques.

Description des échantillons étudiés

Après avoir expliqué les différentes méthodes d'analyses, nous allons ici décrire les différents échantillons étudiés lors de ce travail : il s'agit de verre de silice, verre de GeO_2 et enfin verres aluminosodésilicatés. Le but de ce chapitre sera de donner du verre une présentation du point de vue physicochimique : caractérisation et structure d'un verre suivant les différentes compositions chimiques. Pour les différentes techniques de spectroscopies présentées dans le premier chapitre (diffusion Brillouin et Raman, RMN et XANES), nous allons décrire et analyser les spectres obtenus à pression atmosphérique. Il est important de décrire les différentes structures des échantillons afin de, par la suite, pouvoir mieux comprendre les différents comportements induits par les contraintes physiques (par exemple la pression) sur ces mêmes verres. En effet comme spécifié dans l'introduction on s'attend à ce que les comportements soient différents suivant la structure du verre étudié.

2.1 Généralités et définition des verres

Pour commencer citons la définition du verre donnée Jerzy Zarzycki : « un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [46]. Comment peut on expliciter et approfondir cette définition ?

Le verre est un solide non cristallin, c'est à dire qu'il ne possède pas d'ordre structural à grande distance. Pour être sous forme vitreuse un matériau doit éviter la cristallisation qui est thermodynamiquement favorisée. La cristallisation est un changement de phase se faisant à une température donnée pour une pression connue. On définit ainsi la température de solidification correspondant à la température de passage de l'état liquide à l'état cristallin. Cette transition est une transition de phase du premier ordre caractérisée par exemple par une discontinuité du volume spécifique. Dans le cas particulier où l'on refroidit un liquide brutalement, certains matériaux ne cristallisent pas à la température de solidification T_s . On a alors un liquide surfondu (métastable) jusqu'à la température T_g (température de transition vitreuse) inférieure à T_s où le liquide se "fige" pour former un verre. Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide. Ce phénomène est appelé transition vitreuse.

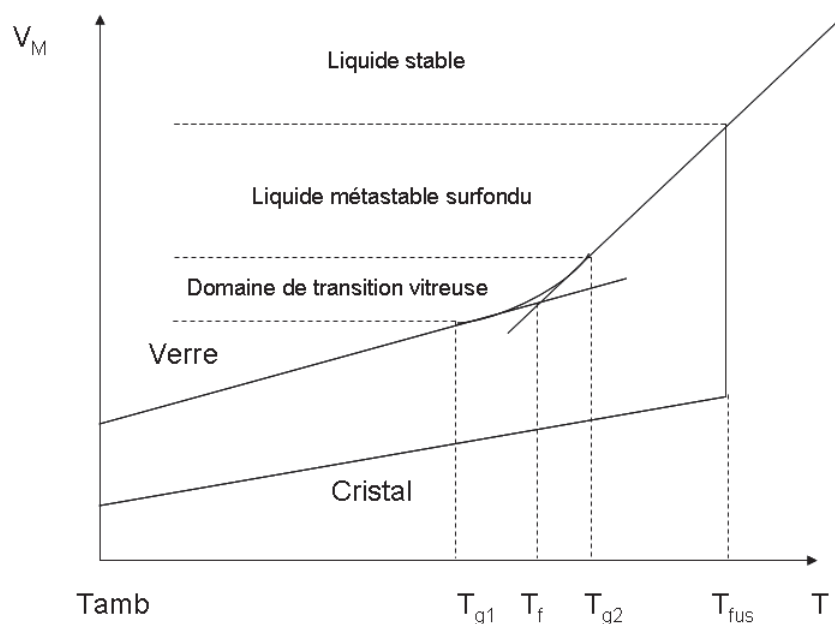


FIGURE 2.1 – Variation du volume spécifique pour un liquide, un cristal et un verre en fonction de la température.

On définit le passage de liquide surfondu au verre lorsque la viscosité du liquide surfondu, qui ne cesse d'augmenter au cours du refroidissement, atteint une valeur critique de l'ordre de 10^{13} poises. Le système est alors cinétiquement bloqué et se fige. Le transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement (vitesse de trempe) et la transition vitreuse se fait donc sur un intervalle de température compris entre T_{g1} et T_{g2} .

Lors de la transition vitreuse, le volume molaire spécifique subit une rupture de pente (visualisée par le coude dans la courbe $V(T)$ sur la figure 2.1) et la chaleur spécifique une brutale diminu-

tion. La température de figeage dépendant de la vitesse de refroidissement, la structure interne du verre va également en dépendre, et donc ses propriétés (densité, indice de réfraction, viscosité, conductivité. . .). Ainsi, pour définir l'état du verre (système hors-équilibre), les variables thermodynamiques usuelles P et T ne sont plus suffisantes, d'où la nécessité d'introduire un paramètre d'ordre, la température fictive notée T_f . Elle est définie comme la dernière température dans le sens du refroidissement à laquelle le liquide a atteint un état d'équilibre métastable avant d'être figé. La température fictive permet de caractériser la structure et le désordre du verre [46]. Les verres étudiés dans le cadre de cette thèse ont tous été obtenus artificiellement par figeage d'un liquide surfondu.

Il existe différentes natures chimiques de matériaux vitrifiables :

- Les verres inorganiques d'oxydes qui représentent la majorité de la production industrielle de verre (oxydes de Si, B, P, Al, Ge...)
- Les verres d'halogénure (fluorure ou chlorure) présentant l'intérêt d'être plus transparents dans l'ultra violet ou l'infra rouge que les verres à base de silicium.
- Les verres de chalcogénures présentant l'intérêt d'être transparents dans le domaine infra-rouge
- Les verres métalliques (ces métaux amorphes présentent des propriétés extrêmement intéressantes : résistance à la corrosion et à l'abrasion, ferromagnétisme exceptionnellement doux...)

La plupart des verres d'usage courant sont composés de dioxyde de silicium (silicates). Ces verres présentent en plus l'intérêt d'avoir une composition proche de celle que l'on peut trouver à l'intérieur de la terre et sont donc intéressants du point de vue géologique. Un analogue des verres de dioxyde de silicium sont ceux formés à base de dioxyde de Germanium. Les verres présentés au sein de ce travail sont tous des verres d'oxydes. Nous allons maintenant décrire en détail la structure de l'archétype des verres la silice.

2.2 Le verre de silice

Bien que n'étant pas cristallin et ne présentant donc par définition pas d'ordre à grande distance le verre possède cependant une certaine "structure" à l'échelle des quelques premiers voisins. Pour cela il existe deux échelles d'ordre dans les verres [47] : l'ordre à courte distance (1 à 5 Å) et l'ordre à moyenne distance (5 à 20 Å).

2.2.1 Ordre à courte distance

Le verre de silice présente comme unité élémentaire des tétraèdres SiO_4 2.2.

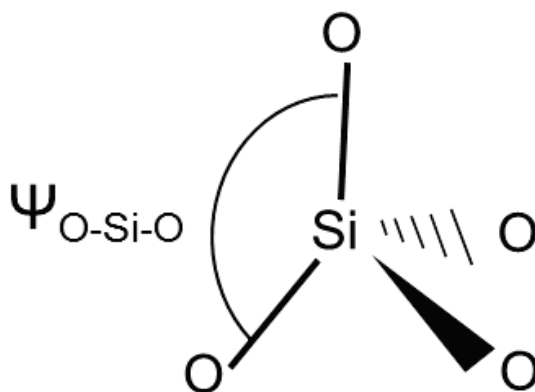


FIGURE 2.2 – Représentation de l'unité élémentaire de la silice : le tétraèdre de SiO_4

Ces tétraèdres sont définis par la longueur $l_{\text{Si-O}}$ et l'angle de liaison $\psi_{\text{O-Si-O}}$. Il s'agit d'un tétraèdre régulier (angle $\psi_{\text{O-Si-O}}=109,5^\circ$) et la distance $l_{\text{Si-O}} = 1,62\text{\AA}$ montre l'invariance de cette unité de base dans le verre et les cristaux tétra-coordonnés comme le quartz, la cristobalite, la trydimite... [48]. C'est uniquement à plus grande échelle que l'on peut voir apparaître les différences entre les verres et les cristaux de SiO_2 .

2.2.2 Ordre à moyenne distance

Dans la silice pure tous les tétraèdres sont reliés par leur sommet ("corner sharing"), chaque oxygène est relié à deux tétraèdres voisins. On dit alors que l'atome de silicium tétra-coordonné est formateur de réseau car il constitue l'unité élémentaire du verre de silice. Le réseau est alors entièrement polymérisé dans le cas de la silice pure. L'ordre à moyenne distance décrit les connexions entre ces tétraèdres. On peut caractériser cette connexion grâce à deux paramètres : l'angle intertétraèdre θ et l'angle diédral ϕ 2.3. Dans les cristaux de SiO_2 l'angle intertétraèdre $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ possède une valeur discrète, alors que dans le verre de silice cet angle présente une distribution. En effet, θ varie entre 120° et 180° avec une valeur la plus probable de 150° [49]. L'angle diédral $\phi_{\text{Si-Si-Si}}$ caractérise quant à lui l'orientation entre tétraèdres voisins.

Au delà des premiers voisins, il existe un ordre à moyenne distance plus lointain. En effet, les tétraèdres joints entre eux forment des cycles ou des anneaux de 3 à 10 tétraèdres. La distribution de ces anneaux n'est pas accessible expérimentalement mais peut être déterminée par

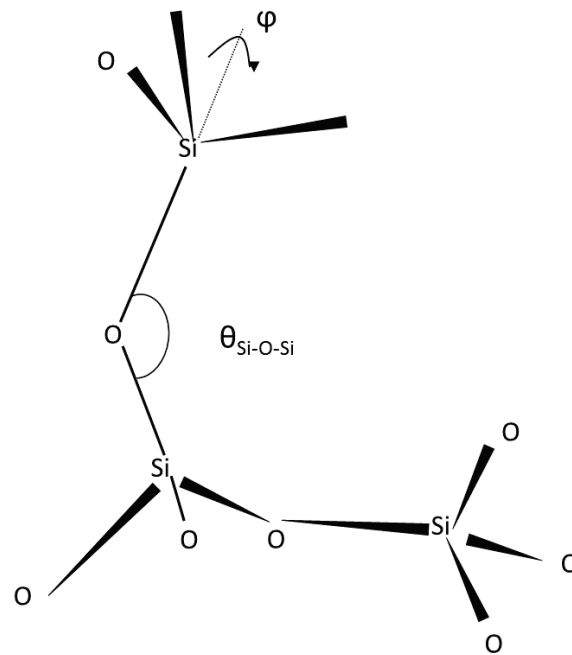


FIGURE 2.3 – Connexion entre les tétraèdres constituant la silice caractérisée entre autre par l'angle intertétraèdre $\theta_{Si-O-Si}$

des simulations numériques [?, 50]. Les résultats obtenus dans ces simulations sont à peu près équivalents, et montrent que la distribution des anneaux dans le verre de silice est large, et suit approximativement une gaussienne présentant un maximum pour les cycles à six tétraèdres. La Figure 2.4 est celle obtenue par Jin et al. [50]

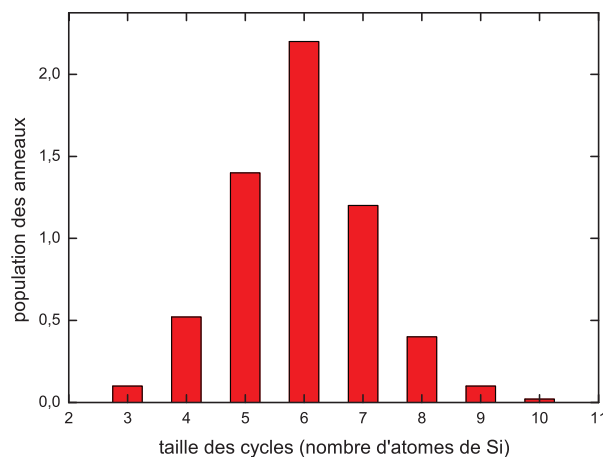


FIGURE 2.4 – Distribution de la taille des cycles dans la silice pure [50]

Les cycles à 3 et 4 tétraèdres sont les seuls présentant une signature vibrationnelle bien spécifique en spectroscopie Raman [51, 52] mais ne sont pas majoritaires dans la silice à pression ambiante où les cycles à six tétraèdres d'après les simulations sont les cycles majoritaires. Pour ce qui est des polymorphes cristallins de SiO_2 la distribution des tailles des anneaux est beaucoup plus discrète : par exemple, des anneaux à 6 sont uniquement présents dans la cristobalite, et

des anneaux à 4 tétraèdres dans le polymorphe haute pression qu'est la coésite (se reporter à l'annexe A pour la description des polymorphes de SiO_2).

Une des visions les plus anciennes de la structure des verres au-delà des premiers voisins est celle proposée par Zachariasen en 1932 [53], ce modèle est représenté sur la figure 2.5 et consiste dans le cas de la silice pure en une répartition aléatoire et continue de ces anneaux. La répartition des anneaux régit l'ordre à plus grande distance que l'on peut trouver dans les verres. Ce modèle du désordre aléatoire est mis à mal par certaines inhomogénéités présentes dans les verres comme des fluctuations de densités. Plusieurs autres modèles existent comme la notion de "désordre in-homogène" à l'échelle nanométrique qui peuvent expliquer l'anomalie de C_p observée dans les verres [54–58]. Cette anomalie peut être observée à basse fréquence par un excès de densité d'état vibrationnelle appelé pic de Boson. Un des modèles développé par E. Duval [54, 55] consiste à expliquer ces fluctuations par des inhomogénéités élastiques de taille nanométrique existants au sein des verres.

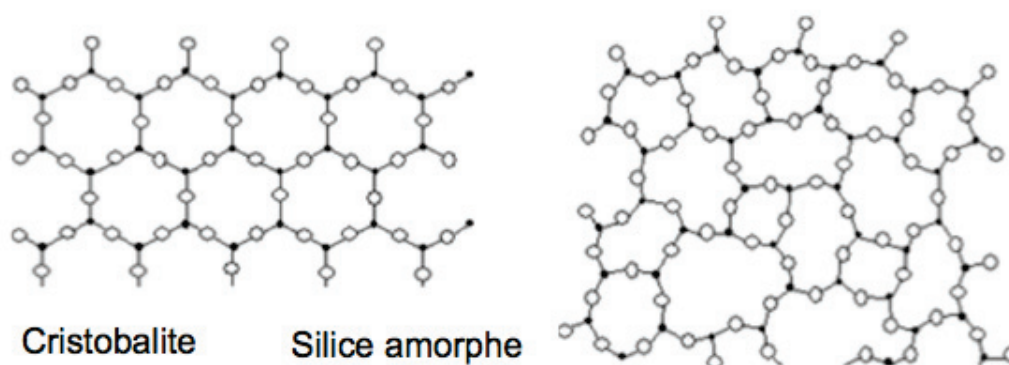


FIGURE 2.5 – Structure de la cristobalite (polymorphe cristallin de SiO_2) à gauche et représentation schématique des cycles dans le verre de silice (modèle de Zachariasen [53]) à droite.

2.2.3 Spectres à pression atmosphérique de la silice :

Nous allons décrire et analyser les spectres Brillouin et Raman de la silice obtenus à pression atmosphérique. Le but de cette sous-partie étant de poser une description et une interprétation des spectres afin de par la suite pouvoir donner une interprétation structurale de l'évolution de ces spectres avec la pression.

2.2.3.1 Spectre Brillouin à pression atmosphérique

En sondant les modes de vibrations acoustiques, la spectroscopie Brillouin permet de caractériser les propriétés élastiques des verres étudiés.

Le spectre Brillouin de la figure 2.6 est un spectre mesuré avec le Tandem Fabry Perot pour un échantillon de silice pure (de Saint-Gobain T3500, Quartz $\text{SiO}_2 > 99.96\%$), microscopique ($\approx 50\mu\text{m}^3$) en rétrodiffusion à 532nm. Les deux pics Brillouin Stokes et anti-Stokes encadrent symétriquement la raie de la diffusion élastique Rayleigh.

Les pics Stokes et anti-Stokes peuvent être ajustés par des fonctions lorentziennes. A pression

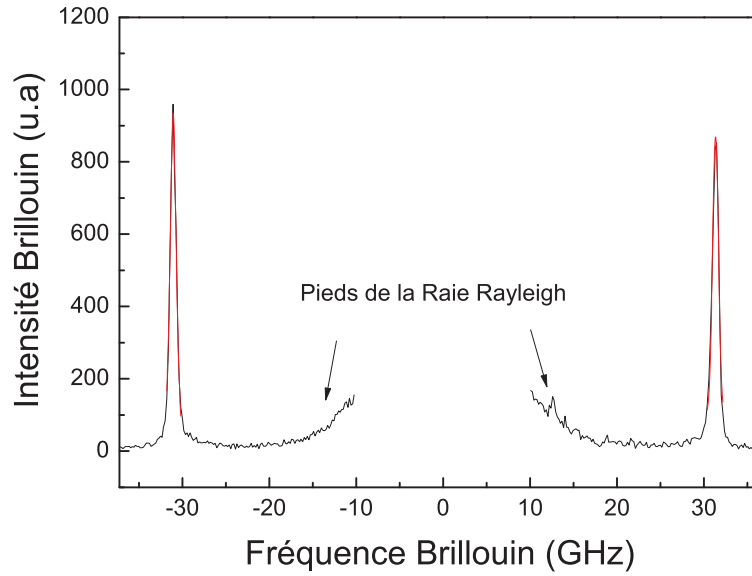


FIGURE 2.6 – Spectre Brillouin du verre silice à pression atmosphérique. Les pics Stokes et anti-Stokes ont été ajustés par une lorentzienne (en rouge).

atmosphérique la valeur trouvée de la fréquence Brillouin pour la silice pure est de 32,8GHz environ. Cette fréquence est reliée à la vitesse longitudinal du son (V_l) dans la silice par la relation suivante :

$$\nu_b = \frac{2nV_l}{\lambda_0} \quad (2.1)$$

Dans l'équation 2.1 n est l'indice optique du matériau (ici $n=1,46$ à pression atmosphérique) et λ_0 est la longueur d'onde du laser ($\lambda_0=532\text{nm}$) et dans le cas de la rétro-diffusion $\theta = \pi$. La valeur obtenue de la fréquence Brillouin à partir du spectre 2.6 à pression atmosphérique est de $\nu_b=32,8\text{GHz}\pm 0,5$, ce qui donne une vitesse du son dans la silice pure à pression atmosphérique de $V_l=5976\pm 50\text{m.s}^{-1}$, ce résultats est en accord avec la valeur donnée dans la littérature de 5950m.s^{-1} [59].

2.2.3.2 Spectre Raman du verre de silice et interprétations des bandes

Les spectres Raman renseignent sur les modifications de l'ordre à courte et moyenne distance. Nous allons ici présenter les interprétations données dans la littérature des différentes bandes reliées à différents modes de vibrations des liaisons.

Le spectre Raman de la silice pure (figure 3) à pression atmosphérique révèle différentes bandes. Une large, intense et asymétrique bande est présente à environ 450 cm^{-1} . Celle-ci possède un épaulement vers 490 cm^{-1} . Il y a une autre bande vers 606 cm^{-1} . Aux plus hautes fréquences, on trouve une bande centrée vers 800 cm^{-1} qui peut être déconvoluée en deux contributions. Il existe d'autres bandes à plus hauts déplacements Raman que nous ne décrivons pas ici. Nous ne détaillerons pas ici l'historique de l'attribution de ces bandes résumé par McMillan dans la référence [60], mais présenterons l'attribution communément admise aujourd'hui.

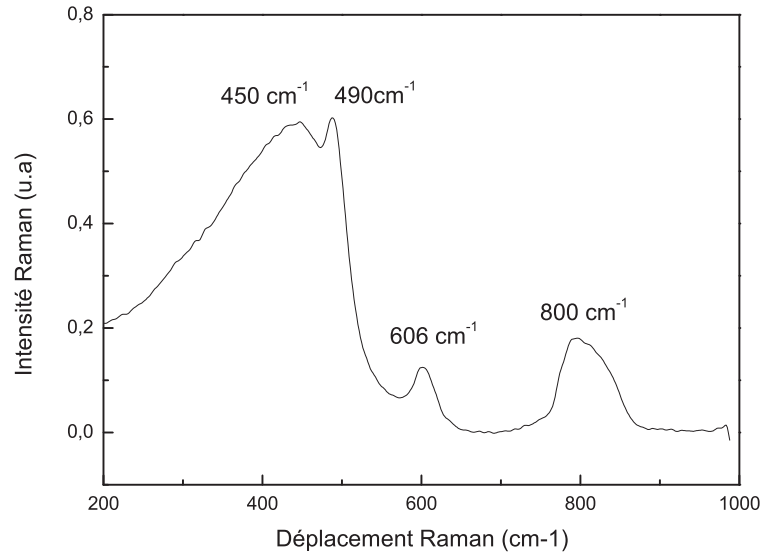


FIGURE 2.7 – Spectre Raman du verre silice à pression atmosphérique enregistré avec le spectromètre Renishaw et pour une longueur d'onde excitatrice à 532nm.

- La bande centrée à 450 cm^{-1} est appelée la bande principale (où main band en anglais) et correspond à des vibrations d'étirement symétriques de la liaison Si-O-Si [61]. La position de cette bande est importante car elle peut être reliée à la valeur moyenne de la distribution de l'angle inter-tétraèdres Si-O-Si ($\theta_{Si-O-Si}$) [62, 63] à travers la relation empirique de Sen et Thrope [62] (équation 4.1) qui utilise un modèle de force centrale :

$$\omega_{MB}^2 = (\alpha/m_O) * (1 + \cos(\theta_{Si-O-Si})) \quad (2.2)$$

Dans l'équation 2.2, ω_{MB} est la pulsation de la bande principale, α la constante de raideur de la liaison Si-O, m_O la masse de l'atome d'oxygène en kg et $\theta_{Si-O-Si}$ la valeur de l'angle inter-tétraèdre en degrés.

- Les bandes à 490 cm^{-1} et 606 cm^{-1} sont appelées bandes D_1 et D_2 respectivement. La dénomination D_1 et D_2 vient du terme "defect bands" attribué à ces deux bandes. Elles correspondent à des modes de respirations des anneaux à 4 et 3 tétraèdres de SiO_4 respectivement [51, 52]. On peut aussi voir ces bandes comme des vibrations d'étirement symétrique de la liaison Si-O-Si mais cette fois pour de plus petits angles correspondant à des cycles à 4 ou 3 tétraèdres respectivement.
- La bande à 800 cm^{-1} correspondrait au mode d'étirement symétrique de la liaison O-Si-O ou au mode d'étirement de la liaison Si-O [60].

2.3 Le verre de dioxyde de germanium

Le Silicium et le Germanium étant dans la même colonne du tableau périodique leurs oxydes présentent des similitudes structurales. Cependant la substitution du silicium par du germanium modifie le type de liaison entre le cation formateur de réseau et les oxygènes. L'atome de Germanium étant plus électronégatif que l'atome de silicium (2,01 contre 1,9 pour le silicium suivant l'échelle de Pauling), la liaison Ge-O est beaucoup plus ionique que la liaison Si-O. Ceci entraîne des différences dans les propriétés structurales des verres de GeO₂, la revue de Micoulaut [64] résume ces différences.

2.3.1 Ordre à courte distance

Comme pour la silice l'unité élémentaire du verre de GeO₂ est un tétraèdre régulier de formule GeO₄. Les paramètres importants caractérisant celui-ci étant l'angle intratétraèdre $\psi_{O-Ge-O} = 106^\circ$ à 113° et la longueur de liaison $l_{Ge-O} = 1.74 \text{ \AA}$ [65–67]. L'angle intratétraèdre est plus distordu que celui de la silice à cause du plus grand rayon atomique du germanium par rapport à celui du silicium [64].

2.3.2 Ordre à moyenne distance

Tout comme la silice le verre de GeO₂ forme un réseau complètement polymérisé. Comme pour la silice un paramètre important caractérisant l'ordre à moyenne distance est l'angle intertétraèdre $\theta_{Ge-O-Ge}$. θ varie entre 121° et 147° avec une valeur la plus probable de 133° [64]. La valeur moyenne de l'angle intertétraèdre est plus faible que dans SiO₂ et sa distribution est plus resserrée. Il est intéressant de noter qu'à pression atmosphérique le verre de GeO₂ présente une structure beaucoup plus ordonnée que le verre de SiO₂ comme l'atteste la largeur plus faible de la distribution de l'angle $\theta_{Ge-O-Ge}$ par rapport à celle de $\theta_{Si-O-Si}$. Tout comme dans la silice, les tétraèdres de GeO₄ sont reliés pour former une structure en anneaux, cependant la valeur de $\theta_{Ge-O-Ge}$ plus faible que dans la silice suggère une plus grande proportion de petits anneaux (en particuliers de ceux à 3 et 4 tétraèdres) [64].

2.3.3 Spectre Raman du verre de GeO₂ et interprétations des bandes :

Les spectres Raman renseignent sur les modifications de l'ordre à courte et moyenne distance. Comme pour la silice, il est primordiale de présenter le spectre Raman du verre de GeO₂ à pression atmosphérique afin de pouvoir par la suite analyser et comprendre son évolution avec la pression.

Le spectre du verre de GeO₂ (figure 2.8) présente une large bande, intense, vers 420 cm^{-1} . Cette bande possède un épaulement vers 550 cm^{-1} constitué de trois bandes très proches : une à 520 cm^{-1} et deux autres bandes à 566 et 595 cm^{-1} respectivement. Il y a aussi une bande moins intense vers 860 cm^{-1} , ainsi qu'une bande de plus basse fréquence vers 345 cm^{-1} . Comme pour le verre de SiO₂ ces bandes sont attribuées à différents modes de vibrations :

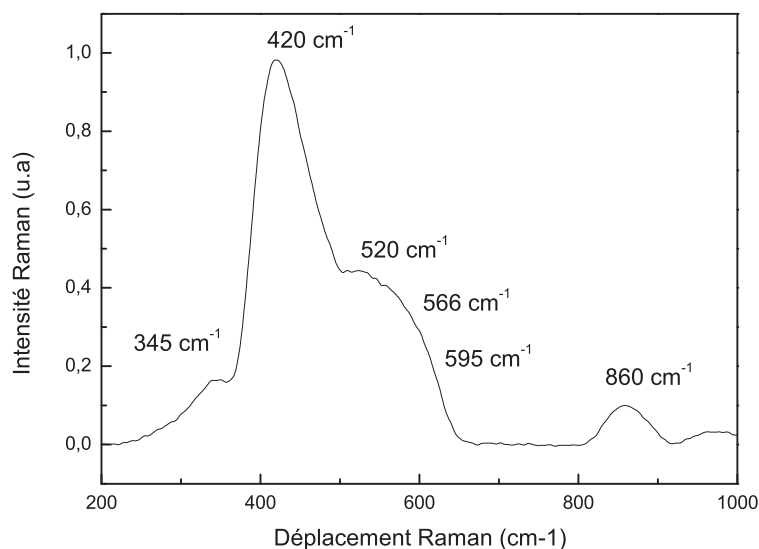


FIGURE 2.8 – Spectre Raman du verre GeO_2 à pression atmosphérique enregistré avec le spectromètre Renishaw et pour une longueur d'onde excitatrice à 532nm.

- La bande à 420 cm^{-1} correspond à la bande principale (BP). Elle correspond au mode d'étirement symétrique de la liaison Ge-O-Ge [68, 69]. Tout comme pour la silice son déplacement vers les grands nombres d'onde correspond à une diminution de l'angle inter tétraèdres $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$ et son affinement à une diminution de la distribution de ce même angle.
- La bande à 520 cm^{-1} est la « defect band » D₂. Elle correspond à un mouvement de respiration des cycles à trois tétraèdres. Les cycles comportant un nombre différent de tétraèdres, ne sont pas visibles individuellement en spectroscopie Raman mais sont englobés dans la bande principales [70, 71].
- Les bandes à 566 et 595 cm^{-1} correspondent quant à elles aux modes d'étirement de la liaison Ge-O respectivement transverses et longitudinaux [72].
- La bande à 860 cm^{-1} correspond au mode d'étirement antisymétrique de la liaison Ge-O-Ge [71].
- La bande 345 cm^{-1} n'a pas d'équivalent dans le verre de silice et son interprétation est plus difficile. Il semblerait qu'elle soit due au mouvement de Ge au sein du réseau [73].

La position de la BP atteste ici d'une valeur moyenne de l'angle Ge-O-Ge plus faible que dans la silice à pression atmosphérique (133° dans le verre de GeO_2 contre 150° dans la silice). La bande à 520 cm^{-1} est appelée « defect band » D₂. Elle correspond à un mouvement de respiration des cycles à trois tétraèdres. On peut remarquer que cette bande est plus intense que dans la silice ce qui atteste de la plus grande proportion de petits cycles dans le verre de GeO_2 à pression atmosphérique. Il est intéressant du point de vue structural de noter que le spectre Raman d'un verre de GeO_2 à pression atmosphérique ressemble à celui d'un verre de silice qui serait comprimé à une pression de 8 GPa [74].

2.4 Les verres d'alumino-sodo silicates

Pour modifier les propriétés physiques ou mécaniques des verres, par exemple pour abaisser leur température de fusion par rapport à la silice pure ou encore les rendre moins fragiles, il est courant d'ajouter au réseau vitreux de silice des additifs (oxydes modificateurs et/ou oxydes intermédiaires). Dans cette partie nous prendrons l'exemple de l'ajout au réseau composé de l'oxyde formateur de réseau SiO_2 , de Na_2O comme modificateur et d' Al_2O_3 comme oxyde intermédiaire, de tels verres sont appelés alumino-sodo-silicates. Ces compositions présentent un intérêt géologique car elles sont proches de celles de magmas granitiques qui sont un des constituants principaux de la croûte continentale. L'étude de telles compositions présente donc un intérêt géologique non négligeable. La référence [75] donne un bon résumé de la structure et des propriétés des verres d'alumino sodo silicates.

2.4.1 Les oxydes modificateurs

L'ajout d'oxydes modificateurs à base d'alcalins et d'alcalino terreux tels que CaO ou Na_2O tend à dépolymériser le réseau. En effet l'ajout de Na^+ dans le réseau silicaté va provoquer la rupture de certaines liaisons Si-O-Si . Certains oxygènes au voisinage immédiat des Na^+ portent ainsi une charge négative (Si-O^-). De tels oxygène sont appelés non pontants, ou encore non-bridging oxygen (NBO) en anglais. Une caractérisation de la dépolymérisation consiste à déterminer la concentration des différents types d'environnement des atomes de silicium, appelées espèces Q^n avec n compris entre 0 et 4, où n dénote le nombre d'oxygènes pontants à proximité immédiate d'un atome de silicium (voir schéma sur la figure 2.9).

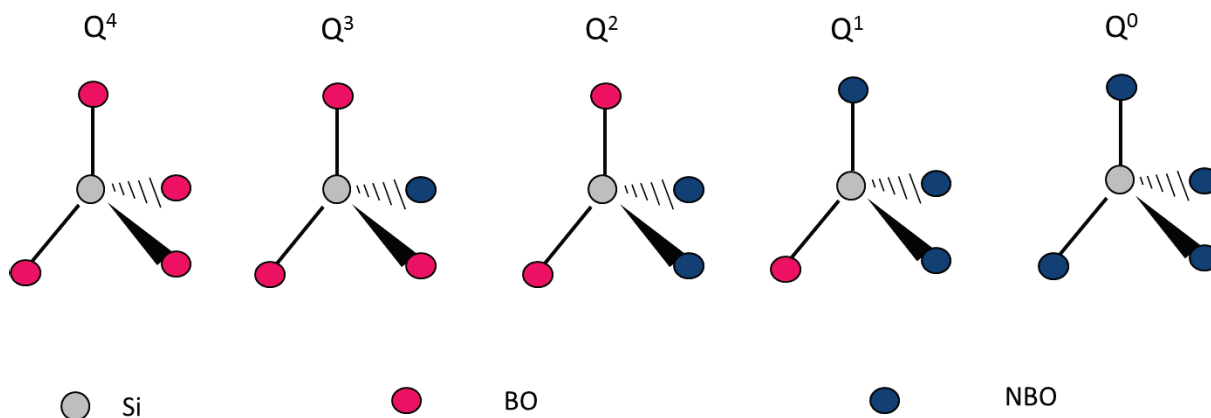


FIGURE 2.9 – Représentation schématique des différentes espèces Q^n (NBO : non bridging oxygen, BO : bridging oxygen).

Il existe plusieurs modèles structuraux pour caractériser la position des cations sodium au sein du réseau silicaté : le modèle de Zachariasen [53] et le modèle des canaux de Greaves [76]. Comme dans le cas de la silice le modèle de Zachariasen consiste en un modèle de réseau aléatoire où les atomes sont aléatoirement distribués. Les cations sodium sont eux aussi distribués de manière aléatoire au sein du réseau.

Un autre modèle a été proposé par Greaves [76] à partir de résultats d'EXAFS (Extended

X-Ray Absorption Fine Structure) [77,78] et de Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [79], où les cations sodium ne se placent pas de manière aléatoire au sein du réseau mais se regroupent en "clusters" de manière à former des tunnels ou canaux de Greaves ce modèle est appelé modèle du réseau aléatoire modifié. La figure 2.10 est une représentation schématique de ces canaux. Des simulations de dynamique moléculaire [80,81] et de visualisation par Microscope à Force Atomique (AFM) [82] ont également mis en évidence de telles structures au sein des verres de sodo-silicatés.

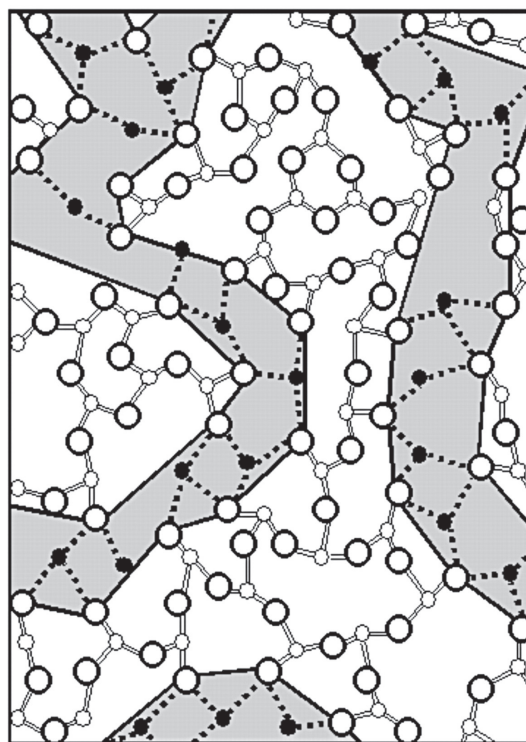


FIGURE 2.10 – Représentation schématique du modèle des canaux de Greaves [76] dans le cas d'un verre silicaté dépolymérisé par l'ajout de sodium. La partie grisée correspondant au regroupement des atomes de sodium pour former les "canaux de Greaves".

On peut considérer aussi une version dynamique de ces canaux à travers l'existence de canaux de diffusion du sodium à haute température. Des expériences de dynamique moléculaire [83,84] et de diffraction des neutrons [85] montrent que les atomes de sodium se déplacent principalement au sein de "poches" (ou pockets en anglais) d'environ 3-6 Å, ces poches sont reliées entre elles par des canaux où les atomes de sodium diffusent.

2.4.2 Les oxydes intermédiaires

Certains oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZnO , BeO , ZrO_2 peuvent, suivant la composition du verre, jouer un rôle soit de formateur soit de modificateur de réseau. Prenons l'exemple de Al_2O_3 (qui est présent dans les verres étudiés lors de ce travail), dans un verre de silice : il joue un rôle de modificateur de réseau sous forme d' Al^{6+} . Il peut jouer aussi le rôle d'un formateur de réseau en présence d'un compensateur de charge (par exemple Na^+) qui lui permet de maintenir l'équilibre de charge d'un tétraèdre $\text{AlO}_4^- - \text{Na}^+$. mais dans les cas d'un verre sodo-silicaté

Al_2O_3 jouera le rôle de compensateur de charge. Pour un verre sodo silicaté les cations Al^{3+} remplaceront certains Si^{4+} au sein du réseau silicaté (voir figure 2.11). Un ion Na^+ se placera alors au voisinage immédiat de l'aluminium tétra-coordonné pour compenser la charge négative excédentaire. Cette compensation de charge entre Al^{3+} tétra-coordonné et Na^+ provoque la repolymérisation du réseau grâce à l'ajout de Al_2O_3 aux verres de sodo-silicates pour un rapport molaire $X_{\text{Al}/\text{Na}+\text{Al}} < 0,5$. Pour $X_{\text{Al}/\text{Na}+\text{Al}} = 0,5$ le réseau est complètement polymérisé et enfin pour $X_{\text{Al}/\text{Na}+\text{Al}} > 0,5$ les atomes d'aluminium ne pouvant être compensés sont en coordinence 5 ou 6 et jouent à nouveau un rôle de modificateurs de réseau. De tels verres sont dits péralumineux. Un calcul permettant de quantifier le degré de polymérisation peut se faire en calculant le ratio entre le nombre d'oxygènes non pontants (NBO) et le nombre de cation tétra-coordonnés (T) : NBO/T. Plus ce ratio est grand plus le verre est dépolymérisé [75, 86].

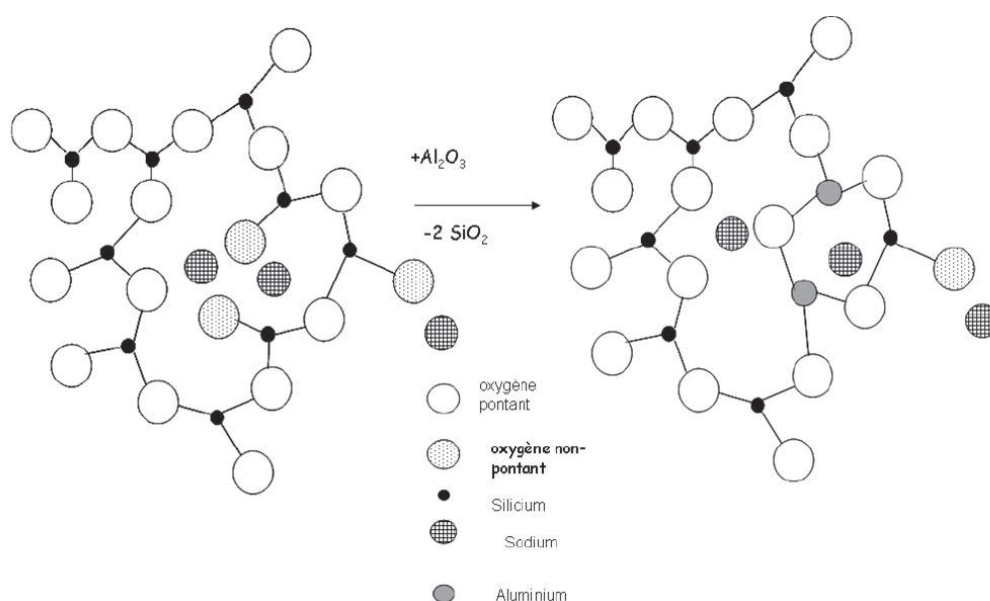


FIGURE 2.11 – Schéma représentant le rôle de charge compensateur de Na_2O lors de l'ajout de Al_2O_3 dans un verre sodo silicaté [87].

2.4.3 Composition chimique des verres étudiés

Les verres étudiés lors de ce travail sont des alumino sodo silicates du joint NS3-albite voir figure 2.12, sur ce joint tous les verres ont la même composition molaire en $\text{SiO}_2 = 75\%$, les 25% restants sont divisés entre X de Al_2O_3 et $(1-X)$ de Na_2O . X dénote le pourcentage molaire de Al_2O_3 , ici $X=0, 2, 6, 12$ et 16% pour les six verres étudiés lors de ce travail. Pour $X=0\%$ ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_3$) le verre est appelé NS3 et est le plus dépolymérisé des alumino sodo silicates étudiés ici. Lorsque X augmente le rapport $X_{\text{Al}/\text{Na}+\text{Al}}$ augmente et donc la polymérisation augmente aussi, comme l'atteste la diminution de la valeur du rapport NBO/T dans le tableau 5.1. Cette polymérisation augmente jusque la valeur limite de $X=25\%$ où $X_{\text{Al}/\text{Na}+\text{Al}}=0,5$ (de formule $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_3$) qui est complètement polymérisé comme le verre de silice pure. Cette composition particulière est la même que celle de l'albite cristalline, il s'agit donc du verre d'albite. Lorsque $X > 25\%$ de tels verres sont appelés péralumineux et présentent des propriétés structurales particulières, par

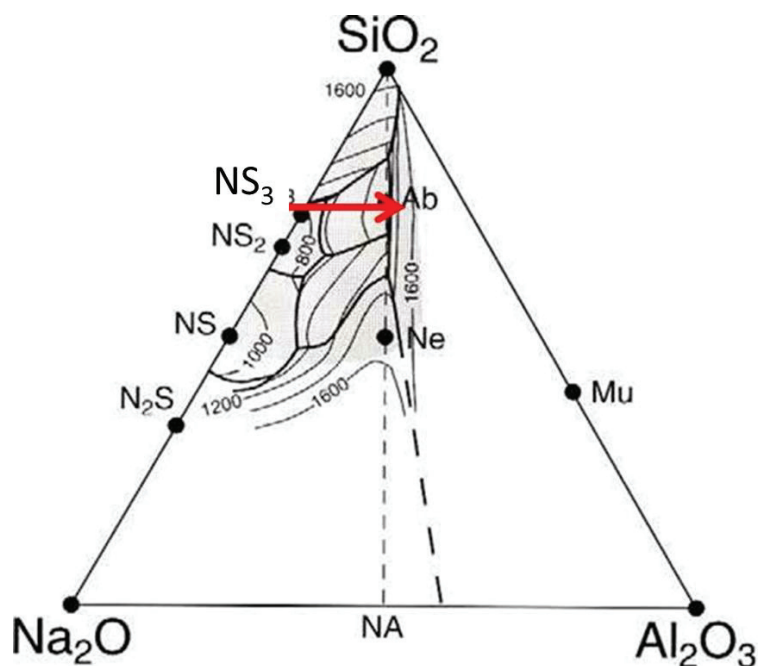


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des différentes compositions possibles pour les d’aluno silicates [75], les trois coins du triangle correspondent à 100% de SiO_2 , Na_2O et Al_2O_3 respectivement. Le joint NS3-albite (avec une composition constante en $\text{SiO}_2=75\%$) étudié lors de ce travail est représenté par la flèche rouge.

exemple l’échantillon 7516 composé de 16% de Al_2O_3 . En effet comme il l’a été dit précédemment tout les atomes d’aluminium ne pouvant être en coordinence 4, une partie de ces atomes sont en coordinence plus élevée dans ces verres péralumineux.

Noms	% SiO_2	% Al_2O_3	% Na_2O	NBO/T
7500 (NS3)	75%	0%	25%	0,7
7502	75%	2%	23%	0,5
7506	75%	6%	19%	0,3
7509	75%	9%	16%	0,15
7512 (albite)	75%	12%	13%	0
7516	75%	16%	9%	0

TABLE 2.1 – Compositions en pourcentage molaire des échantillons étudiés et ratio NBO/T

2.4.4 Spectres expérimentaux à pression atmosphérique des verres alumino sodo silicatés étudiés :

Pour chacune des techniques de spectroscopies présentées dans le premier chapitre (diffusion Brillouin et Ramn, RMN et XANES), nous allons décrire et analyser les spectres obtenus à pression atmosphérique pour les 6 verres alumino sodo silicaté précédemment décrits. Le but de cette sous partie étant de poser une description et une interprétation structurales des spectres afin de par la suite pouvoir donner une interprétation structurale de l’évolution de ces même

spectres avec la pression.

2.4.4.1 Mesure de la fréquence Brillouin des verres alumino sodo silicatés :

Les spectres Brillouin des 6 verres d'alumino sodo silicates étudiés lors de ce travail : 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 ont été enregistrés à pression atmosphérique.

Noms	ν_b (GHz)	V_l (m.s ⁻¹)	C_{11} (MPa)
Silice	32,8	5976	78,6
7500 (NS3)	30,2	5363	70,2
7502	30,7	5453	72,0
7506	31,4	5596	75,5
7509	32,0	5712	78,3
7512 (albite)	32,0	5737	78,0
7516	33,69	6055	86,2

TABLE 2.2 – Fréquences Brillouin mesurées en rétro-diffusion (ν_b), vitesses du son longitudinales V_l et coefficients élastiques C_{11} mesurés et calculés pour les verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 à pression atmosphérique.

Le tableau 2.2 résume les fréquences Brillouin mesurées en rétro-diffusion (longueur d'onde excitatrice de 532 nm) pour la silice pure et les verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 à pression atmosphérique. La vitesse des ondes longitudinales peut être déduite de la fréquence Brillouin à partir de la relation 2.3 et des indices optiques des différents verres qui ont été déterminés grâce à la référence [88].

$$\nu_b = \frac{2nV_l}{\lambda_0} \quad (2.3)$$

Les coefficients élastiques C_{11} ont ensuite été calculés à partir des vitesses V_l (voir 2.4), pour cela les masses volumiques des verres ont été mesurées grâce au principe d'Archimède. Les mesures de masses volumiques seront détaillées dans la partie 6.1.2, la masse volumique de la silice pure est connue et vaut $\rho=2,20\text{g.cm}^3$.

$$V_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.4)$$

Les valeurs des coefficients élastiques mesurées dans les verres d'alumino sodo silicates les plus riches en sodium (7500, 7502 et 7506) sont relativement basses par rapport à celui de la silice pure (voir tableau 2.2) ce qui atteste d'une structure plus molle, compressible. On observe dans le tableau 2.2 que le coefficient C_{11} augmente linéairement avec le % d' Al_2O_3 jusque 9%. La valeur de C_{11} pour l'échantillon complètement polymérisé 7512 (12% d' Al_2O_3) présente un plateau avec un coefficient proche de celui de la silice pure (78-79MPa). Ces verres de silicates complètement polymérisés ont une structure plutôt rigide ce qui explique leurs constantes élastiques plutôt élevées. Puis C_{11} réaugmente fortement pour l'échantillon péralumineux 7516, ce qui traduit sa structure beaucoup moins flexible en partie due à la présence d'atomes d'aluminium hautement

coordonnés.

2.4.4.2 Spectres Raman des verres alumino sodo silicatés et interprétations des bandes :

Nous allons dans cette sous-partie présenter les spectres Raman qui renseignent sur les modifications de l'ordre à courte et moyenne distance qui ont lieu lorsque la composition chimique des échantillons est modifiée.

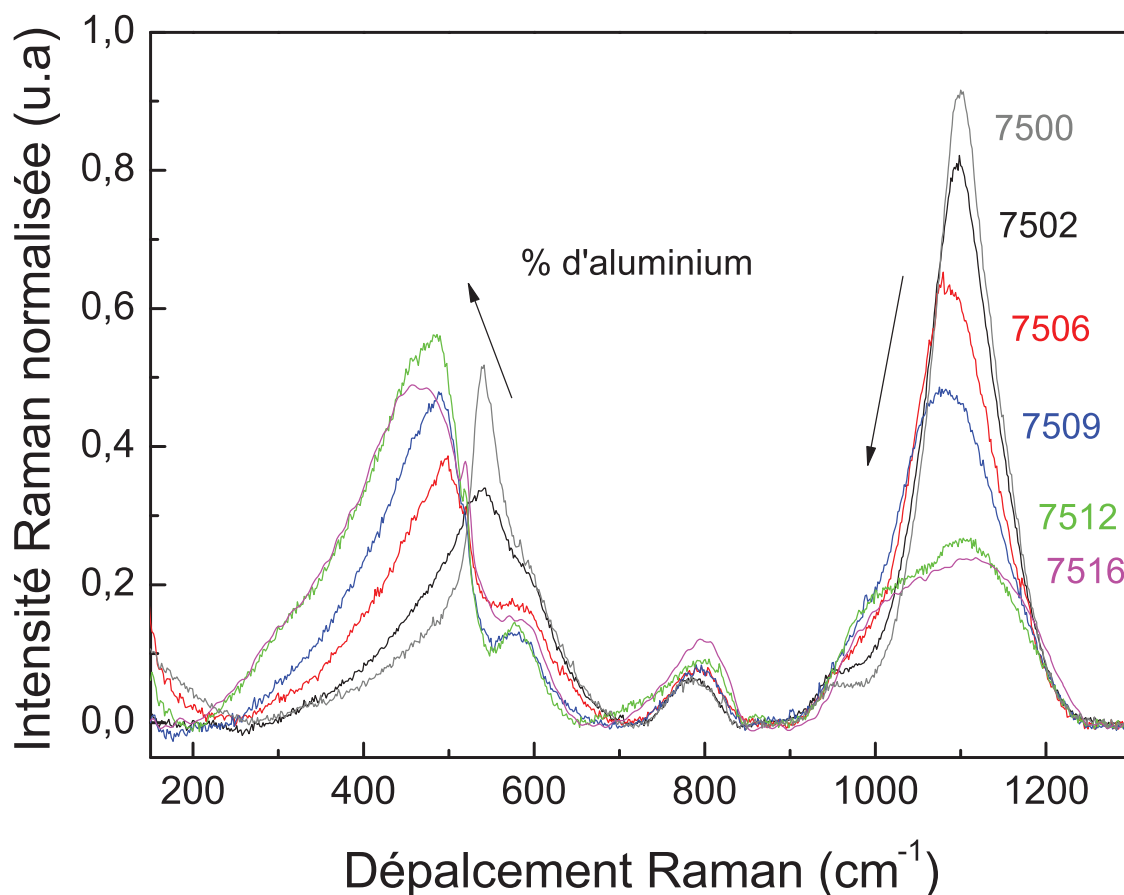


FIGURE 2.13 – Spectres Raman après soustraction de la ligne de base et normalisation pour les verres d'alumino sodo silicates (7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516) à pression atmosphérique enregistrés avec le spectromètre Renishaw pour une longueur d'onde excitatrice de 532nm.

La figure 2.13 représente les spectres Raman des différents verres d'alumino sodo silicates étudiés lors de ce travail (voir le tableau 5.1 pour les compositions détaillées de ces verres). Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux une ligne de base a été soustraite (les points entre les différentes bandes c'est à dire à environ 200, 700, 850 et 1300 cm^{-1} servant de points de référence) puis les spectres ont été normalisés afin que leurs aires totales sous la courbe soient égales à 1.

Tous ces verres présentent une large et asymétrique contribution vers 300-500 cm^{-1} pouvant être déconvoluée en plusieurs bandes. Cette contribution possède un épaulement vers 600 cm^{-1} . Il y a aussi une bande moins intense vers 790 cm^{-1} . Ainsi qu'un groupe de bandes vers 850-1250 cm^{-1} .

L'attribution de ces différentes contributions Raman peut se faire par analogie avec celle qui a été donnée pour la silice pure précédemment :

- Tout comme pour la silice les bandes vers $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'étiement symétriques de la liaison T-O-T [89, 90] . Ici T est un cation tétracoordonné et correspond soit à un cation de silicium ou d'aluminium. La position de ces bandes est importante car elle est reliée à la valeur moyenne de la distribution de l'angle inter-tétraèdre T-O-T [62, 63]. Les bandes vers 450 cm^{-1} correspondent aux vibrations de la liaison T-O-T dans les grands cycles. Pour de plus grands déplacements l'angle inter-tétraèdre T-O-T diminue ce qui correspond à des plus petits cycles d'où l'épaule vers 600 cm^{-1} pouvant être assimilé à la bande D_2 de la silice et correspondant à la vibration des cycles à trois tétraèdres [61, 91, 92]. Ces bandes reflètent donc la distribution de l'angle inter-tétraèdre ainsi que la statistique de la distribution des anneaux.

Les différences par rapport au spectre Raman de la silice sont expliquées par la présence d'atomes d'aluminium et de sodium qui modifient l'angle inter-tétraèdre, les constantes de forces des liaisons ou encore les distances inter-atomiques [62, 91]

Il a été montré que la substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium au sein du réseau semblait diminuer la valeur moyenne de l'angle inter-tétraèdre Al-O-(Si,Al) par rapport à la silice pure comme l'atteste des simulations de dynamiques moléculaires [93]. Une telle diminution de l'angle $\theta_{Al-O-Si,Al}$ a été proposée pour expliquer des variations qui ont été observées dans les spectres XANES [94]. Une telle diminution révèle une diminution de la taille moyenne des anneaux des verres alumino sodo silicatés par rapport à silice pure. Notons que la forme stable à pression atmosphérique de l'albite cristalline présente une structure avec des anneaux à 4 tétraèdres.

On peut observer sur la figure 2.13 un déplacement vers les plus petits nombres de la contribution vers $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ lorsque le % d' Al_2O_3 augmente. Ce déplacement correspond à une augmentation de la valeur de l'angle inter-tétraèdre T-O-T. L'augmentation de l'angle inter-tetrahedral T-O-T avec l'ajout d' Al_2O_3 observée ici par spectroscopie Raman n'est pas en contradiction avec ces les études précédentes [93, 94]. En effet ici on s'intéresse à l'ajout de Al_2O_3 dans un verre contenant du Na_2O à concentration en SiO_2 constante. Pour les faibles concentrations en Al_2O_3 , il y a donc plus de Na_2O et donc plus d'oxygènes non pontants ce qui rend le réseau silicaté plus flexible (comme l'atteste les valeurs des coefficients élastiques C_{11} déterminées en Brillouin) et donc diminue la valeur de l'angle Si-O-Si.

- La contribution vers 790 cm^{-1} est soit attribuée au mouvement d'étiement de la liaison Si-O impliquant le mouvement d'atomes d'oxygène dans le plan Si-O-Si [95] soit au mouvement de l'atome de silicium dans sa cage d'oxygène.
- La zone vers $850\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ est associée aux vibrations d'étiement de la liaison T-O ([60])

impliquant les différentes unités structurales Q^n (où n est le nombre d'oxygène non pontants et Q un cation tétra-coordonné Si ou Al). Elle peut être déconvoluée en cinq bandes pour les 3 échantillons avec 2%, 6% et 9% d' Al_2O_3 respectivement (voir figure 2.14 montrant la déconvolution en 5 bandes de l'échantillon du verre 7509). Les 2 autres échantillons avec 12% et 16% d' Al_2O_3 ne présentent quant à eux que 3 bandes, notons que ces deux derniers échantillons présentent une structure complètement polymérisée et ne présentent donc que des espèces Q^4 . Cette déconvolution en 3 ou 5 bandes suppose la présence d'espèces Q^4 présentant deux types d'environnements différents : les espèces $Q^{4,II}$ et les espèces $Q^{4,I}$ [96]. Les $Q^{4,II}$ correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison Si,Al-O impliquées dans des petits angles Si-O-Si (ou petits cycles) alors que les $Q^{4,I}$ correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison Si,Al-O impliquées dans des grands angles Si-O-Si (ou grand cycles). Ces deux bandes différentes associées aux vibrations des Q^4 sont nécessaires pour expliquer l'aspect des spectres des échantillons complètement polymérisés (7512 et 7516) sans introduire de vibrations reliées aux espèces Q^3 .

On peut remarquer sur la figure 2.13 une diminution de l'intensité relative des bandes vers $850-1250\text{ cm}^{-1}$ (relative aux espèces Q^n) avec l'ajout d' Al_2O_3 . Cette diminution de l'intensité Raman correspond à la repolymérisation du réseau avec l'ajout d'atome d'aluminium. Les interprétations des cinq bandes vers $850-1250\text{ cm}^{-1}$ proposées par [60, 89, 96, 97] sont résumées dans le tableau 2.3 :

Position de la bande	Interprétation
960 cm^{-1}	Étirement de la liaison Si-O des espèces Q^2
1070 cm^{-1}	L'origine de cette bande est soumise à discussion. Celle-ci étant peu soumise aux variations de la distribution des Q^n il s'agirait d'un étirement différent de la liaison Si-O [97, 98]
1100 cm^{-1}	Étirement de la liaison Si-O des espèces Q^3
1150 cm^{-1}	Étirement de la liaison Si-O des espèces $Q^{4,II}$ impliquées dans des petits angles Si-O-Si
1200 cm^{-1}	Étirement de la liaison Si-O des espèces $Q^{4,I}$ impliquées dans des grands angles Si-O-Si

TABLE 2.3 – Résumé des interprétations données par [89, 96] des 5 bandes comprises entre $850-1250\text{ cm}^{-1}$.

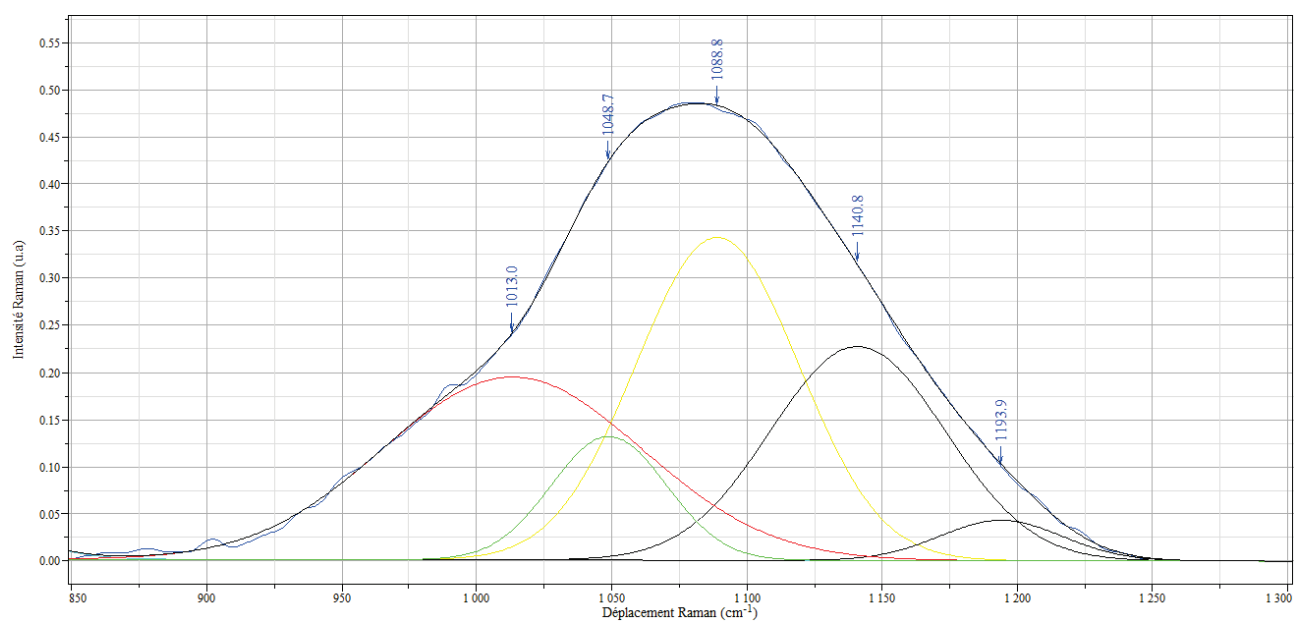


FIGURE 2.14 – Déconvolution en 5 bandes de la zone 850-1250cm⁻¹ obtenu avec le logiciel Labspec du spectre Raman de l'échantillon de verre 7509 présentant 9% d'Al₂O₃

2.4.4.3 Spectres RMN des verres aluminosodés

Tous les spectres RMN présentés lors de ce travail ont été réalisés par P. Florian du CEMHTI à Orléans. L'étude des verres à pression atmosphérique a fait l'objet d'un travail à part entière [97], nous ne présenterons ici les spectres RMN des verres à pression atmosphériques que dans un souci d'interprétation des contributions afin de mieux expliquer les spectres XANES obtenus et de par la suite les effets de la pression.

Description des conditions expérimentales

Les décompositions des spectres de RMN 1D présentées ont été réalisées par P. Florian à l'aide du programme dmfit [99]. Le traitement des spectres permet de récupérer le déplacement isotropique δ_{ISO} qui ne correspond pas au maximum des pics. Dans les cas de nos échantillons seul l'aluminium (^{27}Al de spin 5/2) et le sodium (^{23}Na de spin 3/2) possèdent un isotope majoritaire avec un spin nucléaire non nul permettant de faire des mesures de RMN sans un enrichissement en isotope actif.

RMN de ^{27}Al

La figure 2.15 représente les spectres RMN de ^{27}Al obtenus pour les cinq verres contenant de l'aluminium (7502, 7506, 7509, 7512 et 7516) à pression atmosphérique.

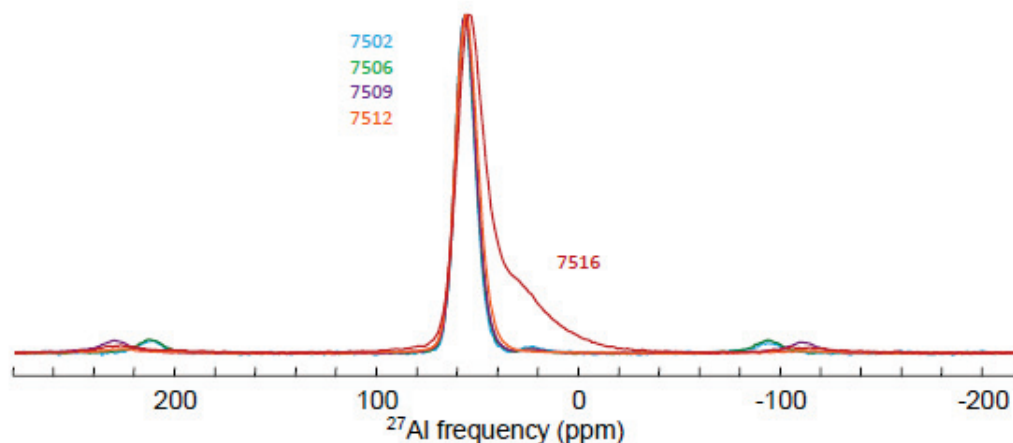


FIGURE 2.15 – Spectres RMN de ^{27}Al des cinq verres : 7502, 7506, 7509, 7512, 7516

Les spectres RMN 1D des verres 7502, 7506, 7509, 7512 sont extrêmement similaires et ne présentent qu'une seule contribution vers -58 ppm (c.f 2.15). Ce pic est caractéristique de l'atome d'aluminium en coordinence 4. Sur le spectre de l'échantillon 7516 le déplacement chimique diminue et une seconde contribution apparaît vers -30 ppm. Cette contribution est caractéristique de la présence d'atomes d'aluminium en coordinence 5. Les calculs réalisés avec le programme dmfit ont estimé une proportion de 23% d'atome d'aluminium en coordinence 5 (VAl) et de 77% d'atome d'aluminium en coordinence 4 (IVAl) [97]. La présence d' VAl est nécessaire pour assurer la neutralité de cet échantillon péralumineux.

RMN de ^{23}Na

Contrairement à la RMN de l' ^{27}Al , la RMN du ^{23}Na est plus difficile à analyser car l'atome de sodium a un spin nucléaire $3/2$ ce qui donne naissance à des interactions quadri-polaires. Il est donc plus difficile de relier les modifications des spectres RMN à des modifications structurales comme par exemple à un changement de coordinence.

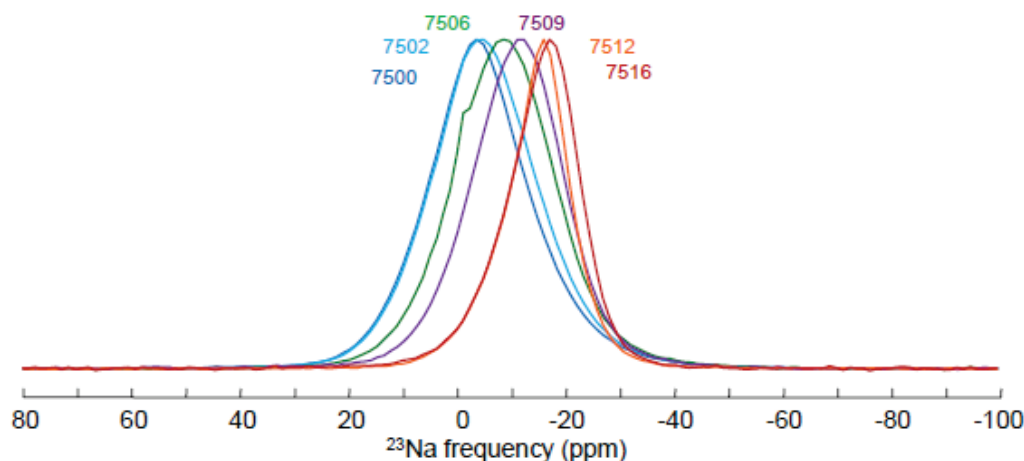


FIGURE 2.16 – Spectres RMN de ^{23}Na des six verres : 7500, 7502, 7506, 7509, 7512, 7516

Le déplacement chimique du spectre de RMN 1D du ^{23}Na est proche de 0 ppm pour l'échantillon 7500 (c'est à dire celui sans Al_2O_3). Ce déplacement se décale linéairement avec l'ajout d' Al_2O_3 , jusqu'à atteindre une valeur proche de -20 ppm pour l'échantillon 7516 (cf figure 2.16). Ce décalage indique une augmentation de la distance Na-O avec l'ajout de Al_2O_3 [100]. Cette augmentation de la distance Na-O peut aussi être interprétée comme une augmentation de la coordinence des atomes de sodium. En effet la coordinence du sodium est proche de 6 dans les sodo silicates et augmente jusque 8 dans les alumino sodo silicates [97, 101–103]. De plus la distance Na^{+-}NBO est plus petite que la distance Na^{+-}BO [103], le décalage observé pourrait correspondre à des ions Na^+ passant du rôle de modificateur de réseau (en particulier dans NS3 qui présente des espèce Q^2 et Q^3) à celui de compensateur de charge dans les verres complètement polymérisés à cause de la présence de tétraèdres de AlO_4 (échantillons 7512 et 7516) .

2.4.4.4 Spectres XANES des verres alumino sodo silicatés :

La spectroscopie XANES est une méthode d'analyse spectroscopique par absorption de rayons X (R-X) particulièrement sensible aux nombre de coordination des atomes, aux états d'oxydation ou encore aux angles inter-atomiques et complémentaire de la RMN. Le seuil L du silicium, les seuils K et L de l'aluminium, le seuil K du sodium ainsi que le seuil K de l'oxygène ont été mesurés pour les échantillons à pression atmosphérique. Nous allons ici présenter ces spectres ainsi que les interprétations des différents pics afin de par la suite mieux comprendre les modifications de ces spectres dans les échantillons densifiés. Tous les spectres présentés ici ont été normalisés et l'auto-absorption a été corrigée à l'aide du logiciel ATHENA (se référer au chapitre précédent

pour plus de détails).

Seuil L du silicium

Le seuil K sonde les transition d'une couche 1s vers les états 3s, 3p et 3d du continuum alors que le seuil L du silicium sonde les transition de la couche 2p vers les états 3s, 3p et 3d du continuum. Ils sont particulièrement sensibles au nombre en coordination de l'oxygène. Il existe de nombreuses études au seuil K reliant la position de celui-ci à la coordinence des atomes de silicium : ^{IV}Si , ^{V}Si , ^{VI}Si [104–107]. Les études au seuil K du silicium sur la silice densifiée montrent peu de variations, ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas d'atome de silicium hautement coordonné (^{V}Si ou ^{IV}Si) rémanent dans le verre de silice pur et que le seuil K est peu sensible aux autres paramètres comme la distance Si-O, les angles entre les atomes... [108, 109]. Dans le cadre de ce travail seul le seuil L du silicium a été mesuré pour les six verres étudiés ainsi que pour trois références cristallines polymorphes de la silice : la cristobalite, la tridymite et la coésite. La tridymite et la cristobalite sont des polymorphes haute température de la silice A. La tridymite et la cristobalite sont composées d'anneaux à six tétraèdres, mais la topologie des liaisons entre couches successives est différente : dans la tridymite chaque couche est reliée à deux autres couches, supérieure et inférieure, pour former une structure de canaux tridimensionnelle alors que dans la cristobalite les canaux continus qui existent dans la tridymite sont remplacés dans la cristobalite par des cages. La coésite est un polymorphe haute pression de la silice composée d'anneaux à 4 tétraèdres. Les échantillons cristallins ont été broyé avant de réaliser les spectres XANES afin d'éviter toute préférence d'axe cristallographique. Ces référence cristalline (standards) vont permettre d'interpréter les spectres obtenus sur nos échantillon vitreux. Par exemple le spectre de la coésite pourra être utilisé comme exemple de spectre pour une structure à plus petits anneaux (4 anneaux) au lieu de 6 dans les autres polymorphes (tridymite et cristobalite).

La figure 2.17 représente l'ensemble des spectres XANES au seuil L du silicium des référence cristallines. Ils présentent un doublet A et A', un pic intense B vers 108 eV un pic C peu intense vers 111 eV, un pic D vers 114 eV, un pic E vers 116 eV et un large pic F vers 130-135 eV. Notons que les spectres de la tridymite et cristobalite sont quasiment similaires. Les différences structurales apparaissant au delà de 4-6Å entre la cristobalite et la tridymite [110], la similarité des deux spectres XANES montre que la spectroscopie XANES sonde un ordre à courte portée. Ces spectres peuvent donc être utilisés comme spectres de référence d'une structure composée d'anneaux à 6 tétraèdres.

Il existe moins d'études au seuil L du silicium que du seuil K, nous allons donner ici l'interprétation résumée par Li et al. [105, 106] de ces différents pics : Les pics A et A' sont assignés à la transition d'un électron de la couche 2p vers un état anti-liant de type 3s, le doublet est dû à l'interaction spin orbite de l'orbital 2p. Le pic B correspond à la transition d'un électron de la couche 2p vers une orbitale de type 3p, les pics D et F vers une orbitale de type 3d et enfin les pics C et E à des diffusions multiples des photoélectrons sur les atomes voisins. On observe sur la fig. 2.17 que pour la coésite les pics A et A' sont déplacés vers les plus hautes énergies, il est possible qu'une troisième contribution A'' apparaisse à plus basse énergie, les pics C et

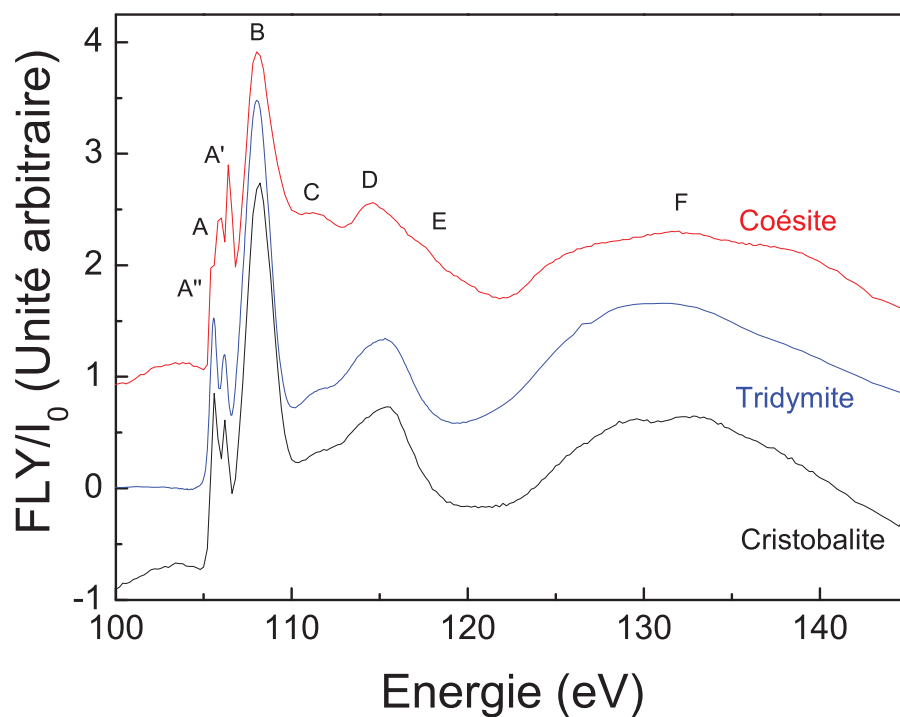
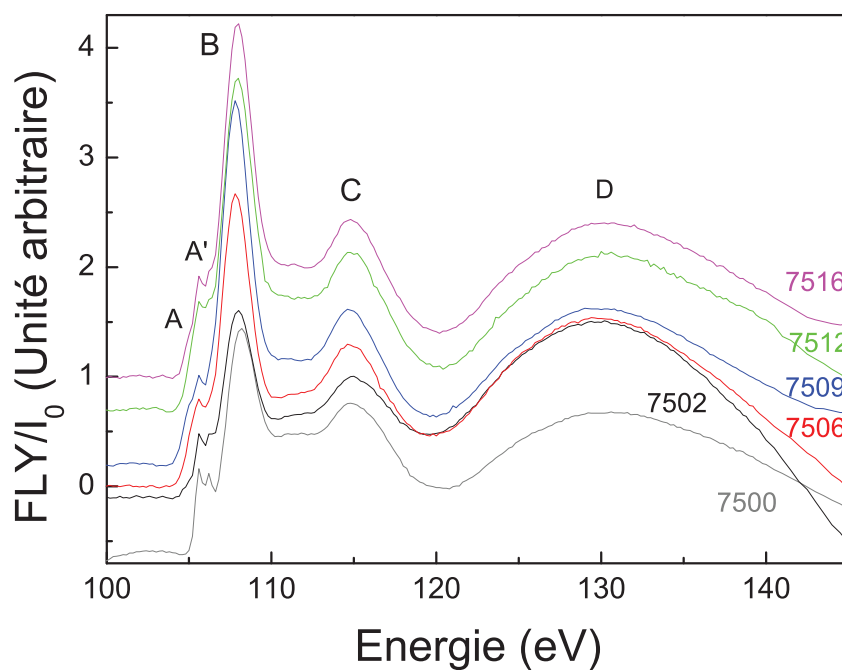


FIGURE 2.17 – Spectres de FLY/I_0 normalisés au seuil L du silicium de la cristobalite (noir), la tridymite (bleu) et de la coésite (rouge).



A

FIGURE 2.18 – Spectres de FLY/I_0 normalisés au seuil L du silicium des verres suivants : 7500, 7502, 7506, 7512, 7516.

E semblent plus intenses et le pic F est déplacé vers de plus grandes énergies. Ces différences observées pourraient être une signature de la présence de plus petits anneaux.

La figure 2.18 représente l'ensemble des spectres XANES au seuil L du silicium des verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512, 7516 à pression atmosphérique. Ils présentent principalement les pics : A, A', B, D et F. On observe la disparition du doublet A, A' au profit d'un seul pic A avec l'ajout de Al_2O_3 , il semble qu'un épaulement A'' apparaisse à plus basse énergie pour les échantillons 7506, 7509, 7512 et 7516. Le pic B se trouve à plus haute énergie pour l'échantillon 7500 et 7502 puis se décale vers des plus basses énergies pour les échantillons 7506, 7509, 7512 et 7516. Le décalage observé entre les échantillons 7500 et 7512 est de l'ordre de $\approx 5\text{eV}$. L'absence de pic A' dans les échantillons 7506, 7509, 7512 et 7516 pourrait s'expliquer par sa convolution dans le pic B. Ce décalage du pic B peut s'expliquer par des liaisons covalentes Si-O plus fortes dans les échantillons riches en aluminium que dans les sodo-silicates qui possèdent des oxygènes non pontants.

On peut remarquer que les spectres XANES au seuil L du silicium des verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 semblent plus poches de ceux de la cristobalite et de la tridymite que de celui de la coésite. Ce résultat laisserait supposer que les cycles à 6 sont majoritaires par rapport aux cycles à 4 dans les verres étudiés. Ce résultat ne contredit pas forcément les données des spectres Raman qui montraient plutôt une diminution de la taille des cycles dans les verres d'alumino sodo silicates par rapport à la silice pure (plus de cycles à 5 et 4 tétraèdres que dans la silice pure). En effet on peut imaginer des cycles à six qui seraient toujours majoritaires par rapport aux cycles à 4 mais avec quand même une présence plus importante de plus petits cycles à 5 et 4 tétraèdres dans les verres d'alumino sodo silicates que dans la silice pure.

Seuil K de l'aluminium

La figure 2.19 représente l'ensemble des spectres XANES au seuil K de l'aluminium des verres 7502, 7506, 7509, 7512, 7516 à pression atmosphérique. Ils présentent un pic A intense vers 1568 eV suivi d'un épaulement composé de deux bandes B et C et enfin d'une large bande D vers 1584 eV.

Afin d'interpréter les spectres de la figure nous avons aussi mesuré les spectres XANES au seuil de l'aluminium pour deux standards cristallins (figure 2.20) : l'albite cristalline et l'andalousite. L'albite cristalline a la même composition que celle de l'échantillon 7512. Le nombre de coordination des atomes d'aluminium dans l'albite cristalline est 4. L'andalousite est un minéral de formule : $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$ dont les atomes d'aluminium sont en coordination 5 et 6. Les échantillons cristallins ont été broyés avant de réaliser les spectres XANES afin d'éviter toute préférence d'axe cristallographique. Le spectre de l'andalousite servira de référence pour la présence d'espèces hautement coordonnées de l'aluminium ^5Al et ^6Al .

L'albite cristalline possède 4 pics principaux (cf figure 2.20) : A, B, C, D et E. Le pic A s'est décalé vers des plus haute énergie et il reste toujours une petite contribution A' à plus faible énergie dans le spectre de l'andalousite (cf figure 2.20). L'interprétation de ces pics généralement admise dans la littérature est la suivante : le pic A qui est le pic le plus intense correspond à une transition d'un état de cœur 1s vers un état 3p [111–113]. Les pics B, C, D et E correspondent quand à eux à des diffusions multiples des photoélectrons sur les atomes voisins [113]. L'interprétation des modifications observées pour le seuil K de l'aluminium de l'andalousite est la suivante :

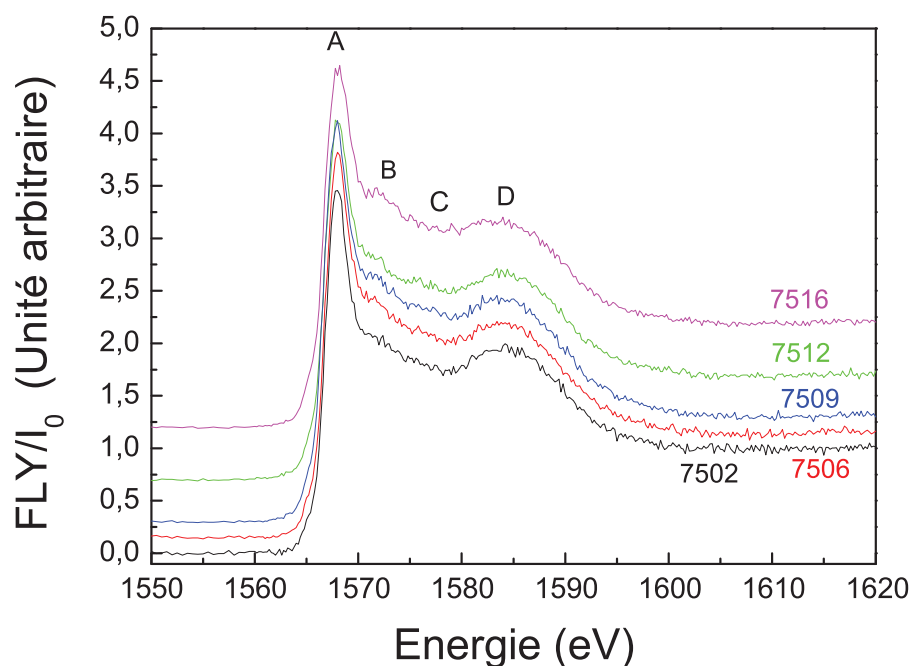


FIGURE 2.19 – Spectres de FLY/I_0 normalisés au seuil K de l'aluminium des verres suivants : 7502, 7506, 7512, 7516

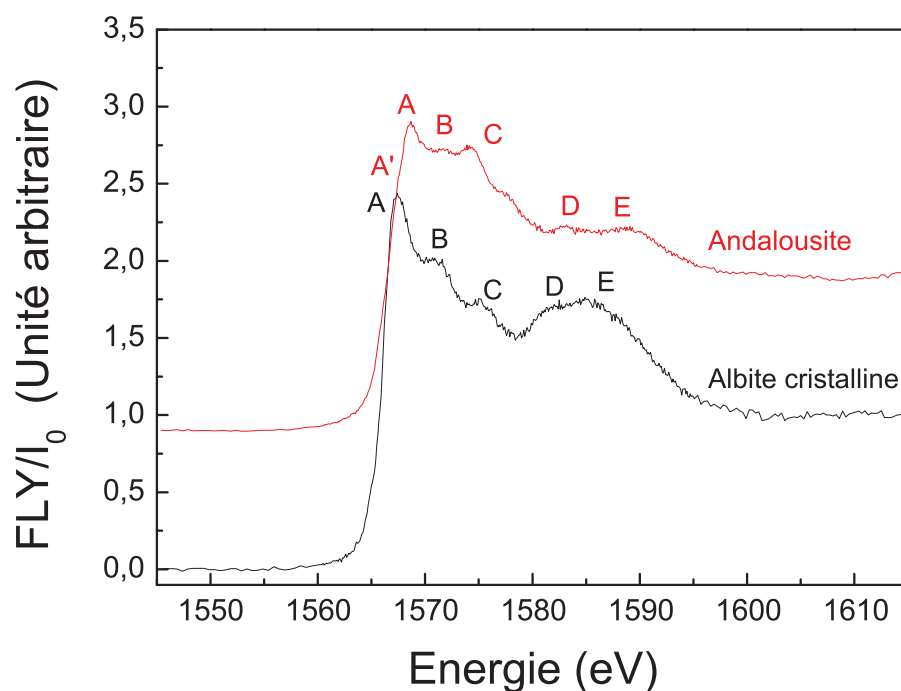


FIGURE 2.20 – Spectre de FLY/I_0 normalisés au seuil K de l'aluminium des références cristalline (Albite et Andalousite).

le décalage du pic A vers des plus hautes énergies serait dû à la présence d'atomes d'aluminium de coordinence supérieure VAl et ^{VI}Al . En effet des études réalisées sur de multiples références cristallines [111, 114, 115] et des simulations numériques [112] ont montré que la position du pic A est reliée à la coordinence des atomes d'aluminium. Les changements de symétries locales entre

un aluminium tétraédrique ou octaédrique rendent ou non autorisées certaines transitions électroniques. Pour les références cristallines la position du pic A est de 1566,5 eV pour ^{IV}Al et de 1568,5eV pour ^{VI}Al . La valeur de la position du pic A pour VAl serait intermédiaire entre ^{IV}Al et ^{VI}Al [111] ici vers 1567,5eV. Pour les verres les pics sont moins bien résolus et décalés vers des plus hautes énergie (pics B, C et D) mais l'interprétation du pic A reste la même [111,116]. Ces spectres ne présentent pas de différences importantes d'un échantillon à l'autre. Il est difficile de conclure sur la présence d' ^{5}Al dans l'échantillon péralumineux (7516) même si les données de RMN ont montré une proportion non négligeable d' ^{5}Al . On observe cependant une baisse de l'intensité du pic A qui pourrait correspondre à l'apparition d'un épaulement à plus haute énergie.

Seuil L de l'aluminium

Tout comme le seuil K, le seuil L de l'aluminium est sensible aux changements de coordinence des atomes d'aluminium en particulier dans les échantillons cristallins [117].

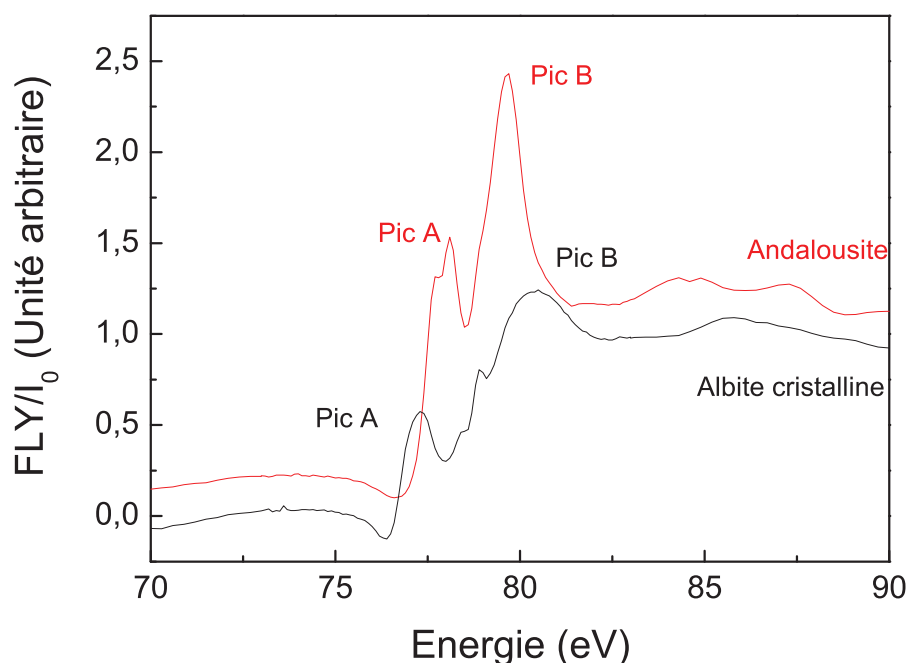


FIGURE 2.21 – Spectres de FLY/ I_0 au seuil L de l'aluminium des références cristalline (Albite et Andalousite).

Le seuil L de l'aluminium est composé de deux pics principaux : un premier pic intense A en dessous de 78 eV et un pic B plus large au dessus de 80 eV pour les espèces tétra-coordonnées ^{IV}Al [117]. La position du pic A se déplace vers des plus hautes énergies (vers 78-79 eV) et la position du pic B se déplace vers des plus basses énergies (vers 80 eV) pour les atomes d'aluminium hautement coordonnés VAl et ^{VI}Al [117]. Les spectres XANES des références cristallines (l'albite tétra-coordonnées et l'andalousite penta et octa-coordonnée) sont présentés sur la figure 2.21. On observe le déplacement du pic A vers les plus hautes énergies et le déplacement du pic B vers les plus basses énergie pour le spectre de l'andalousite qui possède des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6. Les spectres XANES des verres 7502, 7506, 7509, 7512 et

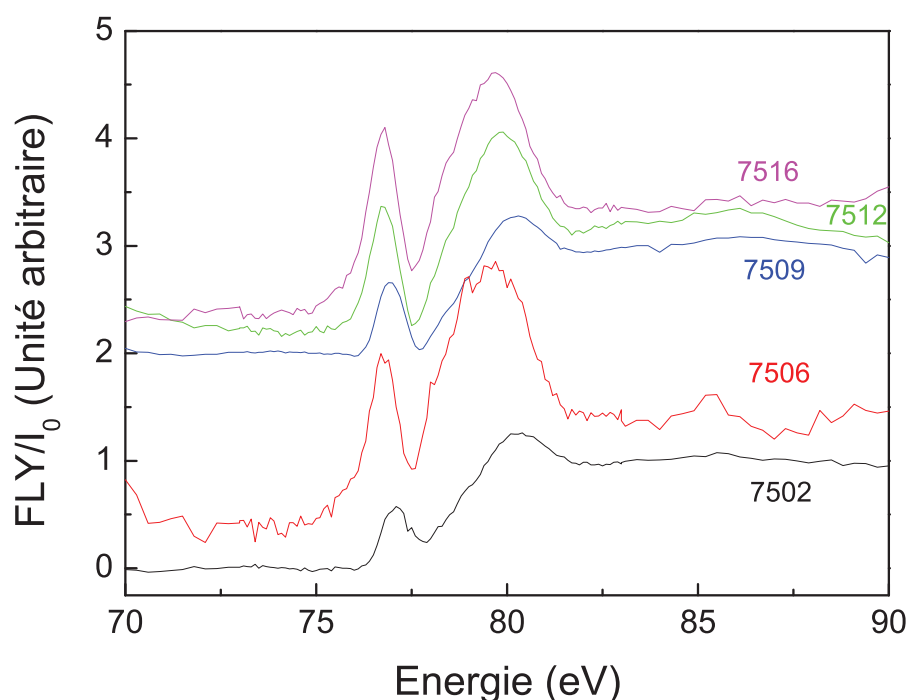


FIGURE 2.22 – Spectres de FLY/I_0 au seuil L de l'aluminium des verres suivants : 7502, 7506, 7512, 7516.

7516 sont présentés sur la figure 2.22. Comme pour le seuil K de l'aluminium, il est difficile de conclure sur la présence d' V_{Al} dans l'échantillon péralumineux. Le signal est extrêmement faible et bruité par rapport au seuil K à cause des faibles énergies mises en jeu, en particulier pour les échantillon peu concentrés en aluminium (7502 et 7506).

Seuil K du sodium

La figure 2.23 représente l'ensemble des spectres XANES au seuil K du sodium des verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512, 7516 à pression atmosphérique. Ces spectres présentent un premier pré-pic A, suivi de deux pics intenses B et C et d'un épaulement D présent sur les échantillon riches en sodium et enfin un pic large E. Lorsque la proportion en Na_2O diminue (de 7500 vers 7516) on observe un léger décalage du seuil vers les plus hautes énergies, ainsi que la diminution de l'intensité relative du pic C par rapport au pic B. Le pic C à la même intensité que le pic B pour l'échantillon 7500 (c'est à dire le plus riche en sodium) puis celui-ci devient progressivement moins intense que le pic B avec l'ajout d' Al_2O_3 . L'interprétation communément admise de ces différents pics est la suivante : le pic A correspond à une transition entre états liés $1s \rightarrow 3s$ [118], le pic B à une transition $1s \rightarrow 3p$ [118], l'origine du pic C est soumise à débat mais serait liée à une perturbation du pic B [118] et les pics d'énergie supérieure à 1090 eV (pic D et E) correspondent à des diffusions multiples. Sur des références cristallines, il a été observé que l'intensité relative des pics B et C est sensible à l'environnement immédiat des atomes de sodium [101, 119–121]. En effet la jadéite ($NaAlSi_2O_6$) et la néphéline ($NaAlSiO_4$) cristallines (voir annexe A) présentent un pic C plus intense que le pic B, tandis que le pic B et le pic C ont la même intensité dans l'albite

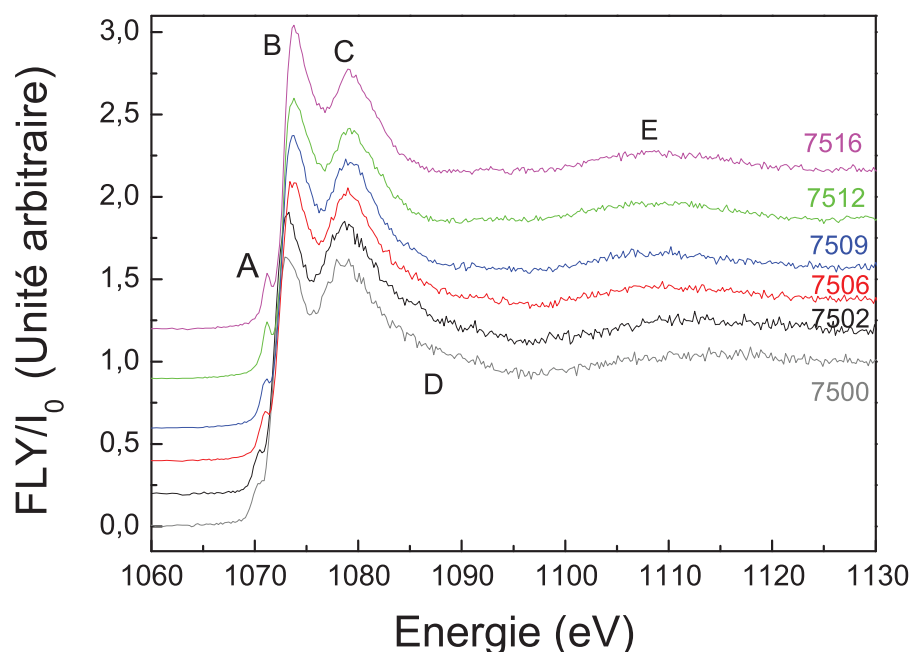


FIGURE 2.23 – Spectre de FLY/I_0 normalisés au seuil K du sodium des verres suivants : 7500, 7502, 7506, 7512, 7516.

cristalline (de même composition chimique que le verre 7512) [119]. Structuellement l'environnement du sodium est moins ordonné dans l'albite cristalline que dans la jadéite et la néphéline et la distance d_{Na-O} est plus faible dans la jadéite que dans l'albite [100]. Dans les verres étudiés la diminution de l'intensité relative du pic C par rapport au pic B lorsque l'on augmente la quantité de Al_2O_3 suggère une modification de l'environnement immédiat des atomes de sodium dans ces échantillons, pouvant être reliée à un changement de la coordinence du sodium et/ou à la modification du rôle du sodium. En effet les ions Na^+ passant du rôle de modificateur de réseau (en particulier dans l'échantillon 7500 qui présente des espèces Q^2 et Q^3) à celui de compensateur de charge dans les verres complètement polymérisés. La diminution de l'intensité du pic C au seuil K du sodium avec l'ajout d' Al_2O_3 pourrait être relié à l'augmentation de la distance Na-O observée en RMN (cf partie 1.4.1). En effet la coordinence du sodium est proche de 6 dans les sodo silicates et augmente jusque 8 dans les alumino sodo silicates [97, 101–103]. De plus la distance Na^+-NBO est plus petite que la distance Na^+-BO [103]. Il est cependant difficile de comprendre structuellement les modifications du seuil K du sodium avec la composition vu le peu d'étude XANES réalisées dans les verres et la complexité du rôle du sodium. Pour cela un travail plus poussé de simulation numérique devrait être réalisé.

Seuil K de l'oxygène

La figure 2.24 représente l'ensemble des spectres XANES au seuil K de l'oxygène des verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512, 7516 à pression atmosphérique. L'auto-absorption n'a pas été corrigée ici. En effet à cause de la faible intensité du signal la correction de celle-ci augmente artificiellement le bruit du signal aux faibles énergies.

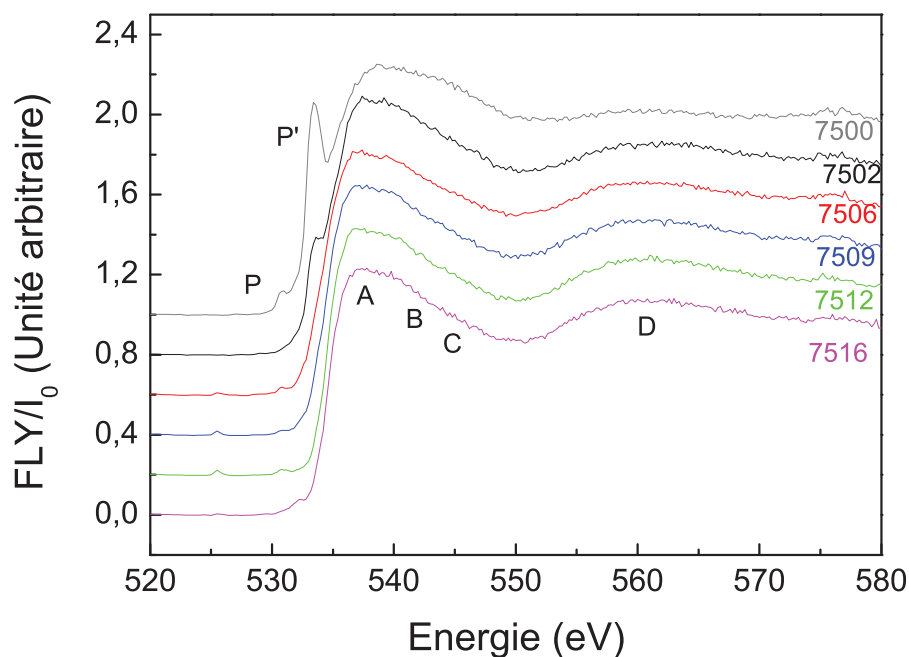


FIGURE 2.24 – Spectre de FLY/I_0 normalisés au seuil K du des verres suivants : 7500, 7502, 7506, 7512, 7516.

Tous les échantillons présentent un pré-pic P (vers 531 eV) et certains des échantillons riches en Na_2O (7500 et 7502) un second pré-pic P' (vers 533 eV). Le pic d'absorption A (vers 537 eV) est suivi d'un épaulement composé de plusieurs contributions que nous appellerons B et C, puis on observe un large pic D vers 560 eV. Les échantillons n'ayant pas été préalablement polis, il est fort probable que le pic intense P' soit dû à une pollution de surface particulièrement importante avec possible formation de carbonate pour les échantillons riches en Na_2O [40]. En effet les échantillons n'ont malheureusement pas été polis avant l'enregistrement des spectres XANES, contrairement à ce qui a été réalisé pour tous les autres seuils détaillés précédemment. Le déplacement important du pic A vers les hautes énergie pour l'échantillon 7500 pourrait être causé par cette même pollution de surface. Le pré-pic P est probablement dû à des dommages causés par les rayons X du faisceau aux échantillons [122].

Des études XANES au seuil K de l'oxygène dans des verres [123] et cristaux de formule $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (appelé système CAS) [123, 124] ont montré que le seuil de l'oxygène était sensible à la coordination des cations calcium et aluminium. En effet le spectre XANES au seuil K de l'oxygène provient des transitions entre l'orbitale 1s de l'oxygène et des états anti-liant 2p de l'oxygène qui seraient mixés avec des orbitales des cations [123, 124]. Les spectres au seuil K de l'oxygène sont complexes et influencés par de nombreux facteurs comme la présence d'oxygènes pontants, la coordination des cations environnants ou encore l'angle T-O-T entre l'oxygène et les cations environnants.

Les spectres obtenus pour les verres 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 (cf figure 2.24) au seuil K de l'oxygène semblent cependant similaires à ceux obtenus pour le verre de silice pure [108, 109] et ne présentent pas de pics fins bien résolus comme ceux du système CAS cristallins. En effet les spectres de la figure 2.24 présentent un pic principal d'absorption composé de plusieurs contri-

butions ainsi qu'un pic large vers 560 eV. Des calculs de diffusions multiples sur du verre de silice pur de différentes densités ont montré que la distance entre le pic A et le pic D augmente avec la valeur de l'angle Si-O-Si [109]. De même une étude expérimentale réalisée sur de la silice présentant différentes densités a montré un déplacement du pic C [108]. Les modifications observées au seuil K de l'oxygène avec la composition chimique semblent faibles ici, on observe cependant sur la figure 2.24 un déplacement du pic A vers les plus basses énergie avec l'ajout d' Al_2O_3 , ce qui serait en accord avec l'augmentation observée précédemment par spectroscopie Raman de l'angle T-O-T avec l'ajout d' Al_2O_3 .

2.4.4.5 Conclusions sur la structure des échantillons étudiés

Les spectres Brillouin des verres d'alumino sodo silicates montrent une structure de moins en moins "molle" avec l'ajout d' Al_2O_3 .

Les spectres Raman ont montré sur les verres alumino sodo silicatés que l'angle inter-tétraèdre diminuait dans les échantillons les plus riches en Na_2O . La substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium au sein du réseau des verres alumino sodo silicatés semble diminuer la valeur moyenne de l'angle intertétraédral Al-O-(Si,Al) par rapport à la silice pure. L'intensité des bandes relatives aux espèces Q^n dans ces mêmes verres montre que la polymérisation augmente avec l'ajout d'aluminium.

Les spectres RMN des verres alumino sodo silicaté ont confirmé que tous les échantillons possédaient uniquement des atomes d'aluminium tétra-coordonné sauf l'échantillon péralumineux qui contient une proportion non négligeable d'atomes d'aluminium en coordinence 5 afin de maintenir la neutralité de cet échantillon. La RMN du sodium a montré une évolution du rôle du sodium avec la composition chimique.

Les spectres XANES ont été enregistrés à différents seuils (seuil L du silicium, K et L de l'aluminium, seuil K du sodium, seuil K de l'oxygène) pour les différents verres d'alumino sodo silicates étudiés lors de ce travail ainsi que certains standards cristallins polymorphes de la silice (cristobalite, tridymite et coésite) ou alumino sodo silicatés (albite cristalline ou encore andalousite). Les spectres XANES des verres étudiés sont complexes et difficiles à interpréter. Leur analyse nécessite le recours à des comparaisons avec des standards cristallins ou encore à la comparaison des spectres entre eux. En résumé, les premières mesures présentées ici ont apporté certaines informations importantes. Les seuil K et L de l'aluminium, à travers l'étude des standard présentant des atomes d'aluminium tétra et hexa-coordonnés, ont montré que la spectroscopie XANES était comme la RMN extrêmement sensible à la coordinence des atomes d'aluminium. Le seuil K du sodium a montré que l'intensité relative des deux pics principaux variait avec la composition, ce qui semble montrer une variation du rôle et/ou de l'environnement des atomes de sodium avec la composition chimique. Enfin malheureusement les mesures effectuées au seuil K de l'oxygène ont été réalisées avant que les échantillons ne soient préalablement polis (ce qui a été fait par la suite pour les autres seuils) et ont donc montré une modification de la surface empêchant d'interpréter les spectres des échantillons les plus riches en Na_2O (7500 et 7502).

2.5 Polyamorphisme

2.5.1 Définition du polyamorphisme

Le terme polyamorphisme est utilisé en référence au polymorphisme existant dans les structures cristallines. En effet dans les cristaux différentes formes cristallines sont possibles et les cristaux peuvent subir des transitions de phases solide-solide induites par différents paramètres thermodynamiques (pression, température) pour passer d'une forme à l'autre. Par analogie le polyamorphisme traduit la capacité pour une structure amorphe (liquides, verres ou solides amorphes) d'exister sous différentes formes [18, 125, 126]. Le premier modèle pour expliquer ce phénomène a été proposé dans les années 60 par Rapoport [126] et consiste à considérer le liquide comme constitué de deux espèces de concentrations différentes, la concentrations de l'espèce la plus dense augmentant avec la pression.

Des modifications structurales à courte ou moyenne distance dans ces structures amorphes peuvent provoquer des variations de certaines propriétés macroscopiques telles que la densité. La définition du polyamorphisme peut varier d'un auteur à l'autre et certains auteurs exigent que la transition soit brutale et du premier ordre pour être qualifiée de polyamorphique. Pour se placer dans le cadre le plus générique possible nous utiliserons ici le terme polyamorphisme dans le cadre le plus restrictif des transitions du premier ordre uniquement.

2.5.2 Exemples de polyamorphismes

Plusieurs exemples de polyamorphismes ont été reportés dans la littérature.

- Cas de la glace amorphe : il s'agit du premier cas de polyamorphisme observé [127]. En modifiant les conditions de pressions et de températures on peut obtenir différentes formes haute densité de la glace (High Density Amorphous ou HDA) en opposition à sa forme conventionnelle de basse densité (Low Density Amorphous ou LDA).
- Cas du silicium et du germanium amorphes. Des simulations ont montré que le Silicium et Germanium amorphes qui possèdent un structure proche de celle de la glace amorphe présenteraient aussi le phénomène de polyamorphisme [128]
- Cas du polyamorphisme dans les verres et l'yttrium d'aluminium fondu [129].

2.5.3 Polyamorphisme dans les verres d'oxydes ?

Il est intéressant de se demander si les verres d'oxydes présentent ou non un phénomène de polyamorphisme qui serait induit par la pression (et/ou la température). En effet la plupart de ces verres présentent une densification permanente à partir d'une certaine pression dépendant principalement de la composition chimique des verres. Au-delà de cette pression minimale de densification, le verre sera densifié et cela même après retour à pression atmosphérique. L'état haute densité (HDA) du verre densifié est donc stable à pression atmosphérique. Les deux états LDA (verre non densifié) et HDA (verre densifié) peuvent alors coexister à pression atmosphérique [18].

2.5.3.1 Cas du verre de SiO_2

La silice présente un phénomène de densification permanente si elle est comprimée au-delà d'une pression maximale de 9 GPa [15,130]. Pour le verre de silice pur cette densification semble se faire de manière progressive entre 9 et 20 GPa ; le verre de silice présente une densification permanente maximale d'environ 21% si il est comprimé au-delà de 20 GPa [8,131–133]. Cette densification permanente touche principalement l'ordre à moyenne distance du verre [15,134,135] mais serait principalement causée par une modification de l'ordre à courte distance en particulier à un changement de coordinence des atomes de Silicium induit par la pression. En effet des expériences de diffractions de RX [5,136] et de dynamique moléculaire [137,138] ont montré un changement progressif de la coordinence des atomes de silicium de 4 à 6 avec un possible passage en coordinence 5 pour des pressions comprises entre 10 et 25 GPa. Cependant après retour à pression atmosphérique tous les atomes de silicium retrouvent une coordinence de 4. Toutes ces expériences étant des mesures indirectes, la pression du début de changement de coordinence, le passage ou non en coordinence 5 intermédiaire restent soumis à débat. D'après des expériences de RMN, de diffraction des neutrons, de dynamique moléculaire ou encore d'EXAFS, la principale modification permanente à l'origine de la densification de la silice serait une diminution de la valeur moyenne de l'angle inter-tétraèdre ($\theta=138\text{--}139^\circ$ pour la silice densifiée à 21% contre $\theta=150^\circ$ pour la silice non densifiée [108,134,135]). Ces transformations dans la silice seraient progressives ce qui exclurait a priori une transition du premier ordre et donc le phénomène de polymorphisme. Cependant une transformation du premier ordre pourrait être cachée comme suggérée par certains auteurs [13] à cause d'une cinétique très lente ou encore à cause du désordre inhomogène inhérent aux verres [58]. Ce désordre pourrait causer une dispersion de la pression de transition qui se ferait à des pressions différentes pour chacun des "nano-domaines" existant au sein du verre. Nous aurions alors une multitude de transitions du premier ordre s'étalant sur une large gamme de pression.

2.5.3.2 Cas du verre de GeO_2

Tout comme la silice, le verre de GeO_2 présente une densification permanente, cette densification commence vers 4-6 GPa [74,139,140] et se termine aux alentours de 10 GPa [140] et la densification maximale *in situ* est de 30% [139]. Après retour à pression atmosphérique et compression non hydrostatique la densification permanente est de 15-16% [141,142]. Il est ici intéressant de noter que le verre de GeO_2 subit des transformations à des pressions inférieures à celles du verre de SiO_2 . Des mesures XAS (EXAFS) réalisées *in situ* sur du verre de GeO_2 [143] montrent que la longueur moyenne de la liaison $l_{\text{Ge-O}}$ augmente avec la pression à partir de 5 GPa entre 1,74 et 1,84 Å et devient ainsi très proche de la longueur de liaison attendue lorsque les atomes de germanium sont en coordinence six. Cette variation est interprétée comme un changement de la coordinence du germanium qui aurait principalement lieu entre 7 et 9 GPa, au-dessus 10 GPa la distance Ge-O variant très peu. Ces auteurs postulent une transition amorphe-amorphe qui serait du premier ordre [143]. Ce changement de coordinence du germanium est corroboré par des études Raman [74,139]. Cette transition brutale est soumise à discussion par d'autres expériences de diffraction des RX [144,145], de diffraction des neutrons [146,147], d'EXAFS [148,149] ou

encore de dynamique moléculaire [150] qui montreraient plutôt un changement de coordinence progressif commençant entre 6 et 13GPa faisant peut être intervenir des atomes de germanium en coordinence cinq. Tous ces auteurs conviennent qu'à 20-30GPa tous les atomes de Germanium sont passés en coordinence 6.

Tout comme pour la silice, le changement de coordinence des atomes de germanium est complètement réversible, même si après retour à pression atmosphérique le verre de GeO_2 est densifié de manière permanente. Il a été montré par spectroscopie Raman et EXAFS que le changement de coordinence des atomes de germanium présente un phénomène d'hysteresis. En effet le retour en coordinence 4 se fait à plus basse pression (2-3 GPa) lors de la décompression [74, 143] que lors de la compression.

2.5.3.3 Cas des verres alumino sodo silicatés

De tels verres présentent aussi un phénomène de densification permanente. En effet des mesures RMN sur des échantillons macroscopiques de verres densifiés de manière permanente en presses Belt ou en multi-enclumes ont montrée l'apparition de structures locales différentes. Par exemple l'apparition d'un nombre non négligeable d'atomes d'aluminium de coordinence 5 et 6 (^VAl and ^VIAl) [151–153] ou encore d'atomes de silicium de coordinence 5 et 6 (^VSi and ^VISi) [154]. Contrairement au verre de silice pur ces atomes hautement coordonnés persistent après retour à pression atmosphérique. Des modifications de la distribution des NBO correspondant à une dépolymérisation de ces verres sous pressions ont aussi été observées [151]. Cependant il existe peu d'études *in situ* qui permettraient de conclure sur le type de transition brutale ou non conduisant à la densification des verre d'alumino sodo silicates. De plus, il a été observé que certaines propriétés de transport macroscopiques (par exemple la viscosité ou la diffusivité) sont modifiées avec la pression dans les silicates fondus. Par exemple il a été montré que la viscosité de l'albite fondue présente un minimum vers 5GPa [107]. La modification de ces propriétés macroscopiques avec la pression pourrait être expliquée par des transformation structurales induites par la pression, comme par exemple un changement de coordinence des atomes d'aluminium [107, 151, 152].

2.6 Conclusion

Dans cette première partie nous avons défini et présenté les différents types de verres étudiés. Les structures à courte et moyenne distance des différents verres d'oxydes étudiés lors de ce travail (dioxyde de silicium (SiO_2), dioxyde de germanium (GeO_2) et enfin silicates plus complexes (mélange de SiO_2 , Na_2O et Al_2O_3) ont aussi été décrites. Les spectres de ces échantillons enregistrés à pression atmosphériques par différents types de spectroscopies ont été présentés. Il a été vu que les structures de ces verres sont grandement dépendantes de la composition. Ces différentes structures de verre laisse supposer qu'il y aura modification de leurs comportements sous contraintes physiques (par exemple sous pression), ceci a été évoqué à travers l'exemple du polyamorphisme qui semble différer d'un type de verre à l'autre. Ces considérations sur les effets de la pression sur les différents type de verres feront l'objet d'une grande partie de ce travail et seront étudiées en détail dans les chapitres suivants.

Propriétés élastiques du verre de SiO_2 densifié

Bien que le verre de silice pur (SiO_2) soit l'un des matériaux les plus étudiés sous pression par différents types de spectroscopies : Raman, Brillouin, XANES, EXAFS, diffraction des neutrons ou encore par simulations de dynamique moléculaire [8, 15, 108, 132, 134, 155–158], les processus à l'origine à la densification permanente à partir de 9 GPa ne sont pas encore complètement compris. Le but de cette partie est de mieux comprendre les modifications structurales à l'origine de cette densification. La silice pure permet de servir de modèle simple de verre d'oxydes (structure complètement polymérisée, seulement un type de liaison Si-O...) afin de mieux comprendre par la suite les modifications dans des verres plus complexes. Nous allons tout d'abord faire un petit rappel sur les propriétés élastique de la silice ainsi que l'interprétation de l'anomalie élastique de la silice [11]. Puis nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur des échantillons densifiés ou partiellement densifiés, à travers l'étude *in situ* sous pression de leurs comportements élastiques par spectroscopies Raman et Brillouin.

3.1 Rappel : anomalie élastique dans la silice

On définit le régime élastique comme la zone de pression où le verre se comporte de manière complètement réversible. Le verre de SiO_2 soumis à une pression hydrostatique présente un comportement anormal dans son domaine élastique. En effet on observe la diminution avec la pression des modules élastiques de la silice (par exemple du module d'incompressibilité (bulk modulus en anglais), du module de cisaillement ou encore du module longitudinal jusqu'à 2-3 GPa avant de réaugmenter [3–9] (cf figure 3.1). L'existence d'un minimum du module d'incompressibilité dans le verre de silice est appelée anomalie élastique car la majorité des cristaux ainsi que tous les polymorphes de SiO_2 présentent une variation de leur module élastique d'incompressibilité monotone en fonction de la pression. En effet cette diminution de l'incompressibilité au début de la compression signifie que le verre de silice devient plus compressible ce qui n'est pas le comportement "normal" d'un matériau comprimé. Babcock et al. [10] ont les premiers suggérés

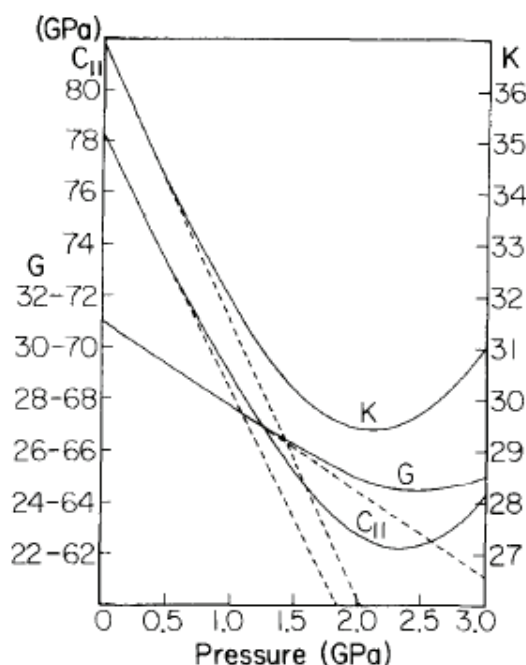


FIGURE 3.1 – Variation des modules d'incompressibilité (K), de cisaillement (G) et longitudinal (C_{11}) d'un verre de silice à température ambiante en fonction de la pression [6].

que ce comportement anormal pouvait être expliqué par la coexistence dans la silice de structures différentes à l'échelle locale, la proportion de ces structures variant avec la pression et la température. En effet, partant de la structure β , stable à pression atmosphérique, la pression induirait une transition vers la structure α , structure stable à haute pression. Ce déplacement d'équilibre est représenté schématiquement sur la figure 3.2, la structure présentant le minimum énergétique étant la plus "stable" à une pression et à une température données. En première approximation la pression et la température ont des effets opposés : l'application d'une haute pression ayant des effets similaires à ceux de l'application d'une basse température. C'est pour cette raison qu'une analogie a été proposée avec la transition β/α existant dans la cristobalite. Comme il l'a été dit précédemment la cristobalite est composée de cycles à 6 tétraèdres et les

simulations par dynamique moléculaire ont montré que les cycles à 6 tétraèdres sont majoritaires dans le verre de silice [50]. La forme β étant le polymorphe haute température et la forme α métastable à basse température, on peut alors imaginer dans le verre de silice une transition de type $\beta \rightarrow \alpha$ similaire mais engendrée cette fois par la pression. Différentes études de simulations

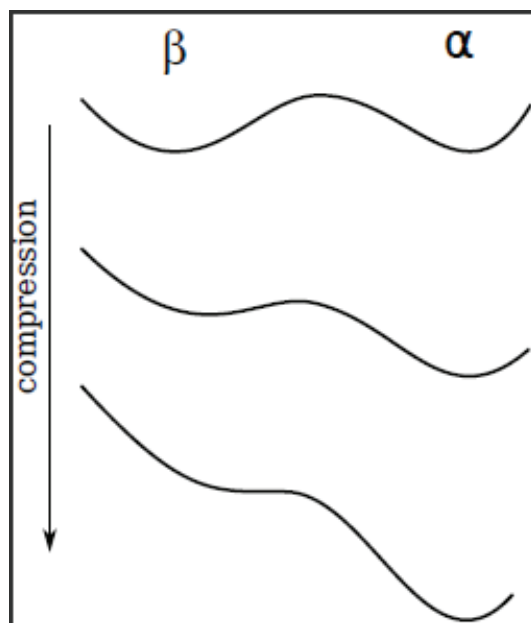
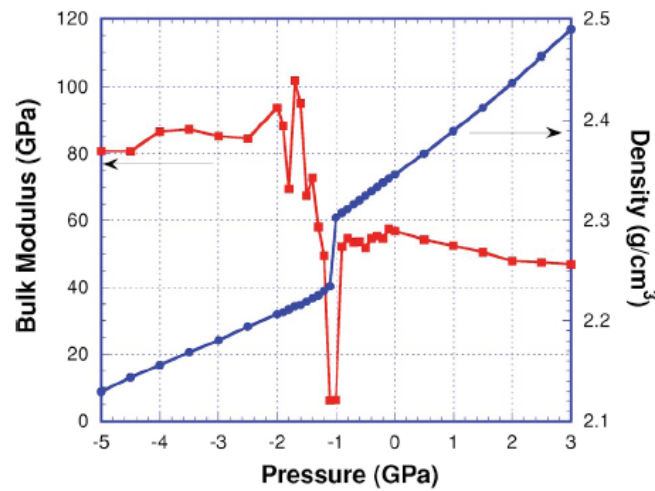


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de l'hypothèse du déplacement de l'équilibre $\beta \rightarrow \alpha$ avec la pression [10].

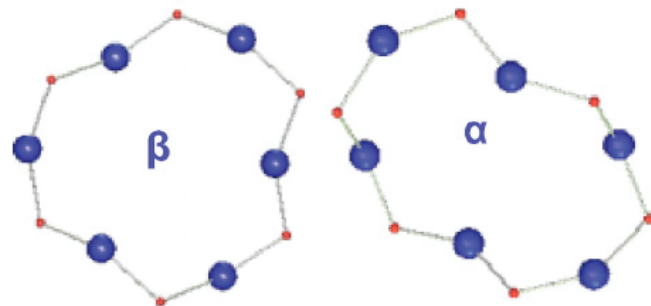
de dynamique moléculaire ont confirmé cette hypothèse. Par exemple, Huang et Kieffer [11,159] ou encore Liang et al. ont suggérés que l'anomalie élastique serait due à la rotation abrupte des liaisons Si-O-Si menant au "twist" des anneaux à 6 tétraèdres pendant la compression. Ce changement de conformation des cycles à 6 étant proche de celui existant dans la cristobalite au passage de la phase β à la phase α de la cristobalite. La β cristobalite présente une densité plus faible et un plus grand module d'incompressibilité, ainsi qu'une orientation des liaisons plus symétrique. La cristobalite α est quant à elle plus dense et plus souple (cf figure 3.3). Les liaisons peuvent pivoter et les anneaux peuvent « twister » et se replier sur eux-mêmes pendant la compression. Ce changement de conformation des cycles à 6 tétraèdre du verre de silice pourrait expliquer la présence d'un minimum du module d'incompressibilité : les cycles type α présentant un module d'incompressibilité plus faible que les cycles type β .

Insistons ici sur le fait que la transition $\beta \rightarrow \alpha$ de la cristobalite est un exemple d'un phénomène plus général de compression de certaines structures flexibles, nous ne l'utilisons ici qu'en temps qu'analogie. Dans le cas du verre de silice, un changement de conformation des cycles à 6 tétraèdres mène à une augmentation de la compressibilité de la structure. Nous allons utiliser pour cela la notation β et α pour dénommer les différents types de cycles à 6 plus ou moins rigides présents dans la silice en analogie avec la transition $\beta \rightarrow \alpha$ de la cristobalite, même si le phénomène observé ici est un phénomène mécanique plus général consistant au passage d'une structure plus rigide à une structure moins rigide.

Une étude expérimentale par spectroscopie Raman semble confirmer cette hypothèse [42,157].



(a)



(b)

FIGURE 3.3 – a) Simulation de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ cristobalite : la compression de la forme β provoque une transition de phase du premier ordre aboutissant à la forme α dont la densité est plus importante mais le module d'incompressibilité plus faible [11], b) Représentation schématique des deux types β et α de cycles à six tétraèdres.

Cette étude a corrélé l'évolution non linéaire de l'angle inter-tétraèdres $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ à la transformation de type $\beta \rightarrow \alpha$. Les cycles α étant plus flexibles et plus denses que les cycles β , l'accentuation de la diminution de $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ vers 2,5 GPa peut être reliée au changement de conformation des cycles à six tétraèdres de types β en cycles de types α (cf figure 3.4 représentant l'évolution de $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ avec la pression).

La transformation de type $\beta \rightarrow \alpha$ donnant lieu à l'anomalie élastique de la silice vers 2,5 GPa, correspond à une première transformation induite par la pression, réversible observée dans le verre de silice pur.

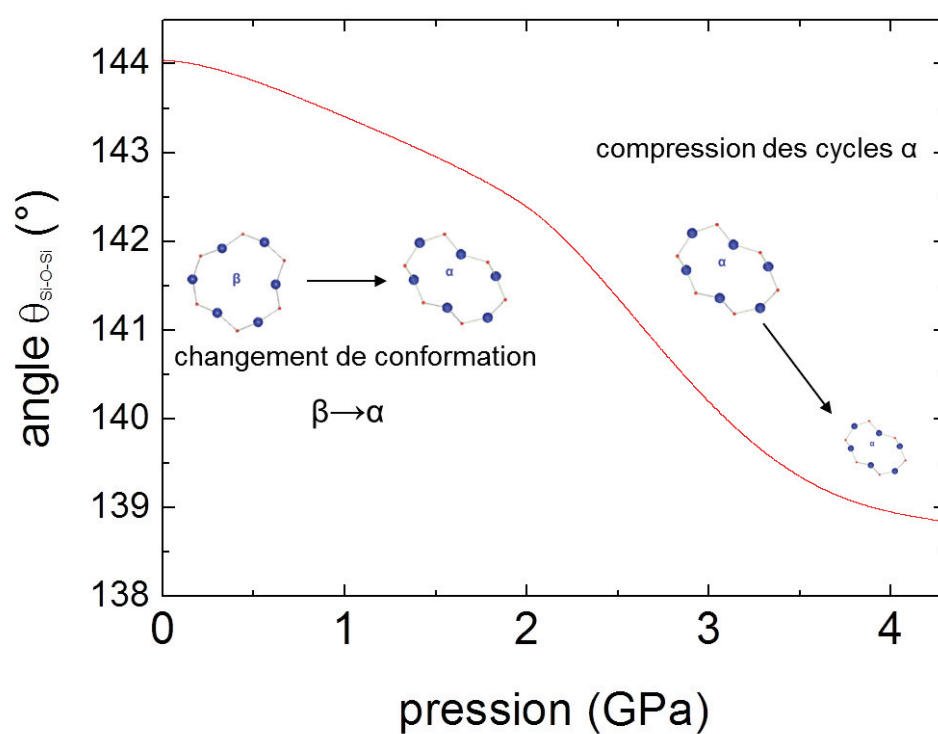


FIGURE 3.4 – Évolution de l'angle $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ entre 0 et 4,3 GPa et interprétation de cette évolution en termes de changement de conformation des cycles [42].

3.2 Densification de la silice à différentes pressions

Quand le verre de silice pur est comprimé au-delà de sa limite élastique vers 9 GPa, une densification permanente est observée [15, 130]. Il a été montré que cette densification mène à une extension du régime élastique de la silice densifiée, ce phénomène est appelé écrouissage (ou hardening en anglais) [16, 160]. Des études ont montré que la densification maximale du verre de silice est de +21% et est obtenue après une compression hydrostatique d'environ 18 à 20 GPa [8, 131–133]. Pour des pressions comprises entre 9 et 18 GPa on obtient des verres partiellement densifiés, c'est à dire présentant une densification non nulle mais inférieure à +21%. Le but de cette partie était de densifier des verres de SiO_2 à différents taux de densification afin de par la suite les caractériser structurellement par spectroscopie Raman.

3.2.1 Expériences réalisées

Nous avons réalisé plusieurs expériences, afin d'obtenir des verres de silice présentant différentes densités. La silice utilisée provient de Saint-Gobain (T3500, Quartz $\text{SiO}_2 > 99.96\%$). Tout d'abord, nous avons comprimé et décomprimé en cellule à enclumes de diamant trois échantillons différents de silice jusqu'à 12 GPa (échantillon B_{12}), 15 GPa (échantillon B_{15}) et 22 GPa (échantillon B_{22}) pour réaliser trois études par spectroscopie Brillouin et en utilisant l'argon comme milieu transmetteur de pression. L'argon est quasi-hydrostatique jusqu'à 19 GPa [44]. Puis nous avons comprimé et décomprimé en cellule à enclumes de diamant deux échantillons différents de silice jusqu'à 12 GPa (échantillon R_{12}), 19 GPa (échantillon R_{19}) pour réaliser deux études par spectroscopie Raman et en utilisant cette fois le méthanol comme milieu transmetteur de pression. Le méthanol est quant à lui quasi-hydrostatique seulement jusqu'à 9 GPa [43].

La figure 3.5 représente les spectres Raman de la silice non densifiée ainsi que ceux des échantillons ayant été comprimés jusqu'à 12 GPa (R_{12}) et jusqu'à 22 GPa (B_{22}) après retour à pression atmosphérique. À des fins de comparaison nous avons enregistré les spectres Raman de deux références cristallines polymorphes de SiO_2 : l' α cristobalite composée de cycles à six tétraèdres et la coésite qui est une forme haute pression composée de cycles à 4 tétraèdres.

Les spectres à pression atmosphérique des échantillons B_{12} et B_{22} sont différents de celui de la silice non densifiée (en noir), ce qui prouve que ces deux échantillons ont été densifiés de manière permanente. Le spectre Raman de l'échantillon comprimé jusqu'à 12 GPa (B_{12}) présente des similarités avec le spectre de la silice non densifiée, comme par exemple la présence de deux bandes distinctes d'intensités similaires correspondant à la bande principale (BP) et à la bande D_1 . Cependant la comparaison des deux spectres montre que le verre R_{12} a été modifié de manière irréversible. En effet la position de la bande principale de l'échantillon B_{12} s'est décalée à 471 cm^{-1} , alors qu'elle se trouve à 441 cm^{-1} dans la silice non densifiée. Ce décalage prouve que l'échantillon B_{12} est densifié mais la similarité de l'allure des spectres montre qu'il s'agit d'une densification intermédiaire. En effet l'échantillon B_{22} , présente des modifications beaucoup plus importantes par rapport à la silice non densifiée : la bande principale et la bande D_1 sont englobées dans une seule bande plus étroite. Cette bande se trouvant à plus haut déplacement Raman : 515 cm^{-1} contre 441 cm^{-1} dans la silice non densifiée et l'intensité de la bande D_2 a augmenté dans le spectre de l'échantillon B_{22} . L'échantillon B_{12} présente une densification permanente faible

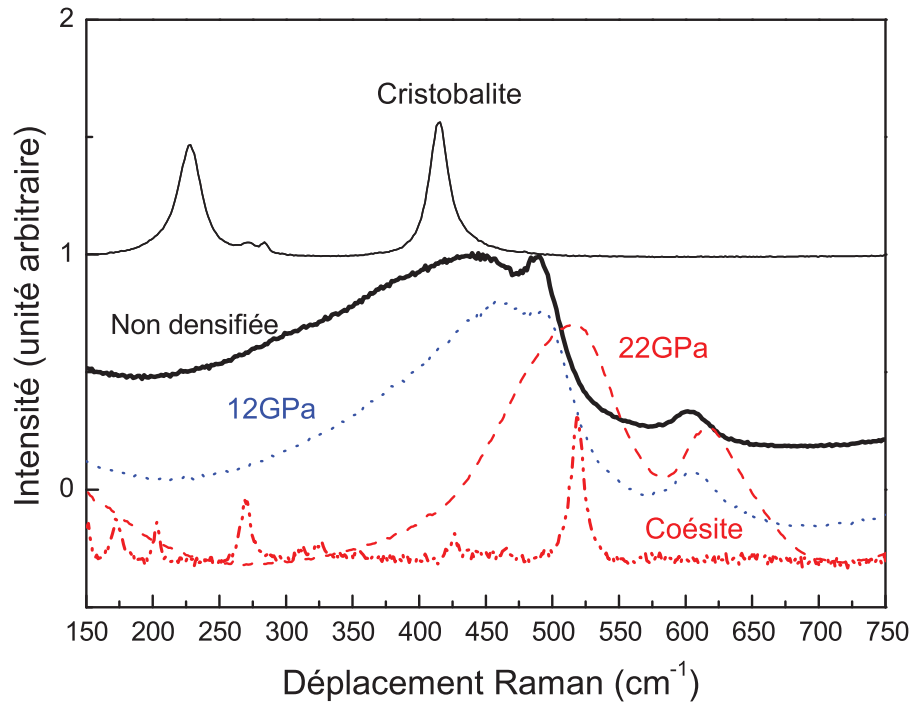


FIGURE 3.5 – Spectres Raman *Ex situ* à pression atmosphérique de verre de silice non densifié (ligne noire pleine, de l'échantillon B_{12} (ligne bleue pointillée), de l'échantillon B_{22} (tirés rouges), comparés aux polymorphes cristallins de SiO_2 , l' α -cristobalite (en gras) et la coésite (ligne pointillée et tirets rouge).

par rapport à l'échantillon B_{22} .

On peut noter que le spectre Raman de la silice non densifiée et l'échantillon B_{22} présentent tous deux des similarités avec les références cristallines : la silice non densifiée et la cristobalite présentent toutes les deux une bande principale vers 415 cm^{-1} , alors que la coésite et l'échantillon B_{22} présentent une bande intense vers 520 cm^{-1} . Le déplacement de cette bande principale peut s'expliquer par une diminution importante de l'angle inter-tétraèdre $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ dans l'échantillon B_{22} . En effet la coésite étant constituée d'anneaux à 4 tétraèdres cette diminution de θ dans l'échantillon B_{22} correspond à une statistique d'anneau plus faible comparée à celle de la silice non densifiée où les anneaux à six sont majoritaires comme l'atteste la similitude avec le spectre de la cristobalite.

3.2.2 Détermination de la densification

La figure 6.1 représente les spectres Raman à pression atmosphérique des échantillons comprimés jusqu'à différentes pressions maximales : 12GPa pour l'échantillon B_{12} (en bleu), 15GPa pour l'échantillon B_{15} (vert), 19GPa pour l'échantillon R_{19} (rose) et enfin 22GPa pour l'échantillon B_{22} (rouge). Ces spectres Raman montrent que grâce aux différentes expériences réalisées en cellule à enclumes de diamant, on a obtenu une gamme de verres de silice densifiés présentant des densifications différentes. On ne peut pas mesurer la densité de ces échantillons par des méthodes conventionnelles à cause de la taille micrométrique des échantillons densifiés en cellule à enclumes de diamant. Afin cependant de déterminer leurs densifications nous avons utilisé la

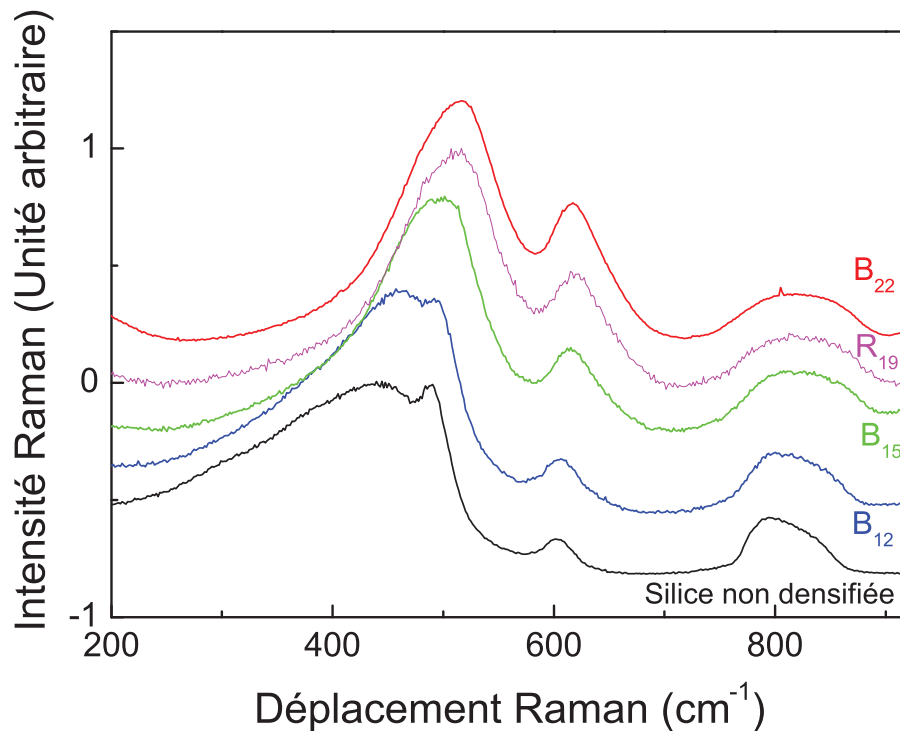


FIGURE 3.6 – Spectres Raman *ex situ* à pression atmosphérique de verre de silice non densifié (noir) et des échantillons densifiés : échantillon B_{12} (bleu), l'échantillon B_{15} (vert), échantillon R_{19} (rose) et échantillon B_{22} (rouge).

méthode originale décrite dans la référence [161]. Cette méthode utilise les spectres Raman à pression atmosphérique des échantillon densifiés et de la silice non densifiée (cf figure 6.1) en déterminant le centre de gravité de la position de la bande principale (appelé σ). La méthode du calcul de σ est décrite dans l'annexe B. En effet la mesure simple de la position du maximum induisant des erreurs [16]. Une courbe de calibration a été réalisée dans la référence suivante [161], afin de relier la position de σ à la densité du verre. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.2. La gamme de densification obtenue s'étend de 5% (R_{12}) à 21% (B_{22}). Notons que 21% est le taux maximum de densification obtenu dans un verre de silice et qu'il est obtenu pour des échantillons ayant été comprimés au-delà de 20 GPa [8, 131, 132].

3.2.3 Interprétations structurales sur la densification

La densification partielle ou totale observée dans le verre de silice serait causée principalement par des modifications de l'ordre à moyenne distance [15, 134, 135]. Afin de caractériser ces modifications nous allons utiliser les résultats obtenus grâce aux spectres Raman des verres densifiés. La silice non densifiée est caractérisée par une large distribution de l'angle θ de 120° à 180° centrée autour de $\theta = 150^\circ$. Cette distribution reflète une large distribution de taille d'anneaux de tétraèdres de SiO_4 comprise entre 3 et 10 avec une valeur maximale pour les cycles à 6 tétraèdres. Dans le domaine élastique de la silice, on observe une diminution réversible de l'angle θ avec la pression. Au-delà de la limite élastique, on observe une diminution de l'angle Si-O-Si de $\sim 144^\circ - 139^\circ$ jusqu'à $\sim 138^\circ - 139^\circ$ pour un verre densifié à 21%. Cette diminution de θ a été

Nom	Pression maximale atteinte	Milieu transmetteur de pression	Expériences	densité	densification
R_{12}	12GPa	Methanol	Raman <i>in situ</i>	2.30 g/cm ³	5%
R_{19}	19GPa	Methanol	Raman <i>in situ</i>	2.62 g/cm ³	19%
B_{12}	12GPa	Argon	Brillouin <i>in situ</i> et Raman à pression atmosphérique	2.30 g/cm ³	5%
B_{15}	15GPa	Argon	Brillouin <i>in situ</i> et Raman à pression atmosphérique	2.46 g/cm ³	14%
B_{22}	22GPa	Argon	Brillouin <i>in situ</i> et Raman à pression atmosphérique	2.66 g/cm ³	21%

TABLE 3.1 – Tableau résumant les différents échantillons étudiés.

observée en RMN [135], diffraction des neutrons [134], EXAFS [108] ou encore par simulations de dynamique moléculaire [134,162]. Cette importante diminution de θ serait liée à une diminution de la taille des anneaux. Ce qui pourrait aussi expliquer la densification de 21% observée. Bien que des résultats de simulations aient prédits soit la diminution de la taille des cycles [137], soit au contraire leur augmentation [163] avec la densification; des résultats d'études Raman [15,132] confirment la diminution de la taille des anneaux comme l'atteste l'augmentation de la bande D_2 après la densification. Nos résultats sont en accord avec la diminution de la taille des cycles observée précédemment. En effet comme il l'a été dit précédemment sur la figure 3.5, la position de la bande principale Raman de l'échantillon comprimé à 22GPa (vers 515 cm⁻¹) est proche de celle de la coésite (vers 520cm⁻¹). Cette bande est caractéristique des anneaux à 4 tétraèdres (bande D_1). De plus nous observons aussi sur la figure 3.5, l'augmentation de l'intensité de la bande D_2 (caractéristique des anneaux à trois tétraèdres) pour les échantillons densifiés, correspondant à l'augmentation de la proportion d'anneaux à 3 tétraèdres.

Au delà de la limite élastique vers 9GPa, le taux de déplacement de l'angle θ est plus faible [42] à cause de l'encombrement stérique important. Pour répondre à la contrainte extérieure imposée par la pression il y a distorsion des tétraèdres menant au changement de coordinence des atomes de silicium vers la coordinence 6. Des expériences d'EXAFS *in situ* réalisées au seuil K du Germanium ont montré le passage en coordinence 6 du germanium à partir de 6GPa [143]. On ne peut pas mesurer le spectre EXAFS du silicium *in situ* à cause du recouvrement de l'absorption du silicium et des diamants de la cellule à enclumes de diamants. Seules les mesures d'EXAFS permettent une détermination directe du nombre de coordination des atomes. D'autres expériences ont donc été réalisées afin de déterminer la coordination des atomes de silicium dans le verre de SiO_2 . Il s'agit de mesures de diffraction des Rayon-X [5,136,164,165], de diffusion Raman des Rayon-X [166], d'absorption IR [167] ou encore de dynamique moléculaire [137,138,162]. Toutes ces études montrent que l'unité de base (le tétraèdre SiO_4) disparaît progressivement dans une

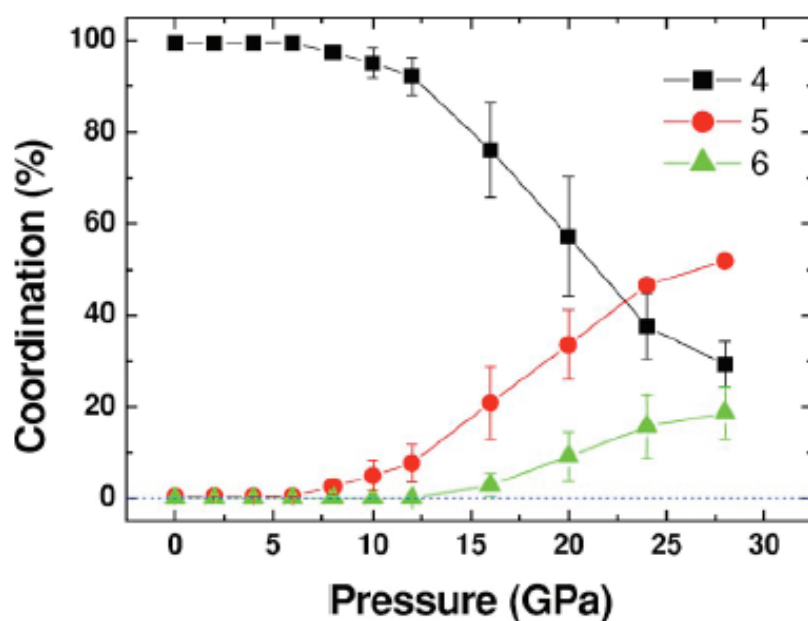


FIGURE 3.7 – Simulation du changement de coordinence de l'atome de silicium dans le verre de silice comprimé jusqu'à 30 GPa obtenus par Liang et al. [137].

gamme de pression comprise entre 10 et 25 GPa, au profit de l'unité octaédrique (SiO_6). Jusqu'à 50 GPa, où les atomes de silicium sont tous hexa-coordonnés. Cette modification de la coordinence des atomes de silicium est complètement réversible. En effet lors de la descente en pression et après retour à pression atmosphérique tous les atomes de silicium sont de nouveau en coordinence 4. Il n'existe quasiment pas d'études *in situ* lors de la décompression mais il pourrait y avoir une hysteresis pour la pression de retour en coordinence 4 comme pour les atomes de germanium dans le verre de GeO_2 [143]. Liang et al [137] observent un début de changement de coordinence des atomes de silicium à partir de 10 GPa avec un passage en coordinence 5 (cf figure 3.7). Les résultats de diffraction X montrent l'augmentation de la coordinence moyenne du silicium à partir de 15-20 GPa avec une coordinence moyenne de 5 vers 30 GPa (cf figure 3.8) et de presque 6 au delà de 40 GPa [5].

La diminution de la statistique d'anneaux observée pourrait être reliée à cette augmentation du nombre de coordination moyen du silicium. Celle-ci nécessitant des ruptures de liaisons Si-O qui pourraient conduire à la diminution de la taille des anneaux. La diminution de θ suivie de ces ruptures de liaisons menant à la diminution de la taille des cycles (et par conséquent aussi de l'angle θ) seraient à l'origine de la densification observée à partir de 9 GPa dans le verre de silice pur. La densification mène à l'apparition d'une forme haute densité de la silice appelée forme HDA (pour High Density Amorphous state) en opposition à la forme non densifiée de basse densité de la silice : LDA (en référence à Low Density Amorphous state). L'ordre à moyenne distance de la forme HDA diffère de celui de la forme LDA par une augmentation relative de la proportion des petits cycles c'est à dire à 3 et 4 tétraèdres.

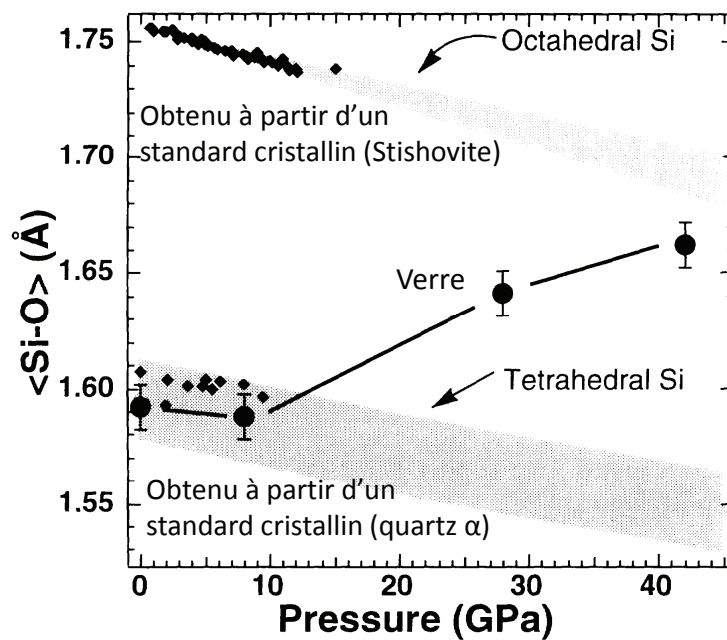


FIGURE 3.8 – Évolution de la distance moyenne Si-O dans le verre de silice jusqu'à 42 GPa [5].

3.3 Propriétés élastiques de la silice densifiée

Des expériences de simulations par dynamique moléculaire [162, 168] et de diffusion Brillouin [8, 9] ont montré que l'anomalie élastique de la silice disparaissait dans une silice densifiée au maximum c'est à dire à 21%. Il existe cependant peu d'études dans la littérature sur le comportement élastique du verre de silice partiellement densifié : en particulier sur la présence ou non de l'anomalie élastique dans un verre partiellement densifié. Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus sur les propriétés élastiques *in situ* de verres densifiés à différentes pressions. La spectroscopie Brillouin est un outil de choix pour étudier les propriétés élastiques d'un matériau amorphe. En effet elle permet à travers la mesure *in situ* de la fréquence Brillouin et donc la vitesse du son de remonter à de nombreux paramètres élastiques. La spectroscopie Raman permet quant à elle de caractériser *in situ* les modifications de l'ordre à moyenne distance dans les verres étudiés. L'étude du comportement *in situ* de la silice sous pression va permettre de mieux comprendre structurellement et de quantifier l'avancement de la réaction $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$.

3.3.1 Expériences réalisées

Des études Ramans et Brillouin *in situ* sous pression ont été réalisées en cellule à enclumes de diamant. Le méthanol a été utilisé comme milieu transmetteur de pression au lieu du mélange habituel Méthanol(16)/Ethanol(3)/Eau(1) à cause du recouvrement des pics Raman de la silice et de l'éthanol dans la zone d'intérêt. Le méthanol bien que moins hydrostatique que le mélange Méthanol(16)/Ethanol(3)/Eau(1) est cependant quasi-hydrostatique jusqu'à 9GPa [43]. Pour les mesures Brillouin l'argon a été utilisé comme milieu transmetteur de pression afin d'éviter le recouvrement entre le pic Brillouin de la silice et celui du milieu transmetteur de pression. L'argon est quasi-hydrostatique jusqu'à environ 19GPa [44]. Les expériences réalisées dans le paragraphe 1.5.1.2, avec deux milieux transmetteurs de pression différents (Argon et Méthanol/éthanol/eau) sur un verre d'alumino sodo silicate montre que l'argon est un "bon" milieu transmetteur de pression quasi-hydrostatique jusqu'à 19GPa. De plus l'argon ne modifie pas les propriétés élastiques à basses pressions, comme par exemple la présence ou non d'un minimum de la fréquence Brillouin dans l'expérience du paragraphe 1.5.1.2.

Les cinq échantillons ont été densifiés par compression jusqu'à 5 pressions maximales différentes : 12GPa (échantillon R_{12}) et 19GPa (échantillon R_{19}) pour les mesures par spectroscopie Raman et 12GPa (échantillon B_{12}), 15GPa (échantillon B_{15}) et 22GPa (échantillon B_{22}) pour les mesures par spectroscopie Brillouin. Pour chacun de ces échantillons, les spectres Raman ou Brillouin ont été enregistrés *in situ* lors de la compression jusqu'à la pression maximale atteinte et lors de la décompression jusqu'à retour à pression atmosphérique. Le tableau 3.2 résume le nom de ces échantillons, la pression maximale atteinte, les expériences réalisées ainsi que les densités calculées précédemment. Ensuite un second cycle de compression/décompression a été réalisé jusqu'à 5GPa sur ces mêmes échantillons densifiés. Ce second cycle se trouve dans la gamme de pression de l'anomalie élastique. Les mesures Raman et Brillouin effectuées lors de ce second cycles ont permis le suivi *in situ* de l'évolution des propriétés élastiques et structurales des échantillons densifiés. La cellule à enclumes de diamant permet l'étude *in situ* et en plus d'obtenir un pas de pression extrêmement précis (de l'ordre de 0,2GPa). Pour des raisons de contraintes expéri-

mentales certains échantillons ont été laissés sous pression pendant quelques jours et aucun effet temporel n'a été observé.

3.3.2 Disparition progressive de l'anomalie élastique avec la densification

3.3.2.1 Étude par spectroscopie Raman

La position de la bande principale (BP) de la silice est reliée à la valeur de l'angle θ grâce à la relation de Sen et Thorpe [62] 3.1. En effet lorsque la position de la BP se déplace vers des plus grandes valeurs du déplacement Raman cela correspond à une diminution de l'angle inter-tétraédral θ .

$$\omega_{MB}^2 = (\alpha/m_O) * (1 + \cos(\theta_{Si-O-Si})) \quad (3.1)$$

Dans l'équation 3.1, ω_{MB} est la pulsation de la bande principale s^{-1} , α la constante de raideur de la liaison Si-O, m_O la masse de l'atome d'oxygène en Kg et $\theta_{Si-O-Si}$ la valeur de l'angle inter-tétraèdre en $^\circ$. La Figure 3.9 représente l'évolution *in situ* de la position du maximum de la bande principale en fonction de la pression pour les deux cycles de compression/décompression réalisés sur les échantillons R_{12} (en bleu) et R_{19} (en rouge). La position de ce maximum a été évaluée grâce à un ajustement gaussien de la bande principale. Les échantillons ont été comprimés lors d'un premier cycle jusqu'à la pression maximale atteinte de 12 ou 19GPa (symboles fermés), suivi d'un second cycle restreint au domaine élastique c'est à dire 1bar-5GPa (symboles ouverts). On remarque que pour la décompression et la seconde compression jusqu'à 5GPa l'évolution de la BP avec la pression est identique (superposition des symboles ouverts et fermés sur la figure 3.9), ceci montre le comportement élastique des échantillons densifiés à 12 et 19GPa dans la gamme 1bar-5GPa.

Lors de la première montée en pression, on peut observer la non linéarité de la position de la BP avec la pression dans le domaine élastique (0,1MPa-5GPa). Comme il l'a été dit précédemment cette évolution non linéaire a été interprétée comme une signature de l'anomalie élastique au niveau macroscopique [157]. Au-delà du régime élastique l'évolution de la position de la BP est linéaire (droite noire). Au début de la décompression à partir de la pression maximale atteinte et jusqu'à environ 5GPa, le déplacement de la BP est linéaire (droites bleue et rouge), cependant la pente est plus faible que lors de la première montée en pression : $-5.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour l'échantillon R_{12} et $-3.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour l'échantillon R_{19} . Après ce comportement linéaire la position de la BP évolue différemment lors de la décompression.

Afin de mieux observer ce comportement, la figure 3.10 est un zoom de la position de la BP dans le domaine élastique (1Bar-5GPa). Cette figure permet de comparer les comportements élastiques de la silice non densifiée (en noire), de l'échantillon comprimé à 12GPa (R_{12} en bleu) et de l'échantillon comprimé à 19GPa (R_{19} en rouge). Pour l'échantillon R_{12} , la non linéarité de la position de la BP persiste lors de la décompression. Cependant cette non linéarité est moins marquée que lors de la première compression, comme l'atteste l'intensité de la dérivée de la position de la bande principale insérée dans la figure 3.10 : bleue pour l'échantillon R_{12} , noire pour la silice non densifiée. La variation de la dérivée de l'échantillon R_{12} bien que moins intense

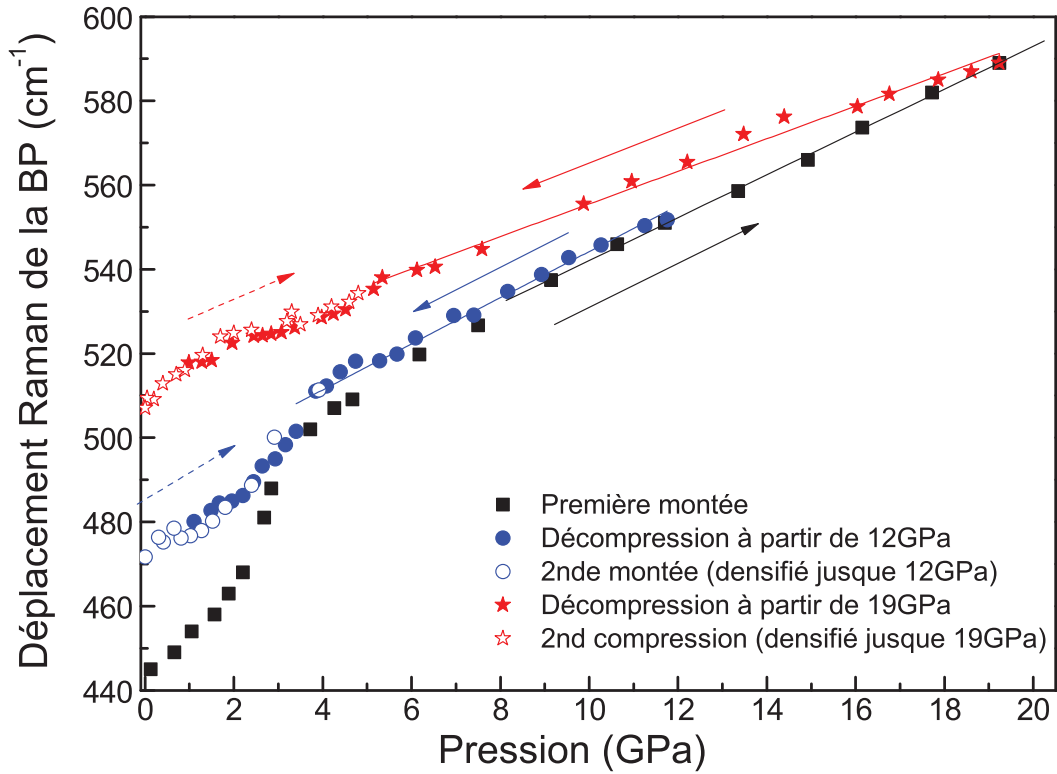


FIGURE 3.9 – Déplacement Raman de la bande principale : SiO_2 non densifié comprimé jusqu'à 19 GPa (carrés pleins), décompression de SiO_2 à partir de 12 GPa (cercles bleus), décompression de SiO_2 à partir de 19 GPa (étoiles rouges). Symboles ouverts : mêmes échantillons après le premier cycle de compression/décompression puis une seconde compression jusqu'à 5 GPa.

que lors de la première compression, présente toujours un minimum vers 3 GPa comme lors de la première compression. Ce minimum se trouve vers 2,5 GPa lors de la première compression et a été interprété comme une signature de la transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Pour l'échantillon R_{19} , il n'y a plus de minimum de la dérivée de la position de la bande principale mais plutôt une rupture de pente vers 1,9 GPa. Le comportement élastique de cet échantillon est différent de l'échantillon non densifié ou de celui densifié partiellement R_{12} , ce qui est en accord avec les différences observées sur les spectres Raman à pression atmosphérique de la figure 3.5.

3.3.2.2 Étude par spectroscopie Brillouin

Ces résultats Raman peuvent être corrélés à des mesures Brillouin. Comme il l'a été dit précédemment, la fréquence Brillouin ν_b dans la géométrie de rétro-diffusion utilisée peut être reliée à la vitesse des ondes longitudinales dans la silice V_l , sachant qu'ici $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$.

$$\nu_b = \frac{2nV_l}{\lambda_0} \quad (3.2)$$

L'indice optique de la silice pure $n(P)$ augmente avec la pression [9, 59]. En effet Zha et al. ont montré que lors de la première compression entre la pression ambiante et 60 GPa l'indice n variait

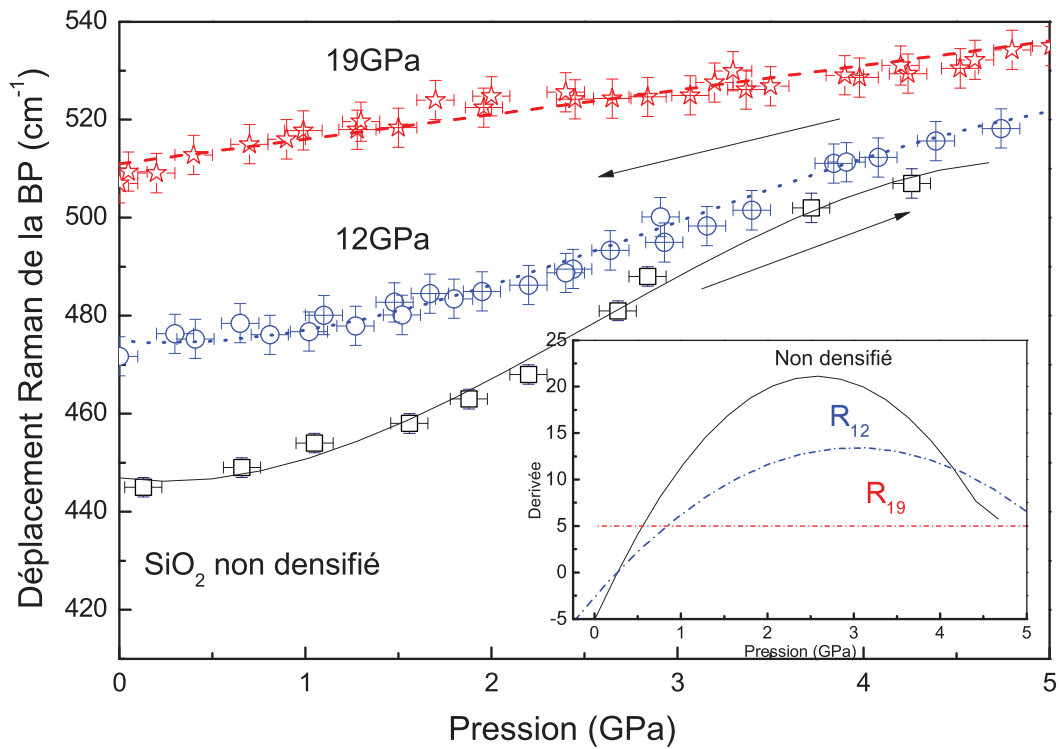


FIGURE 3.10 – Déplacement Raman de la bande principale dans le régime élastique. Carrés : SiO_2 non densifié lors de la première compression [157]. Cercles bleus : échantillon R_{12} lors de la décompression. Étoiles rouges : échantillon R_{19} lors de la décompression. Les lignes pleines correspondent à des régressions linéaires servant de guides pour les yeux.

avec la pression suivant la relation suivante :

$$n(P) = 1,459 + 1,147 * 10^{-2} * P - 6,68 * 10^{-5} * P^2 \quad (3.3)$$

Entre la pression atmosphérique et 20 GPa, cette relation peut être approximée par une régression linéaire. Ne connaissant pas la relation exacte entre l'indice optique n et la pression P lors de la décompression mais sachant que n décroît avec P lors de la décompression (vraisemblablement de manière linéaire en première approximation), nous avons décidé de garder comme paramètre d'étude la fréquence ν_b . L'évolution de la fréquence Brillouin reflète donc celle de la vitesse du son longitudinale dans la silice sous pression.

La figure 3.11 représente l'évolution de la fréquence Brillouin avec la pression lors de la compression jusqu'à 12 GPa (échantillon B_{12}) et jusqu'à 22 GPa (échantillon B_{22}) et lors de la décompression à partir de 12 GPa (échantillon B_{12}), 15 GPa (échantillon B_{15}) et 22 GPa (échantillon B_{22}). Afin de compléter ces résultats ceux de la thèse de Tran [30] (décompression à partir de 10 GPa) et ceux de Grimsditch [8] (compression et décompression jusqu'à 17 GPa) ont été ajoutés sur la figure 3.11.

Lors de la première compression (en noire), la fréquence Brillouin présente un minimum vers 2,5 GPa. Ce minimum correspond à l'anomalie élastique et a été observé précédemment lors de mesures Brillouin [8, 9, 169]. Ce minimum est toujours observé lors de la décompression de l'échantillon de Tran comprimé à 10 GPa (triangles noirs sur la figure 3.11) et pour l'échantillon

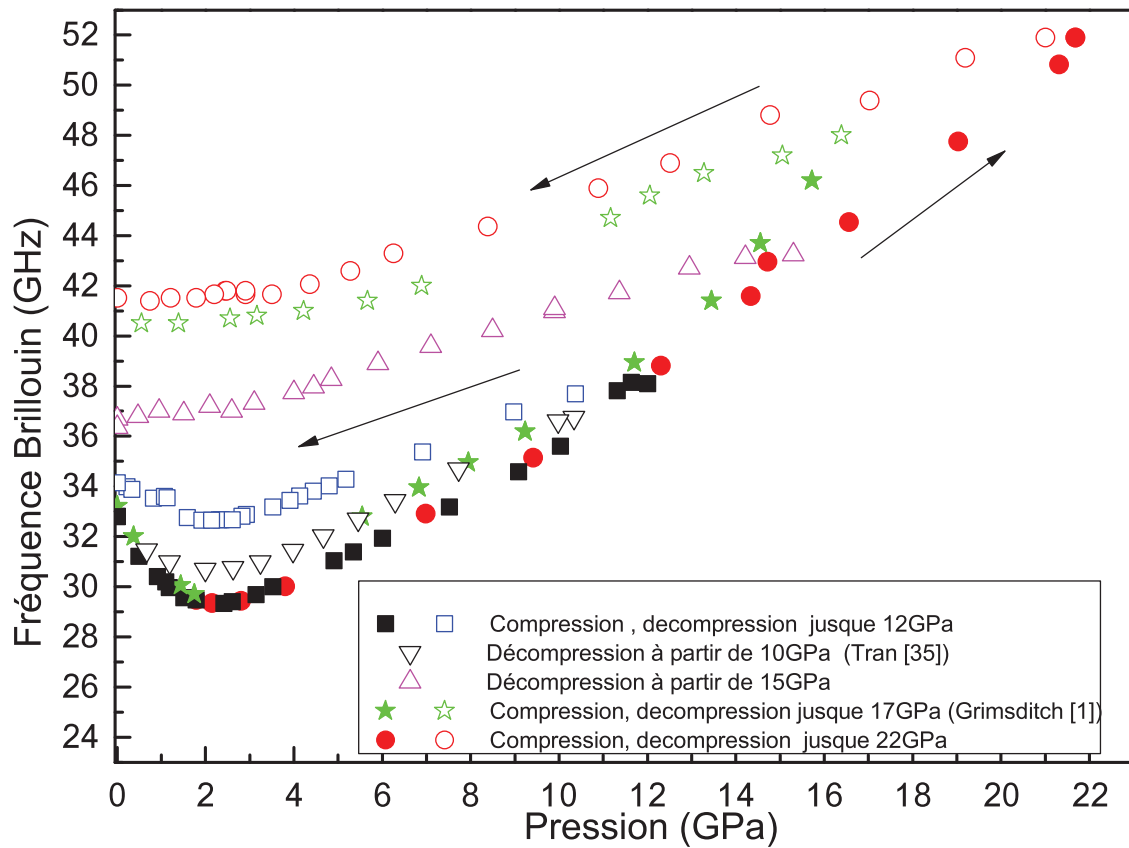


FIGURE 3.11 – Évolution de la fréquence Brillouin de la silice lors de la compression (carrés noirs) et la décompression (carrés bleus ouverts) de l'échantillon B_{12} . Évolution de la fréquence Brillouin de la silice lors de la décompression (triangles roses ouverts) de l'échantillon B_{15} . Évolution de la fréquence Brillouin de la silice lors de la compression (cercles rouges) et la décompression (cercles roses ouverts) pour l'échantillon B_{22} . Évolution de la fréquence Brillouin de la silice lors de la décompression à partir de 10 GPa (Tran [30]) et à partir de 17 GPa (Grimsditch et al. [8]).

B_{12} comprimé à 12 GPa (carrés bleus sur la figure 3.11). Il se trouve à la même position que lors de la première compression mais est de moins en moins marqué avec la pression maximale atteinte. Pour les échantillons comprimés au-delà de 12 GPa : 15 GPa, 17 GPa and 22 GPa, le minimum de la fréquence Brillouin a quasiment disparu. Après retour à pression atmosphérique la position de la fréquence Brillouin augmente avec la pression maximale atteinte : 41.6 GHz pour l'échantillon B_{22} , 40.5 GHz pour l'échantillon 17 GPa et 36.6 GHz pour l'échantillon B_{15} .

On peut remarquer que la fréquence Brillouin augmente plus vite lors de la compression de l'expérience réalisée par Grimsditch et al. Par exemple 48 GHz à 17 GPa pour les mesures de Grimsditch contre 44.5 GHz pour cette étude (échantillon B_{22}). Ce décalage peut être expliqué par la non-hydrostaticité au-delà de 10 GPa du milieu transmetteur de pression utilisé lors des mesures de Grimsditch (méthanol/éthanol (4/1)) contrairement à l'argon utilisé lors de cette étude [43, 44] (voir paragraphe 1.5.1.2 pour une discussion sur la quasi hydrostaticité de l'argon).

3.3.2.3 Interprétations sur le comportement élastique des échantillons densifiés

Le minimum de la fréquence Brillouin vers 2,5GPa est une signature de l'anomalie élastique. De plus comme il l'a été dit précédemment l'accentuation de l'augmentation de la position du maximum de la BP entre 2 et 3GPa observée en Raman est assimilée à une accentuation de la diminution de l'angle inter-tétraèdre θ et interprétée comme un changement de conformation des anneaux à six tétraèdres [11, 157].

Les résultats Raman et Brillouin (figures 3.10 et 3.11) à travers l'existence d'un minimum de la dérivée de la position de la BP en Raman ou d'un minimum de la fréquence Brillouin à 2,5GPa montrent tous deux que l'anomalie élastique persiste pour les échantillons comprimés jusqu'à 12GPa (échantillon B_{12} et échantillon de Tran comprimé à 10GPa) et disparaît pour les échantillons comprimés au-delà de 15GPa (échantillons B_{15} , R_{19} , B_{22}). La disparition de l'anomalie élastique a été observée en diffusion Brillouin pour des pressions de densification supérieures à 17GPa [8, 9] et est corroborée par des simulations [11, 162, 163, 168]). Nos résultats confirment ces études, tout en révélant que l'anomalie élastique disparaît *progressivement* dans des verres partiellement densifiés, c'est à dire présentant une densification inférieure à 5% (échantillon B_{12}). De plus elle disparaît complètement pour les verres présentant une densification supérieure à 14% (échantillons B_{15} , R_{19} , B_{22}).

De ces observations, on peut déduire une interprétation de la disparition progressive de l'anomalie élastique avec la densification. Cette interprétation consiste à considérer la coexistence dans les verres partiellement densifiés des deux structures locales : la forme basse densité (LDA) et la forme haute densité (HDA). Des études Raman [14, 16, 17] et Brillouin [12] ainsi que des simulations [13] ont mis en lumière la coexistence de ces deux structures LDA et HDA. On peut expliquer la coexistence de ces structures par la transformation structurale induite par la pression $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$. Cette transformation est progressive et commence pour des pressions maximales atteintes supérieures à la limite élastique de 9GPa. Elle est complète lorsque le taux maximal de densification est atteint à partir de 20GPa.

Le verre de silice à pression atmosphérique est considéré comme une structure purement LDA, caractérisée par une anomalie élastique. Cette anomalie élastique est associée structurellement à la transformation réversible vers 2,5GPa d'un état LDA β à un état LDA α .

$$\text{LDA}_\beta \leftrightarrow \text{LDA}_\alpha \quad (3.4)$$

L'échantillon comprimé jusqu'à 22GPa (échantillon B_{22}) a atteint la densification maximale de 21% et sera considéré comme une structure purement de type HDA. Les modifications du spectre Raman de cet échantillon ont montré que sa structure locale est plus proche de celle de la coésite c'est à dire avec de plus petits anneaux à 4 tétraèdres plus une proportion non négligeable d'anneaux à 3 tétraèdres. La diminution du nombre d'anneaux à 6 tétraèdres dans l'état HDA, lui fait perdre sa capacité d'effectuer la transformation $\text{LDA}_\alpha \rightarrow \text{LDA}_\beta$.

3.3.3 Quantification des espèces LDA-HDA

Lors de la densification, le ratio volumique des deux structures locales (LDA et HDA) varie. Nous allons ici décrire une manière originale de déterminer ce ratio à partir des mesures Brillouin afin d'étudier l'évolution de la transformation $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$ avec la pression maximale atteinte [170] et ainsi de mieux comprendre son évolution. En effet après que la première transformation $\text{LDA}_\alpha \rightarrow \text{LDA}_\beta$ ait eu lieu vers 2,5GPa, l'évolution de la fréquence Brillouin (fig. 3.11) est directement reliée à la proportion relative des espèces LDA et HDA. Lors de la première compression, on observe la diminution de volume réversible du verre de silice non densifié (LDA). Au-delà de la limite élastique de 9GPa, des ruptures de liaisons apparaissent menant au passage progressif à l'état HDA entre 9 et 22GPa. Les différentes pentes observées lors de la décompression entre 9 et 2,5GPa sur la figure 3.11 pour les échantillons comprimés à différentes pressions maximales reflètent l'évolution du ratio HDA/LDA. En effet en dessous de 2,5GPa on ne peut plus appliquer l'équation 3.5 à cause de la transformation réversible $\text{LDA}_\alpha \leftrightarrow \text{LDA}_\beta$, ni au dessus de 9GPa à cause de la transformation $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$. Dans la gamme de pression 9-2,5GPa on émet l'hypothèse que la fréquence Brillouin $\nu_{P_{max}}(P)$ d'un échantillon comprimé jusqu'à la pression maximale P_{max} peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de : $\nu_{HDA}(P)$ et de $\nu_{LDA}(P)$. Où l'on a introduit $x_{HDA}^{P_{max}}(P)$ qui est le ratio de HDA pour un verre comprimé jusqu'à la pression maximale atteinte P_{max} .

$$\nu_{P_{max}}(P) = x_{HDA}^{P_{max}}(P)\nu_{HDA}(P) + (1 - x_{HDA}^{P_{max}}(P))\nu_{LDA}(P) \quad (3.5)$$

Dans l'équation 3.5 $\nu_{HDA}(P)$ est la fréquence Brillouin de l'état pur HDA (assimilé à l'échantillon B_{22} , cercles rouges de la figure 3.11) et $\nu_{LDA}(P)$ est la fréquence Brillouin de l'état pur LDA (assimilé à la silice non densifiée, carrés noirs sur la figure 3.11). De l'équation 3.5, on peut déduire l'évolution de $x_{HDA}^{P_{max}}(P)$ lors de la décompression entre 9 et 2,5GPa (fig. 3.12).

On peut observer sur la figure 3.12, que pour une valeur donnée de P_{max} , $x_{HDA}^{P_{max}}(P)$ est quasi-constant lors de la décompression dans la gamme d'application du modèle, c'est à dire entre 9GPa et 2,5GPa, comme l'indique les ajustements par des constantes de la figure 3.12. On a alors dans ce cas $x_{HDA}^{P_{max}}(P) = x_{HDA}^{P_{max}}$. De ces valeurs déterminées expérimentalement de $x_{HDA}^{P_{max}}(P)$, on peut déduire la densité des échantillons à partir de l'additivité des masses volumiques :

$$\frac{1}{\rho_x} = \frac{x_{HDA}^{P_{max}}}{\rho_{HDA}} + \frac{1 - x_{HDA}^{P_{max}}}{\rho_{LDA}} \quad (3.6)$$

Dans l'équation 3.6 : ρ_x est la densité de l'échantillon densifié partiellement (qu'on cherche à calculer ici), ρ_{HDA} est la densité maximum pour d'un verre de silice densifié à 21% (ici 2,66g/cm³ pour l'échantillon B_{22}) et ρ_{LDA} est la densité de la silice à pression atmosphérique (soit 2,20g/cm³). En utilisant la relation 3.6, on peut calculer les densités des échantillons B_{12} et B_{15} . Ces densités calculées peuvent alors être comparées aux densité déduite des spectres Raman dans le paragraphe précédent [161] à partir de la courbe d'évolution de la densité en fonction de la pression maximale atteinte obtenue par T.Rouxel [133] : Les valeurs de densité calculées sont

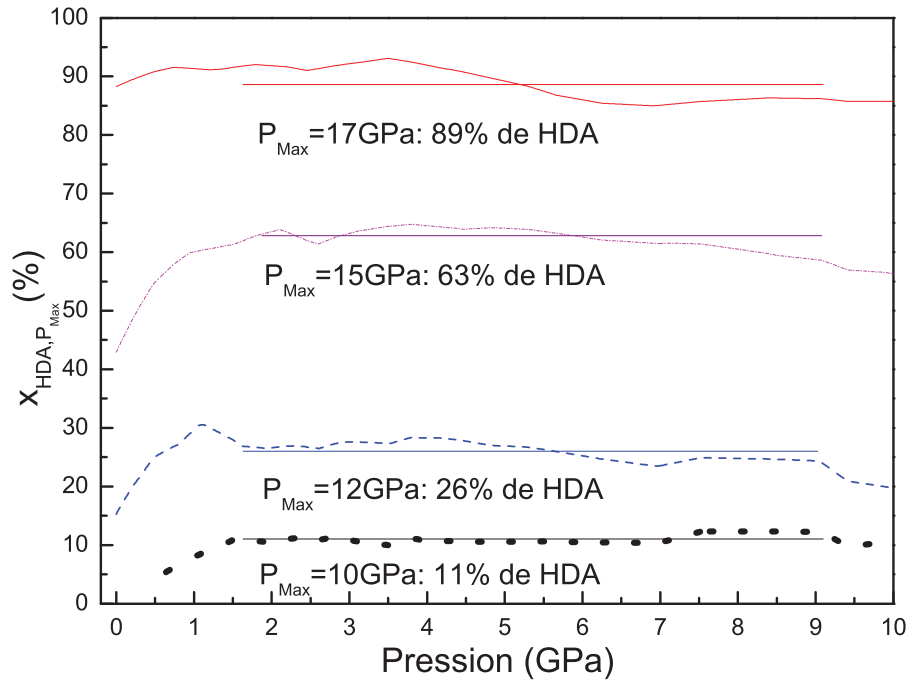


FIGURE 3.12 – Évolution de $x_{HDA}^{P_{Max}}(P)$ avec la pression pour les différentes pressions maximales atteintes. Les P_{Max} sont indiqués sur la figure, les résultats à 10 GPa et 17 GPa sont extraits des références suivantes [8, 30]. Les droites correspondent à des ajustements entre 2,5 et 9 GPa par des constantes.

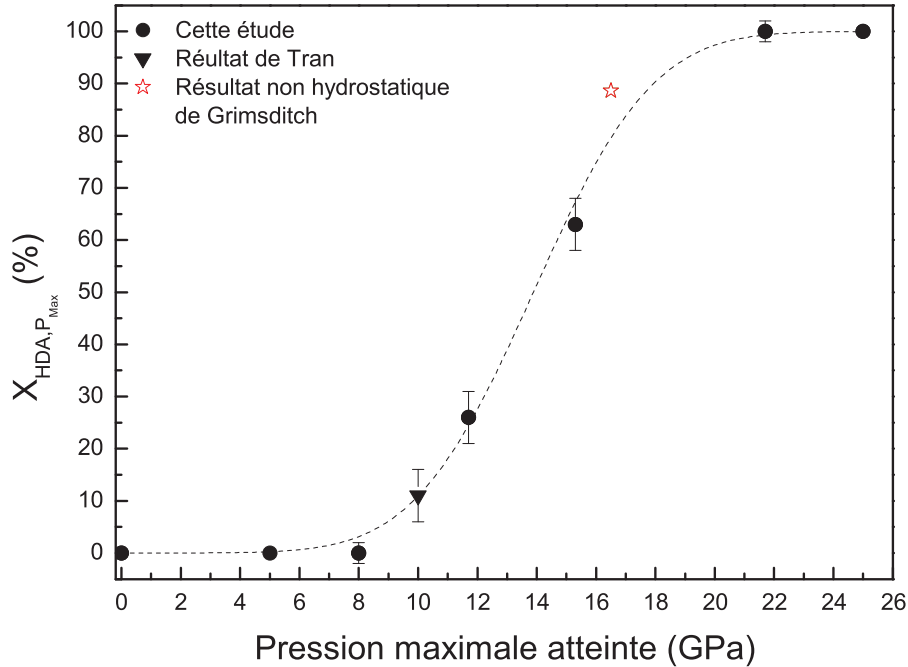


FIGURE 3.13 – Évolution du pourcentage de HDA en fonction de la pression maximale atteinte : les carrés correspondent aux résultats de cette étude, le triangle au résultat de Tran [30]. L'étoile rouge correspond au résultat non-hydrostatique de Grimsditch [8]. Les points à 8 et 20 GPa ont été déduits de [15, 131]. La ligne pointillée correspond à un ajustement par une loi de croissance.

Nom	Pression maximale atteinte	Densités calculées à partir de la relation 3.6	Densités calculées dans le paragraphe précédent 3.2 à partir de [133, 161]
B_{12}	12GPa	2,30g/cm ³	2,30g/cm ³
B_{15}	15GPa	2,44g/cm ³	2,46g/cm ³

TABLE 3.2 – Tableau résumant les différents échantillons étudiés.

très proches de celles déduites à partir de la courbe d'évolution des densités en fonction de la pression maximale atteinte.

Enfin il est intéressant de commenter l'évolution du pourcentage de HDA avec la pression maximale atteinte observable sur la figure 3.13. Entre 0 et 9 le comportement de la silice est élastique [15] : la structure locale de la silice est donc celle du LDA uniquement, d'où le point nul à 8GPa. Au-delà de la limite élastique à 9GPa, $x_{HDA, P_{max}}$ suit une loi de croissance jusqu'à atteindre le maximum de structures locales HDA possible pour une pression maximale atteinte de 20GPa. Ce maximum a ici été arbitrairement normalisé à 1.

À première vue la transformation structurale induite par la pression $LDA \rightarrow HDA$ semble être progressive mais il pourrait s'agir d'une transformation du premier ordre caché comme suggéré par Lacks [13]. En effet à cause du désordre inhérent aux verres les tensions sont distribuées de manières non uniformes [11]. De plus des simulations de dynamique moléculaire [58] et des expériences de spectroscopies vibrationnelles à basses fréquences [54, 55] ont montré que la réponse élastique du verre de silice n'est pas homogène mais au contraire présente des in-homogénéités à l'échelle nanométrique. De tels in-homogénéités et désordres pourraient contribuer de manière non négligeable à l'élargissement de la gamme de pression de transition $LDA \rightarrow HDA$. Dans ce cas la transition ne pourrait donc plus être abrupte dans les verres comme c'est le cas lors des transitions de phase du premier ordre dans les structures cristallines. Chaque structure locale présente au sein du verre subirait une transformation brutale à une pression spécifique qui pourrait alors être qualifiée de polyamorphique.

3.4 Conclusion

Des expériences de spectroscopies Raman et Brillouin *in situ* ont été réalisées sur des verres de silice purs présentant des densifications différentes. Il a été observé que l'anomalie élastique du verre de silice est encore observée pour un verre densifié partiellement à 12GPa. L'amplitude de cette anomalie élastique diminue avec la densification jusqu'à complètement disparaître pour des pressions maximales atteintes supérieures à 15GPa. La disparition complète de l'anomalie élastique se fait donc entre 12 et 15GPa.

Lors de la décompression le comportement de la fréquence Brillouin entre 9 et 2,5GPa a permis de suivre l'évolution *in situ* de la transformation structurale induite par la pression $LDA \rightarrow HDA$. Les structures locales LDA et HDA coexistent dans le verre de silice partiellement densifié, leur ratio relatif dépendant de la pression maximale atteinte. On observe que le ratio de HDA augmente à partir de 9 jusqu'à être maximal à 20GPa. Nous allons dans la suite présenter des résultats obtenus pour des verres plus complexes.

Etude *in situ* du verre de GeO_2

Comme il l'a été dit précédemment les verres d'oxydes de Germanium et de Silicium présentent des similitudes structurales comme par exemple un atome central formateur de réseau tétracoordonné ou encore un réseau complètement polymérisé. Cependant l'atome formateur de réseau est différent (atome de Germanium contre atome de Silicium dans la silice). La liaison Ge-O est beaucoup plus ionique que la liaison Si-O, ce qui entraîne des changements structuraux par rapport au verre de SiO_2 . Par exemple le verre de GeO_2 a une structure de départ beaucoup plus homogène que la silice [64] et subit des modifications structurales à des pressions inférieures à celles de la silice pure [74]. De plus des études précédentes ont montré un changement de coordinence réversible mais présentant un phénomène d'hystérésis des atomes de Germanium avec la pression [139, 143].

Il est donc très intéressant de comparer les comportements *in situ* sous pression des verres de GeO_2 et de SiO_2 afin de mieux comprendre les modifications structurales induites par la pression. Nous allons tout d'abord présenter et interpréter le comportement du verre de GeO_2 dans son domaine élastique. Puis nous allons présenter des résultats concernant la densification du verre de GeO_2 , à travers des études *in situ* par spectroscopies Raman et Brillouin. Ces résultats seront interprétés en termes de phénomènes à l'origine de la densification permanente dans le verre de GeO_2 .

4.1 Propriétés élastiques du verre de GeO_2

4.1.1 L'anomalie élastique dans le verre de GeO_2

Il semble légitime de se demander si le verre de GeO_2 se comporte comme un "verre normal" ou au contraire à un comportement élastique "anormal" comme le verre de silice. Comme il l'a été dit dans la partie 2.3 le verre de GeO_2 présente une structure de départ plus ordonnée que celle de la silice : valeur de l'angle inter-tétraèdre plus faible, distribution de l'angle inter-tétraèdre plus étroite [64] (c'est à dire $130 \pm 10^\circ$ contre $150 \pm 30^\circ$ dans la silice). De plus le spectre Raman du verre de GeO_2 à pression atmosphérique ressemble à celui d'un échantillon de verre de SiO_2 comprimé à 8GPa [74]. La limite élastique aux alentours de 4GPa est plus basse que dans la silice. L'existence d'une anomalie élastique ou non dans le verre de GeO_2 est moins évidente à observer. Si celle-ci existe elle est moins marquée et à une pression plus faible. Des mesures macroscopiques des constantes élastiques et acoustiques [7] et des simulations numériques [148,155] semblent montrer un comportement qui paraît anormal en dessous de 1GPa

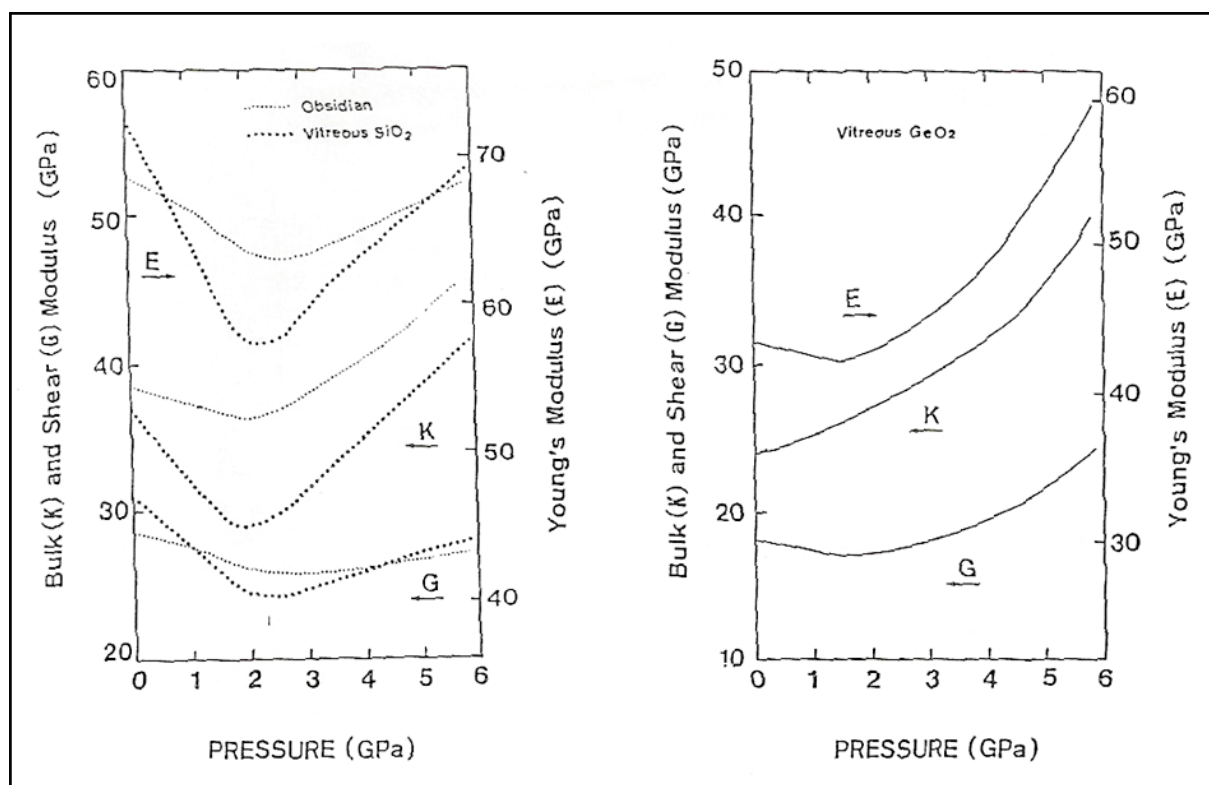


FIGURE 4.1 – Comparaison de l'évolution des modules élastiques avec la pression du verre de SiO_2 (à gauche) et de GeO_2 (à droite) [7]

La figure 4.1 montre la comparaison de l'évolution des modules élastiques avec la pression pour le verre de SiO_2 et de GeO_2 . La silice présente le minimum du module d'incompressibilité (K), d'Young (E) et de cisaillement (G). Le minimum de K est caractéristique de l'anomalie élastique. Le verre de GeO_2 présente un minimum E et de G en dessous de 2GPa et une sorte de plateau pour K en dessous de 1GPa. Il est difficile à partir de ce résultat de conclure sur

la présence ou non d’une anomalie élastique dans le verre de GeO_2 ; si celle-ci existe elle est à chercher dans une gamme de pression comprise entre la pression ambiante et 2GPa.

L’objectif de cette partie sera d’étudier les modifications des spectres Raman et Brillouin dans le domaine élastique du verre de GeO_2 , c’est-à-dire pour des pressions comprises entre 1bar et 4 GPa [74, 139]. Une attention toute particulière sera portée aux pressions inférieures à 2 GPa où l’anomalie élastique a les plus grandes chances de se situer.

4.1.2 Expériences réalisées

Afin d’étudier le comportement élastique du verre de GeO_2 des études Raman et Brillouin *in situ* sous pression ont été réalisées dans le domaine élastique du verre de GeO_2 en cellule à enclumes de diamant. Pour l’étude Raman, le méthanol a été utilisé comme milieu transmetteur de pression au lieu du mélange habituel Méthanol(16)/Ethanol(3)/Eau(1) à cause du recouvrement des pics Raman du verre de GeO_2 et de l’éthanol dans la zone d’intérêt. Pour les mesures Brillouin l’argon a été utilisé comme milieu transmetteur de pression afin d’éviter le recouvrement entre le pic Brillouin du verre de GeO_2 et celui du milieu transmetteur de pression.

4.1.3 Résultats expérimentaux dans le domaine élastique

La figure 4.2 représente la comparaison des spectres de la silice et du verre de GeO_2 à pression atmosphérique. La bande à 420 cm^{-1} est la bande principale (BP). Elle correspond au mode d’étirement symétrique de la liaison Ge-O-Ge [68, 69]. Comme pour le verre de SiO_2 la position de la BP de GeO_2 est reliée à la valeur de l’angle inter-tétraèdres θ grâce à la relation de Sen et Thorpe [62] (équation 4.1).

$$\omega_{MB}^2 = (\alpha/m_O) * (1 + \cos(\theta_{\text{Ge-O-Ge}})) \quad (4.1)$$

La position de la BP atteste ici d’une valeur moyenne de l’angle Ge-O-Ge plus faible que dans la silice à pression atmosphérique. La bande D_2 à 520 cm^{-1} , correspond à un mouvement de respiration des cycles à trois tétraèdres. Rappelons que cette bande est plus intense que dans la silice ce qui atteste de la plus grande proportion de petits cycles dans le verre de GeO_2 à pression atmosphérique. La bande D_1 de la silice caractéristique des anneaux à 4 tétraèdres est englobée dans la bande principale pour le verre de GeO_2 . L’étude de l’évolution *in situ* de l’évolution des spectres Raman avec la pression (figure 4.3) montre que les spectres gardent la même allure pour des pressions inférieures à 2 GPa. On observe principalement un déplacement de la bande principale vers les hautes fréquences qui correspond à une diminution de l’angle Ge-O-Ge lors de la compression dans le domaine élastique. La position du maximum de la bande principale a été évaluée grâce à un ajustement gaussien. La figure 4.4 représente l’évolution de la bande principale du verre de GeO_2 dans son domaine élastique, comparée aux résultats de T. Deschamps [42] obtenus pour la position de bande principale du verre de SiO_2 . On observe dans le cas du verre de GeO_2 un point d’inflexion beaucoup moins marqué que dans le cas de la silice et décalé vers les plus basses pressions (1GPa contre 2,5GPa) pour la silice.

Ces résultats Raman peuvent être corrélés à des mesures Brillouin. La fréquence Brillouin ν_b

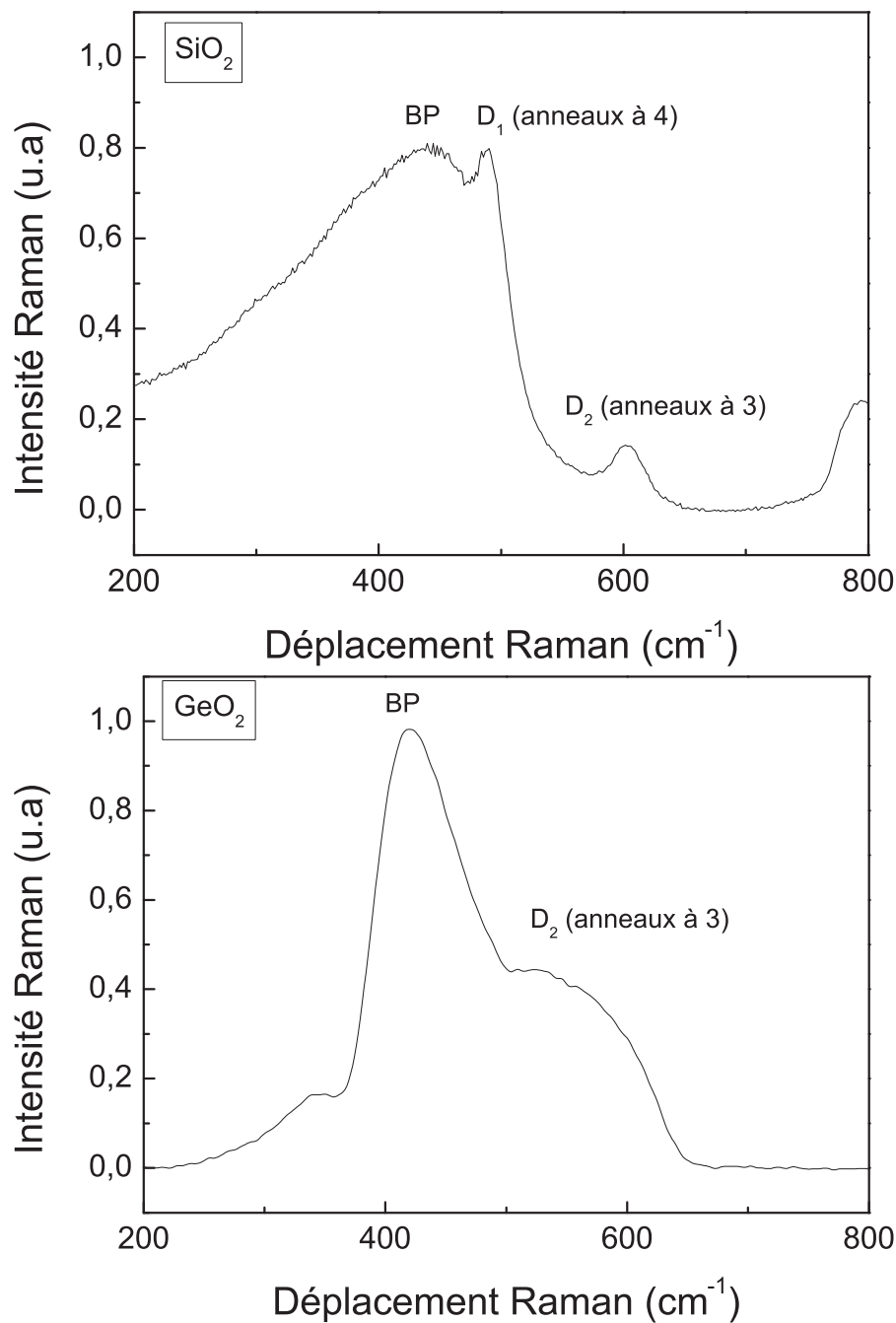


FIGURE 4.2 – Spectres Ramans des verres de SiO_2 (en haut) et GeO_2 (en bas) à pression atmosphérique enregistrés avec le spectromètre Renishaw et interprétation des principales bandes en terme de tailles d’anneaux.

dans la géométrie de rétro-diffusion utilisée peut être reliée à la vitesse des ondes longitudinales V_l , sachant qu’ici $\lambda_0=532\text{nm}$.

$$\nu_b = \frac{2nV_l}{\lambda_0} \quad (4.2)$$

Ne connaissant pas a priori l’évolution de l’indice optique $n(P)$ avec la pression, nous allons garder pour l’instant comme paramètre d’étude ν_b , sachant que son évolution reflète celle de la

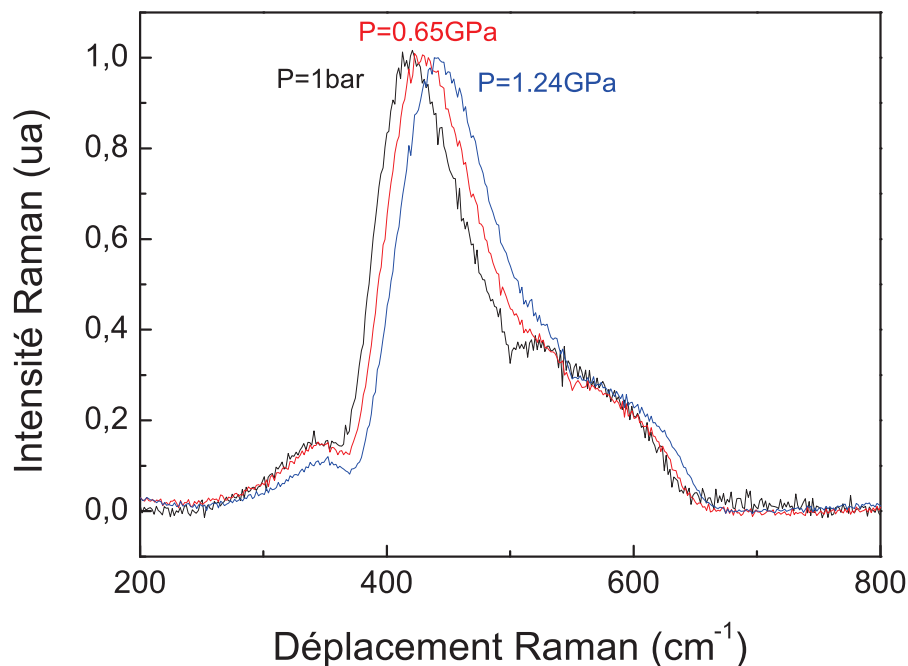


FIGURE 4.3 – Spectres Raman enregistrés *in situ* lors de la compression à $P=1\text{bar}$ (en noir), $P=0,65\text{GPa}$ (en rouge) et $P=1,24\text{GPa}$ (en bleu).

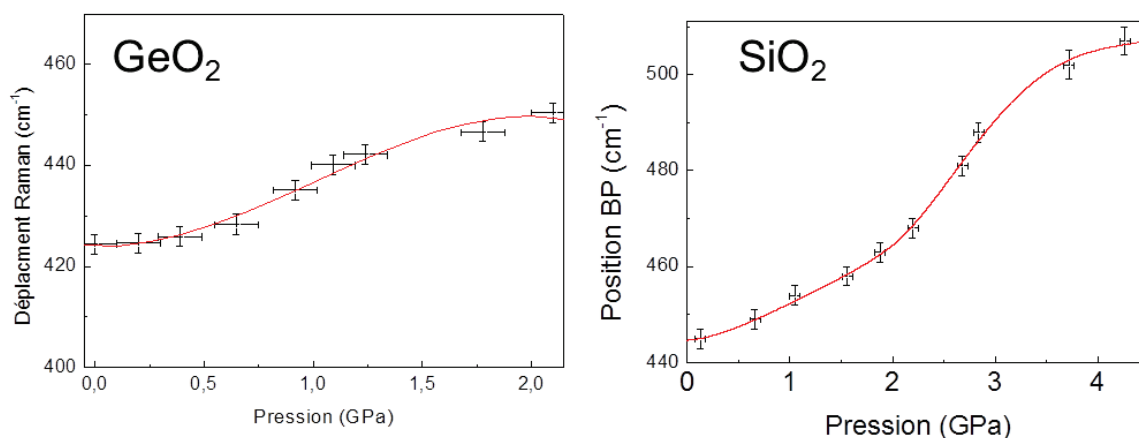


FIGURE 4.4 – Comparaison à la même échelle de l'évolution de la position de la bande principale avec la pression pour le verre de SiO_2 (à droite [42]) et pour le verre de GeO_2 (à gauche) dans leurs domaines élastiques respectifs.

vitesse du son longitudinale du verre de GeO_2 sous pression.

La figure 4.5 représente l'évolution de fréquence Brillouin du verre de GeO_2 dans son domaine élastique, comparée à la fréquence Brillouin du verre de SiO_2 (cf partie 3). Alors que le verre de SiO_2 , présente un minimum de sa fréquence Brillouin à $2,5\text{GPa}$ nettement visible, dans le cas du verre de GeO_2 , on n'observe pas de variation significative des fréquences Brillouin entre l'ambiante et $1,5\text{GPa}$.

Ce résultat a été comparé à celui obtenu par Suito et al. [7]. En effet l'évolution de K et de G

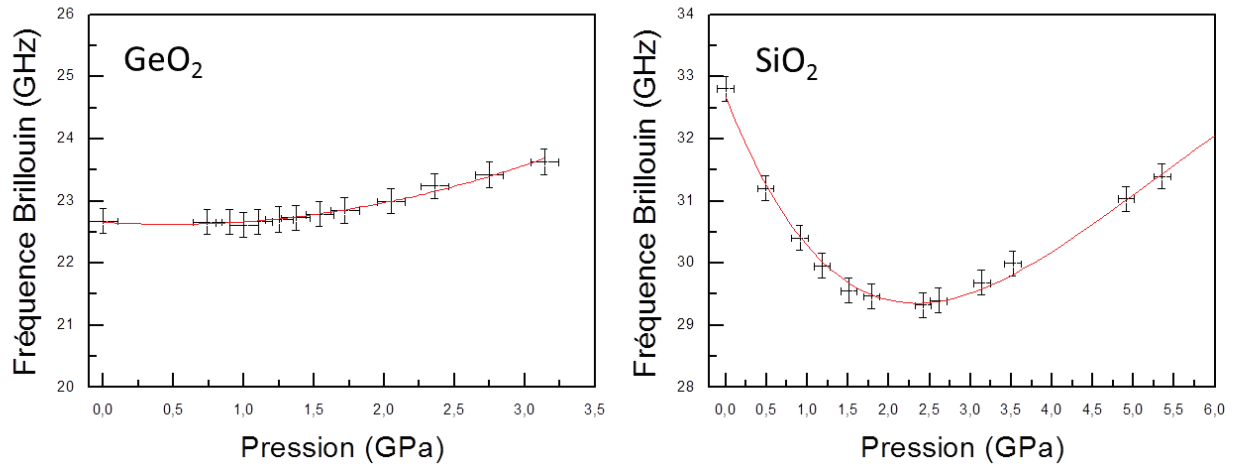


FIGURE 4.5 – Comparaison à la même échelle de l'évolution de la fréquence Brillouin en rétro-diffusion avec la pression pour le verre de SiO_2 (à droite) et pour le verre de GeO_2 (à gauche) dans leurs domaines élastiques respectifs.

avec la pression permet de déterminer le coefficient élastique C_{11} , grâce à la relation suivante :

$$C_{11} = K + \frac{4}{3}G \quad (4.3)$$

La fréquence Brillouin ν_b est reliée au coefficient élastique C_{11} :

$$\nu_b = \frac{2n(P)}{\lambda_0} * \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho(P)}} \quad (4.4)$$

On peut alors déterminer l'évolution de la masse volumique ρ avec la pression par intégration de la relation suivante :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dP} \quad (4.5)$$

La valeur de la masse volumique à pression ambiante du verre de GeO_2 est $\rho_0 = 3650 \text{ kg/m}^3$ [171]. Enfin l'évolution de l'indice optique n avec la pression a été déterminé grâce à la relation de Lorentz Lorentz [172], l'indice optique du verre de GeO_2 à pression ambiante à 532nm est $n_0 = 1,65$. Notons ici que cette relation permet d'affirmer que l'indice augmente de manière monotone avec la pression.

$$\frac{n^2 - 1}{\rho(n^2 - 2)} = \text{constante} = \frac{n_0^2 - 1}{\rho_0(n_0^2 - 2)} \quad (4.6)$$

Grâce à ces résultats on peut déduire de la figure 4.1 issue de l'article de Suito et al. [7], l'évolution de la fréquence Brillouin pour $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ obtenue par Suito et al. . La figure 4.6 compare ces résultats de la littérature (étoiles rouges) à ceux obtenus lors de ce travail.

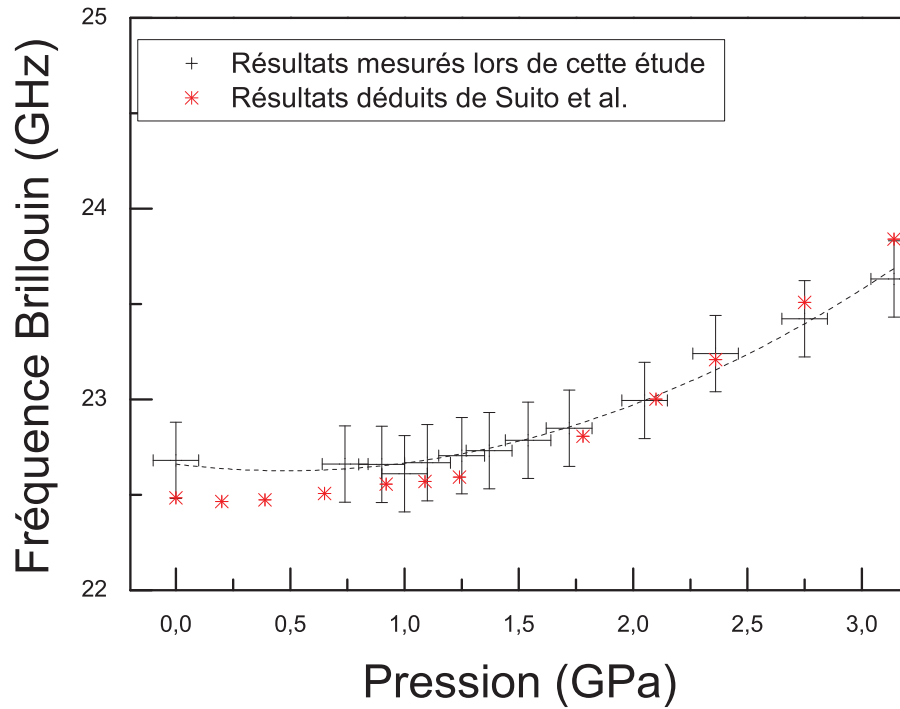


FIGURE 4.6 – Comparaison de l'évolution de la fréquence Brillouin pour $\lambda_0=532\text{nm}$ obtenue par Suito et al. (étoiles rouges) et de ceux déterminés *in situ* lors de ce travail (croix noirs).

4.1.4 Interprétations

Rappelons que dans le verre de SiO_2 le minimum de la fréquence Brillouin correspond à l'anomalie élastique et que l'accentuation de l'augmentation de la position du maximum de la BP entre 2 et 3GPa observée en Raman a été assimilée à une accentuation de la diminution de l'angle intertétraédrique θ . Cette accentuation a été interprétée comme un changement de conformation des anneaux à six tétraèdres de type $\beta \rightarrow \alpha$ [11,157] de la structure LDA.

Pour le verre de GeO_2 le minimum de la fréquence Brillouin a disparu et seul subsiste un plateau entre 1bar et 1,5GPa. La variation de l'angle θ pouvant être déduite des spectres Raman est beaucoup moins importante que dans le verre de silice mais on observe toujours une accentuation de la diminution de l'angle intertétraédrique entre 1bar et 1,5GPa, cette accentuation est maximale à 1GPa. Ces deux phénomènes sont de plus décalés à des pressions inférieures par rapport à la silice : 1GPa contre 2,5GPa dans la silice. Ces résultats montrent que l'anomalie élastique ne subsiste que faiblement dans le verre de GeO_2 et sont en accord avec l'évolution des modules élastiques obtenus par Suito (cf figure 4.6). Cette diminution de l'importance de l'anomalie élastique dans le verre de GeO_2 par rapport à la silice peut être expliquée par des différences structurales existant entre les deux verres.

Dans le cas du verre de GeO_2 ce changement de conformation des cycles à 6 tétraèdres serait moins visible car il concernerait en proportion beaucoup moins de cycles que dans le cas du verre de SiO_2 . Une explication de ce phénomène pourrait être la valeur de l'angle θ moyen plus faible dans le verre GeO_2 que dans le verre de SiO_2 . En effet la valeur moyenne de $\theta=133^\circ$ [64] correspond à une statistique d'anneaux décalée vers les plus petits angles, concrètement cela

signifie qu'il y a plus de cycles à 3 et 4 tétraèdres dans le verre de GeO_2 . Les anneaux à 3 et 4 tétraèdres ne subissant pas le changement de conformation cela pourrait expliquer la diminution de l'amplitude de l'anomalie. Le verre de GeO_2 à pression ambiante présente donc une structure contenant une proportion non négligeable de petits cycles qui correspondent plutôt à une structure locale de type HDA par analogie à ce qui a été observé lors de la densification de la silice. Ces structures locales expliqueraient la limite élastique plus basse dans le verre de GeO_2 que dans la silice (4GPa contre 9GPa dans la silice) ainsi que le taux maximum de densification plus faible dans le verre de GeO_2 (16% [142] contre 22% dans la silice).

4.2 Étude *in situ* de la densification du verre de GeO_2

Les mesures par spectroscopies Raman et Brillouin permettent également le suivi *in situ* des modifications structurales ayant lieu dans le verre de GeO_2 au-delà de son domaine élastique (c'est à dire au dessus de 4-6 GPa [74, 139]). Le but de cette étude est de mieux comprendre ces modifications structurales à l'origine du phénomène de densification permanente dans le verre de GeO_2 .

4.2.1 Le polyamorphisme dans le verre de GeO_2 ?

Contrairement au verre de SiO_2 , où le changement de coordinence des atomes de silicium pouvait être soumis à discussion, des mesures XAS (EXAFS) ont pu être réalisées *in situ* sur le verre de GeO_2 [143, 148, 149]. En particulier Itié et al (voir figure 4.7) ont montré un changement réversible de la coordinence des atomes de germanium. La longueur moyenne de la liaison $\text{l}_{\text{Ge-O}}$ augmente avec la pression à partir de 5 GPa de 1,74 à 1,84 Å et devient ainsi très proche vers 10-15 GPa de la longueur de liaison attendue lorsque les atomes de germanium sont en coordinence six. Le changement de coordinence des atomes de germanium présente un phénomène d'hysteresis. En effet lors de la décompression le retour en coordinence 4 des atomes de germanium se fait à plus basse pression (2-3 GPa) et plus brusquement. Ces auteurs postulent une transition amorphe-amorphe qui serait du premier ordre [143]. Ce changement de coordinence du germanium est corroboré par des études sur l'intensité Raman [139] et sur les bandes Raman [74]. Durben et al. [74] ont observé l'apparition et la disparition d'une bande basse fréquence (vers 280 cm^{-1}) lors de la compression et de la décompression. L'apparition de la bande basse fréquence à 280 cm^{-1} pourrait être une conséquence de ce changement de coordinence. Il existe plusieurs hypothèses concernant l'origine de cette bande : il pourrait s'agir de vibrations de la liaison Ge-Ge [73], ou encore d'un mode de vibration relié au mode B1g du GeO_2 de structure rutile à 166 cm^{-1} dû à des vibrations octaédriques [64].

Le changement de coordinence brutal est soumis à discussion par d'autres expériences de diffraction des RX [144, 145], de diffraction des neutrons [146, 147], d'EXAFS [148, 149] ou encore de dynamique moléculaire [150]. Les étapes du changement de coordinence des atomes de germanium sont encore à étudier et différentes hypothèses existent : comme un passage par un état intermédiaire de coordinence 5 suggéré par des simulations de dynamique moléculaire [150, 173], diffraction des R-X [145] ou encore la coexistence des espèces de coordinence 4 et 6 sur une large gamme de pressions, la coordinence 6 étant complètement atteinte pour des pressions de l'ordre de 30 GPa [148, 149, 174].

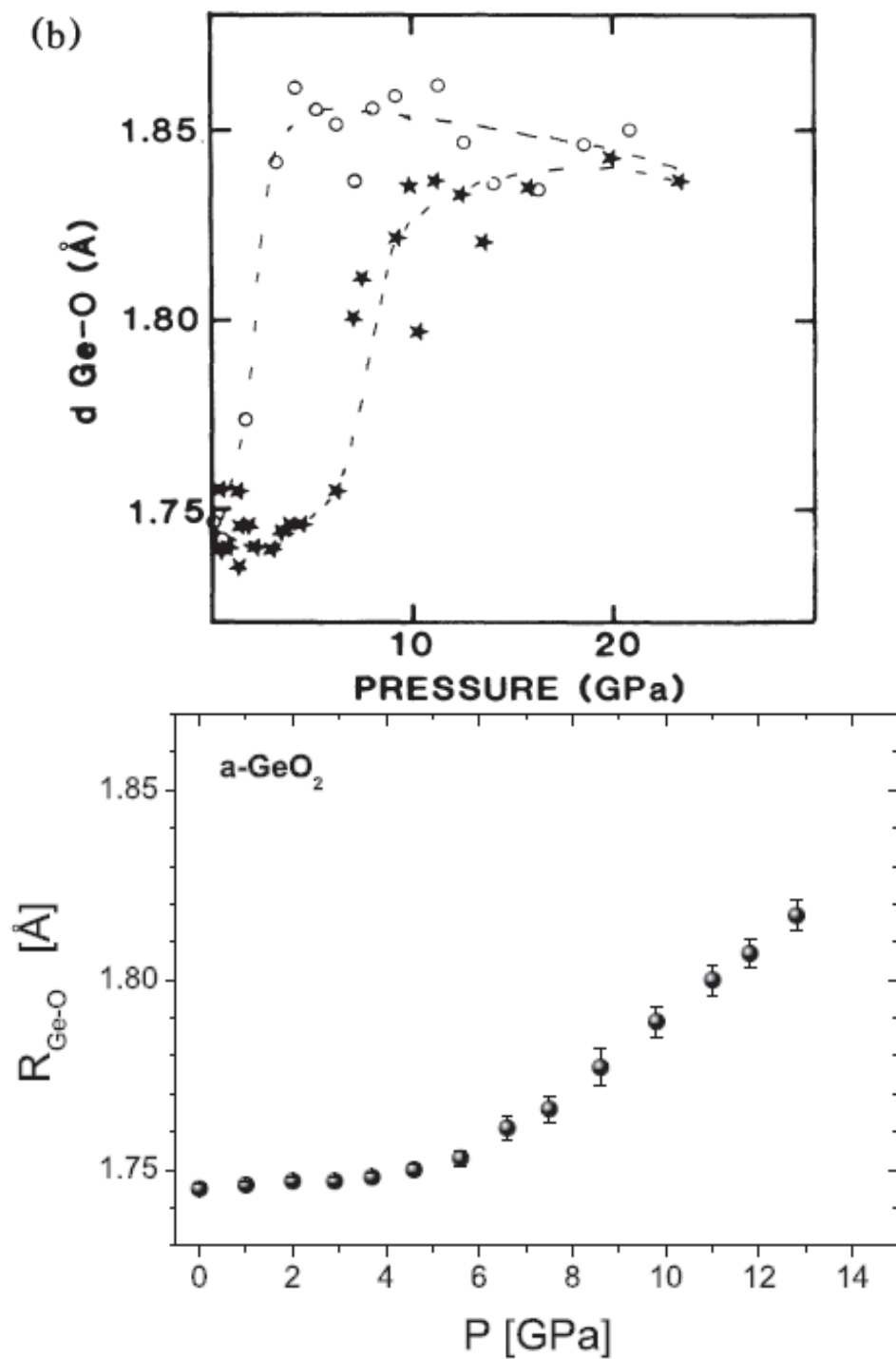


FIGURE 4.7 – Haut : évolution *in situ* de la distance Ge-O dans le verre de GeO_2 lors de la compression (étoiles) et lors de la décompression (ronds) déterminée en EXAFS par Itié et al. [143]. Bas : évolution *in situ* de la distance Ge-O lors de la compression pour une autre étude EXAFS de Vaccari [148].

4.2.2 Étude *in situ* par spectroscopie Raman de la densification

L'étude Raman *in situ* permet de suivre les modifications structurales de l'ordre à moyenne distance dans le verre de GeO_2 afin d'expliquer structurellement la densification.

4.2.2.1 Expériences réalisées

Deux chargements de la cellule à enclumes de diamant ont été réalisés. Le milieu transmetteur de pression utilisé ici est le méthanol. Deux échantillons de verres GeO_2 ont été comprimés jusqu'à des pressions de 9,5 et 15,4 GPa respectivement puis ont subi une décompression jusqu'à la pression atmosphérique. Les spectres Raman ont été enregistrés *in situ* lors de la compression et de la décompression.

4.2.2.2 Résultats expérimentaux

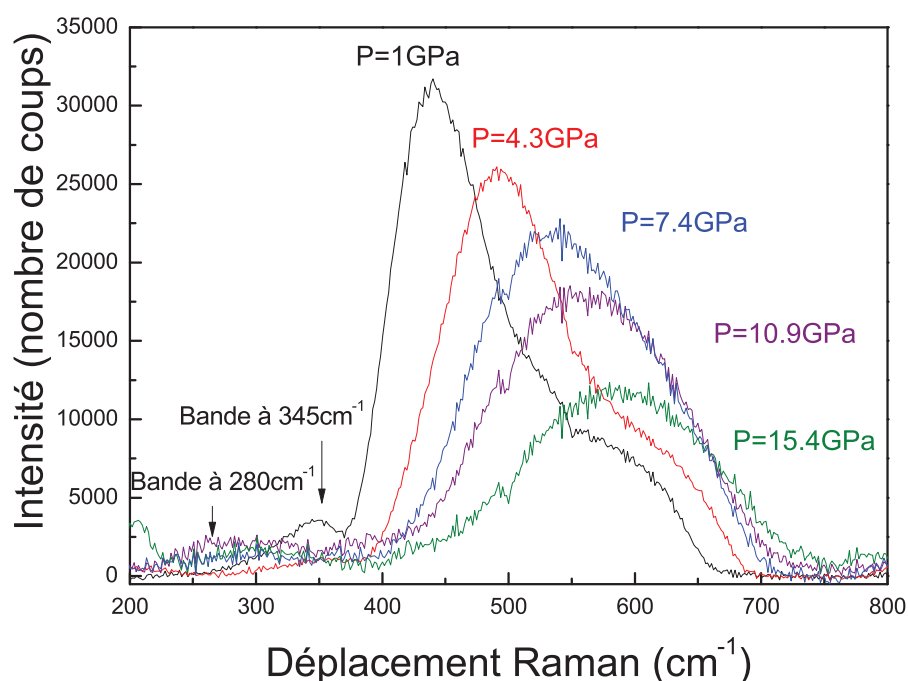


FIGURE 4.8 – Évolution *in situ* des spectres Raman lors de la compression du verre de GeO_2 à $P=1\text{GPa}$; $P=4,3\text{GPa}$; $P=7,4\text{GPa}$; $P=10,9\text{GPa}$ et $P=15,4\text{GPa}$.

L'étude de l'évolution *in situ* des spectres Raman avec la pression (voir figure 4.8) montre que ceux-ci présentent des modifications importantes de leurs bandes Raman. Tout d'abord, on peut noter que la bande principale continue de se décaler vers les hautes fréquences comme dans le domaine élastique. Elle se décale tellement qu'elle finit, vers 7,5GPa, par englober son épaulement à 550 cm^{-1} . On observe alors qu'une seule bande élargie vers 560 cm^{-1} , qui continue de se décaler lors de la montée en pression. La partie basse fréquence du spectre subit des modifications importantes (voir figure 4.8) : la bande à 345 cm^{-1} disparaît rapidement lorsque l'on augmente la pression, puis vers 7,5GPa apparaît une nouvelle bande. Cette bande est large et centrée vers 280 cm^{-1} . Les spectres Raman présentent les mêmes modifications pour les deux

séries d'expériences (montée en pression à 9,5 et à 15,4 GPa respectivement). On peut aussi constater une baisse de l'intensité des bandes des spectres Raman lors de la montée en pression. L'évolution *in situ* des spectres Raman avec la pression (figure 4.9) lors de la décompression

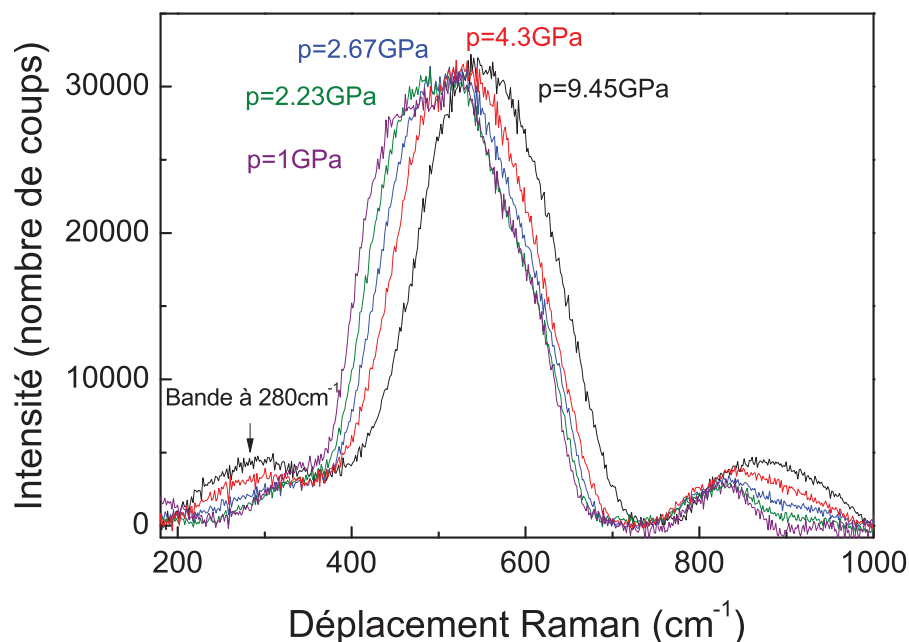


FIGURE 4.9 – Évolution *in situ* des spectres Raman lors de la décompression du verre de GeO_2 comprimé jusqu'à 15,4 GPa, à $P=9,5\text{ GPa}$; $P=4,3\text{ GPa}$; $P=2,7\text{ GPa}$; $P=2,2\text{ GPa}$ et $P=1\text{ GPa}$.

est la suivante : le maximum de la bande élargie diminue vers les basses fréquences mais moins rapidement que lors de la montée en pression, la bande élargie se scinde en deux bandes vers 2,7 GPa, ces deux bandes ayant à peu près la même intensité, un épaulement apparaît côté haute fréquence de ces deux bandes, côté basses fréquences : la bande à 280 cm^{-1} perd en intensité jusqu'à disparaître à $p=2,7\text{ GPa}$ et la bande à 345 cm^{-1} quant à elle réapparaît aux basses pressions.

4.2.2.3 Interprétations structurales de l'étude par spectroscopie Raman

Les modifications du spectre Raman observées lors de la compression (à 15,4 et 9,5 GPa) et de la décompression peuvent être confrontées avec les résultats des études précédentes réalisées sur le verre de GeO_2 . Durben et al [74] ont obtenu des spectres Raman similaires, en particulier présentant l'apparition et la disparition d'une bande basse fréquence (vers 280 cm^{-1}) lors de la compression (aux alentours de 7 GPa) et de la décompression (aux alentours de 3 GPa). L'apparition de la bande basse fréquence à 280 cm^{-1} a été interprété par Durben comme une conséquence du changement de coordinence des atomes de germanium de 4 à 6.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail montrent que la bande basse fréquence apparaît vers 7,5 GPa pour les deux séries de mesures. Cette bande correspondrait au passage des atomes de Germanium d'une coordinence 4 à une coordinence plus élevée (5 ou 6). Lors de la décompression (voir figure 4.9), on observe un faible déplacement de la bande principale ce qui laisse supposer qu'il y a peu de changement de l'angle inter-tétraèdre. Par contre la bande

basse fréquence disparaît vers 2,7 GPa, ce qui laisserait supposer que la coordinence des atomes de Germanium repasserait de 5-6 à 4 vers 2,7 GPa.

Ce changement de coordinence serait le phénomène structural le plus important lors de la décompression. De plus lors de la compression nous observons la fusion la bande principale et de la D_2 aux alentours de 7GPa et leur séparation lors de la décompression vers 3GPa. Le changement de coordinence des atomes de Germanium observé ici est réversible, mais présente un phénomène d'hystérésis similaire à celui observé en EXAFS [143]. En effet le retour à la coordinence 4 se fait pour une pression inférieure (2,7 GPa) à la pression pour laquelle le passage à la coordinence 6 s'est fait lors de la compression (7,5 GPa).

4.2.3 Étude *in situ* par spectroscopie Brillouin de la densification

Des expériences Brillouin *in situ* similaires à celles réalisées par spectroscopie Raman ont permis de d'avoir une autre approche du comportement du verre de GeO_2 sous pression.

4.2.3.1 Expériences réalisées

Deux chargements de la cellule à enclumes de diamants ont été réalisés. Le milieu transmetteur de pression utilisé ici est l'argon. Deux échantillons de verres GeO_2 ont été comprimés jusqu'à des pressions de 10,4 et 15,1GPa respectivement puis ont subi une décompression jusqu'à pression atmosphérique. L'échantillon comprimé à 15,1GPa a subi un second cycle de compression/décompression jusqu'à 10GPa. L'échantillon comprimé à 10,4GPa a subi un second cycle de compression/décompression jusqu'à 3GPa, ces résultats seront détaillés dans la partie sur le comportement élastique du verre de GeO_2 densifié. Les spectres Brillouin ont été enregistrés *in situ* lors des différentes compressions et décompressions.

4.2.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 4.10 représente l'évolution *in situ* de la fréquence Brillouin pour un échantillon de verre de GeO_2 comprimé jusqu'à 10,4GPa et lors de la décompression jusqu'à la pression atmosphérique.

Lors de la compression, l'intensité du signal a brusquement diminué aux alentours de 8GPa, d'où les barres d'erreur sur la position du pic Brillouin beaucoup plus grandes. En effet les barres d'erreurs correspondent à la résolution de l'appareil de mesure lorsque l'intensité est suffisante et aux largeurs des pics lorentziens pour les pics d'intensité très faible. Le temps de pause nécessaire afin d'obtenir en rapport signal/bruit satisfaisant est passé d'une dizaine de minutes à plusieurs heures. La perte de l'intensité du signal a été observée entre le point à 7,5GPa et le point à 8,9GPa. Lors de la décompression l'intensité du signal Brillouin a réaugmenté aux alentours de 2,4GPa, atteignant quasiment celle du verre GeO_2 non densifié. Nous n'avons pas de point de mesure entre 3,6 et 2,4GPa. On peut donc estimer le retour du signal entre 3,6 et 2,4GPa. Cette augmentation de l'intensité coïncide avec une diminution importante de la position de la fréquence Brillouin.

Dans le domaine élastique du verre de GeO_2 l'évolution de la fréquence Brillouin représentée sur la figure 4.10 présente un plateau jusque 1,5GPa comme décrit précédemment puis augmente.

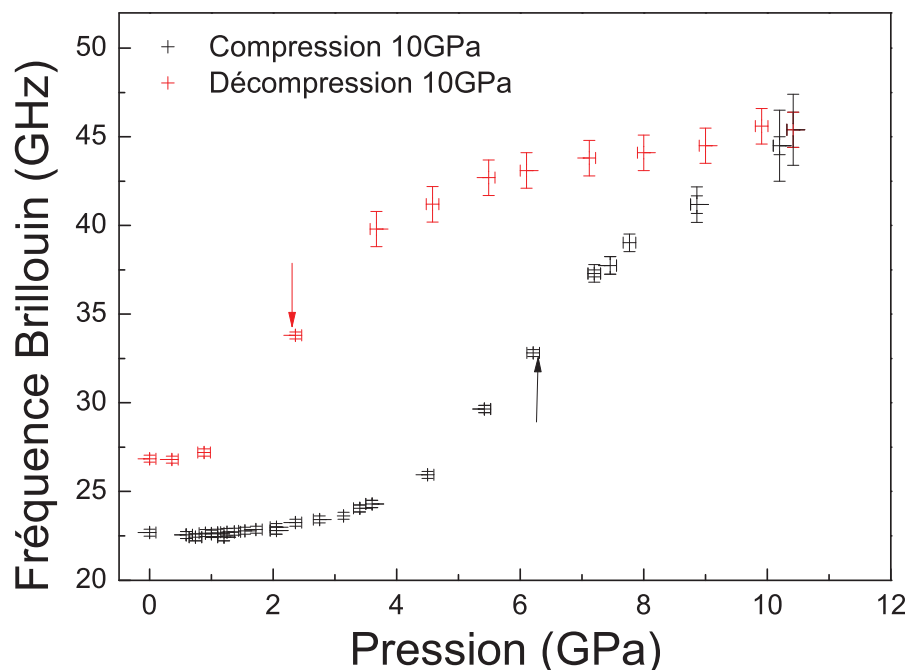


FIGURE 4.10 – Évolution *in situ* de la fréquence Brillouin lors de la compression jusqu'à 10,4 GPa (en noir) et lors de la décompression (en rouge), les deux flèches indiquent les points d'inflexions.

Au-delà de 4 GPa, cette augmentation est importante jusqu'à atteindre un point d'inflexion à 6,2 GPa (flèche noire sur la figure 4.10) et semble se stabiliser au-delà de 9-10 GPa. Lors de la décompression la diminution de la fréquence Brillouin se fait d'abord doucement puis s'accroît jusqu'au point d'inflexion à 2,5 GPa (flèche rouge sur la figure 4.10). Ensuite la fréquence se stabilise vers 0,8-0,6 GPa jusqu'à pression atmosphérique. L'échantillon est densifié de manière permanente comme l'atteste le décalage Brillouin après retour à pression atmosphérique par rapport à l'échantillon non densifié. L'allure de l'évolution de la fréquence Brillouin lors de la compression jusqu'à 10 GPa et lors de la décompression forme un cycle quasi fermé qui ressemble à un cycle d'hystérésis.

Un autre échantillon de verre de GeO_2 a été comprimé jusqu'à 15 GPa cette fois. La figure 4.11 représente l'évolution *in situ* de la fréquence Brillouin pour cet échantillon. Le signal Brillouin est devenu extrêmement faible de nouveau à partir de 8 GPa et a presque complètement été noyé dans le bruit au-delà de 10 GPa. Les points à 12 et 15 GPa sur la figure ont une barre d'erreur extrêmement grande et correspondent à un pic Brillouin d'intensité très faible difficilement discernable du bruit de fond. Lors de la décompression le signal Brillouin n'a été de nouveau observable que en dessous de 1,2 GPa (points rouges sur la figure 4.11). Nous n'avons pas de point de mesure entre 3,6 et 1,2 GPa. Nous ne pouvons donc estimer le retour du signal qu'entre 3,6 et 1,2 GPa.

Une seconde compression jusqu'à 10 GPa a été réalisée sur l'échantillon comprimé précédemment à 15 GPa (graphique du bas de la figure 4.11). Pour rappel la compression/décompression jusqu'à 10 GPa de la figure 4.10 a été ajoutée en pointillés. Vers 6 GPa la fréquence Brillouin lors de la seconde compression rejoint la valeur de la fréquence Brillouin lors de la première compression à 10 GPa. L'évolution de la fréquence Brillouin lors de la seconde décompression à partir de 10 GPa

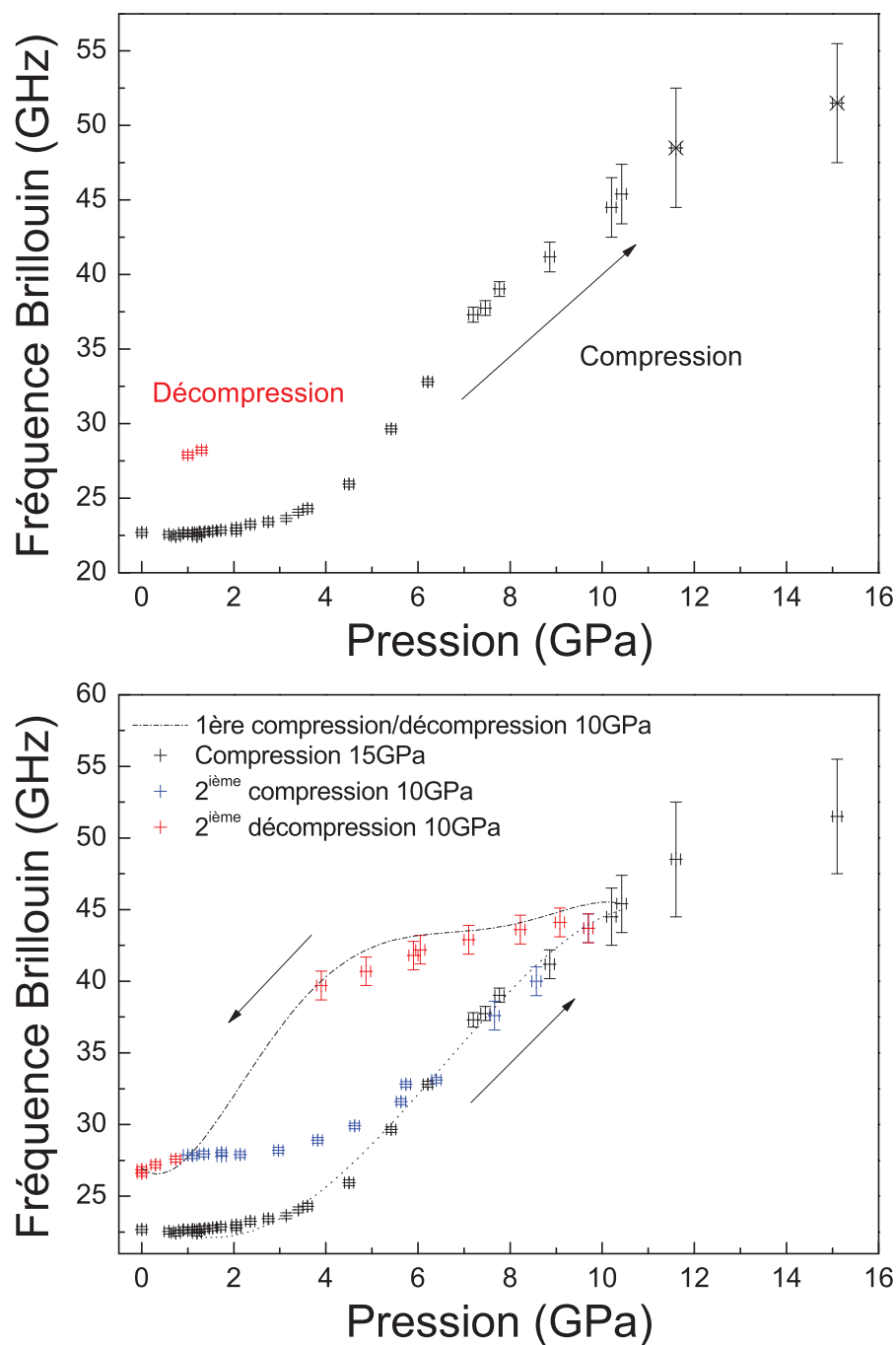


FIGURE 4.11 – En haut : évolution *in situ* de la fréquence Brillouin lors de la compression jusqu'à 15 GPa (en noir) et de la décompression (en rouge). En bas : évolution de la fréquence Brillouin lors de la compression jusqu'à 15 GPa, suivie d'une seconde compression réalisée sur l'échantillon densifié jusqu'à 10 GPa (en bleu) et décompression jusque pression atmosphérique (en rouge). La compression/décompression jusqu'à 10 GPa de la figure 4.10 a été ajoutée en pointillés.

est similaire à celle observée lors de la première décompression à partir de 10GPa. L'intensité du signal chute de nouveau au delà de 8GPa mais le pic Brillouin reste cependant observable. Lors de la décompression l'intensité du signal augmente de nouveau au-delà de 3,9GPa.

4.2.3.3 Interprétations structurales de l'étude par spectroscopie Brillouin

La diminution de l'intensité du signal Brillouin entre 7 et 8GPa et son retour entre 2,4 et 3,6GPa lors de la décompression semblent être corrélées avec les points d'inflexions à 6,2 et 2,5GPa. En effet le signal Brillouin diminue fortement juste après le point d'inflexion et l'intensité du signal est retrouvée juste après le point d'inflexion. La perte du signal Brillouin à haute pression a été observée précédemment par Grimsditch [175]. Elle a été cependant interprétée comme une transformation du verre de GeO_2 à haute pression causée par la présence d'eau dans le mélange du milieu transmetteur de pression (méthanol/éthanol/eau), le verre de GeO_2 étant hygroscopique. Afin d'éviter ce problème nous avons utilisé des milieux transmetteurs de pression ne présentant pas d'eau (Argon et méthanol pur) et nous avons tout de même observé cette perte de l'intensité du signal donc une autre interprétation doit être proposée ici. Il a été précédemment observé dans la littérature que le rapport des intensités Brillouin des phonons transverses et longitudinales était une sonde sensible à certains événements structuraux induits par la pression dans les polymères [25]. Nous proposons l'interprétation suivante de la baisse de l'intensité et des points d'inflexion du signal Brillouin. Le calcul théorique de l'intensité Brillouin [176] montre que l'intensité des raie Lorentzienne Brillouin a la forme suivante :

$$I_b \propto \frac{2Tp_{12}^2}{\rho V_l^2 \Gamma^2} \quad (4.7)$$

Dans l'équation 4.8, T est la température, p_{12} le coefficient de Pockels longitudinal, ρ la masse volumique, V_l la vitesse du son longitudinale et enfin Γ la largeur de la raie Brillouin. La variation relative de l'intensité Brillouin à température constante est la suivante :

$$\frac{dI_b}{I_b} = -\frac{d\rho}{\rho} - 2\frac{dV_l}{V_l} - 2\frac{d\Gamma}{\Gamma} + 2\frac{dp_{12}}{p_{12}} \quad (4.8)$$

Tout d'abord la variation maximale relative de ρ est d'environ 30% [139], V_l est multiplié par 2 environ aux alentours de 10GPa [175] et l'on considérera ici la variation de Γ comme négligeable, ce qui donne une variation relative de -4,3 de l'intensité du signal Brillouin. Ces phénomènes peuvent donc expliquer en partie la diminution de l'intensité Brillouin (d'un facteur 0,2 environ). La diminution de l'intensité observée ici étant plus importante il est fort probable qu'elle soit aussi causée par une diminution importante du coefficient de Pockels longitudinal p_{12} qui est un coefficient de couplage élasto-optique. Ici le changement de coordinence des atomes de germanium pourrait expliquer cette diminution du coefficient de Pockels. Même si ce changement de coordinence est une modification de l'ordre local, si celui-ci affecte la majorité des atomes de germanium présents dans le verre cela pourrait expliquer les modifications observées sur le coefficient élasto-optique. Toutefois ces observations doivent rester qualitatives car les intensités Brillouin reportées ne sont pas absolues car ni normalisées par rapport à la diffusion Rayleigh

(rapport Landau Placzek) ni par rapport à l'intensité des ondes transverses.

Les pressions de changement de comportement du spectre Brillouin sont proches de celles trouvées pour l'apparition et la disparition de la bande basse fréquence des spectres Raman vers 280 cm^{-1} à 7,5GPa lors de la compression et 2,7GPa lors de la décompression. Ces observations montrent que des modifications structurales importantes ont lieu dans le verre de GeO_2 . Celles-ci sont réversibles mais présentent un phénomène d'hystérésis. En effet le changement de coordinence des atomes de Germanium de 4 à 6 (avec possible passage en coordinence 5) a lieu entre 7 et 8 GPa lors de la montée en pression et entre 2,4 et 3,6GPa lors de la décompression. Sachant que les atomes de germanium changent de coordinence dans le verre de GeO_2 à peu près à ces mêmes pressions il semble légitime de penser que les variations de l'intensité Brillouin qualitativement observée ainsi que le point d'inflexion sur l'évolution de la fréquence Brillouin sont des signatures du changement de coordinence des atomes de Germanium lors de la compression et de la décompression du verre de GeO_2 .

Le changement de coordinence des atomes de germanium lors de la compression peut être progressif comme suggéré par de nombreux auteurs [144, 146–150, 173], le point d'inflexion, la baisse de l'intensité Brillouin ou encore l'apparition de la bande Raman à 280 cm^{-1} étant des indicateurs du début de la transformation et donc du polymorphisme vers 7GPa. Il pourrait s'agir comme dans le cas de SiO_2 d'une transformation du premier ordre cachée par le désordre inhomogène inhérent à ce type de verre. Lors de la décompression la transformation semble se faire plus brusquement comme suggéré par Itié [143].

4.2.3.4 Conclusion

L'étude Raman *in situ* a montré l'apparition et la disparition d'une bande basse fréquence à des pressions proches de celles auxquelles le changement de coordinence des atomes de germanium a été observée précédemment [143]. De même l'étude Brillouin *in situ* a montré que la position de la fréquence Brillouin et plus qualitativement l'intensité Brillouin variaient à des pressions similaires à celles où sont apparues les modifications Raman. Nous attribuons donc ces modifications à un changement de coordinence des atomes de Germanium de 4 à une coordinence plus élevée (5 ou 6) qui commencerait aux alentours de 7GPa et se terminerait vers 10GPa avec un retour en coordinence 4 plus brutale lors de la décompression vers 2-3GPa.

4.2.4 Verre de GeO_2 densifié

Le verre de GeO_2 présente un changement de coordinence des atomes de Germanium réversible. Ce changement de coordinence étant réversible il ne peut être responsable de la densification permanente après retour à pression atmosphérique mais pourrait plutôt agir comme "déclencheur" des transformations structurales. Dans cette partie nous allons essayer de comprendre quelles sont les modifications structurales à l'origine de la densification permanente du verre de GeO_2 grâce aux spectres Raman et Brillouin *ex situ* et *in situ* des échantillons préalablement densifiés.

4.2.4.1 Structure du verre de GeO_2 densifié

Il a été montré que le verre de GeO_2 , comme le verre de silice, présente un phénomène de densification permanente s'il est comprimé à des pressions supérieures à 4-6 GPa [74, 139, 140] avec une saturation de la densification aux alentours de 10 GPa [140], la densification maximale étant de 16% [142]. L'étude des spectres Raman des verres densifiés peut permettre d'expliquer structurellement leur densification. Les spectres Raman des échantillons ayant subi une compres-

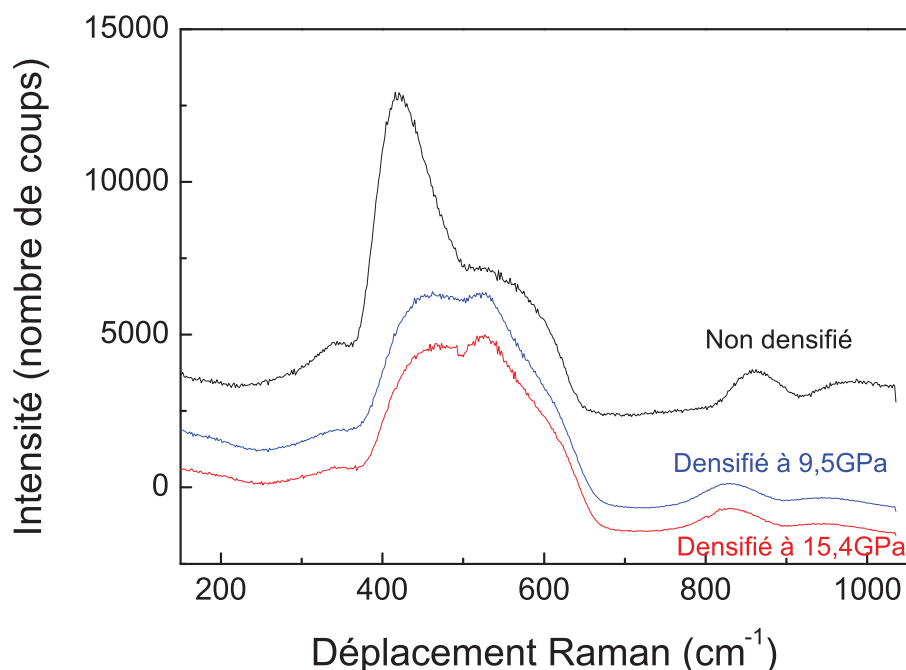


FIGURE 4.12 – Spectres Raman à pression atmosphérique du verre de GeO_2 non densifié (noir), GeO_2 densifié à 9,5 GPa (en bleu) et à 15,4 GPa (en rouge).

sion à 15,4 GPa (en rouge sur la figure 24) et 9,5 GPa (en en bleu) puis un retour à pression atmosphériques sont représentés sur la figure 4.12. Il s'agit des mêmes échantillons qui ont été comprimés lors des mesures par spectroscopie de Raman du paragraphe 4.2.2. Le milieu transmetteur de pression utilisé lors de ces expériences étant le méthanol (quasi-hydrostatique à ces pressions). La comparaison avec les deux échantillons comprimés à des pressions similaires mais avec l'argon comme milieu transmetteur de pression pour les mesures Brillouin a montré que leur spectres Raman à pression atmosphérique étaient similaires, ces autres spectres ne seront donc pas présentés ici. On peut noter que les spectres des échantillons comprimés à 9,5 et 15,4 GPa diffèrent de celui du verre de GeO_2 n'ayant pas subi de compression (en noir). Ce qui prouve que ces échantillons sont bien densifiés de manière permanente.

Après une montée en pression à 15,4 ou 9,5 GPa puis retour à la pression atmosphérique, la bande principale ne présente plus la même allure que pour l'échantillon non densifié. Les spectres Raman des échantillons densifiés présentent deux bandes de même intensité : une bande se situant vers 470 cm⁻¹ et l'autre vers 520 cm⁻¹, suivies d'un épaulement vers 600 cm⁻¹.

On peut interpréter les deux bandes à 470 et 520 cm⁻¹, présentes après la compression, comme étant la bande principale (à 420 cm⁻¹ avant compression) et la bande D_2 (bande vers 520 cm⁻¹

avant compression). On peut remarquer que la bande principale (BP) s'est décalée vers les hautes fréquences par rapport à l'échantillon non comprimé, ce qui correspond à une diminution de l'angle inter-tétraèdres θ suite à la compression. La bande D_2 , quant à elle subit peu de modification de position, mais son intensité relative par rapport à la BP a augmenté. Les deux bandes ont la même intensité après compression alors qu'au départ l'épaule avait une intensité valant à peu près la moitié de celle de la BP. L'augmentation de l'intensité relative de la D_2 par rapport à la bande principale serait donc à relier à une augmentation de la proportion du nombre de cycles à trois tétraèdres par rapport au nombre de cycles à six tétraèdres. On observe une diminution de la taille moyenne des cycles avec la densification. La diminution de la valeur moyenne de θ et l'augmentation du nombre de cycle à trois et quatre tétraèdres seraient principalement responsables de la densification permanente du verre de GeO_2 . Il s'agit donc du même type de modifications de l'ordre à moyenne distance que pour la silice et à l'origine de sa forme haute densité (HDA).

On peut noter que les spectres que ce soit les spectres Raman ou les spectres Brillouin après compression à 9,5 et 15,4 GPa ne présentent pas de différences notables entre eux que ce soit au niveau de l'intensité, ou au niveau de la position des différentes bandes. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes [140] qui montraient que la densification du verre de GeO_2 atteint un palier de saturation vers 9-10 GPa. Les échantillons densifiés à 9,5 et 15,4 GPa ayant atteint la limite de densification peuvent donc être considérés comme purement HDA.

4.2.4.2 Comportement élastique du verre de GeO_2 densifié

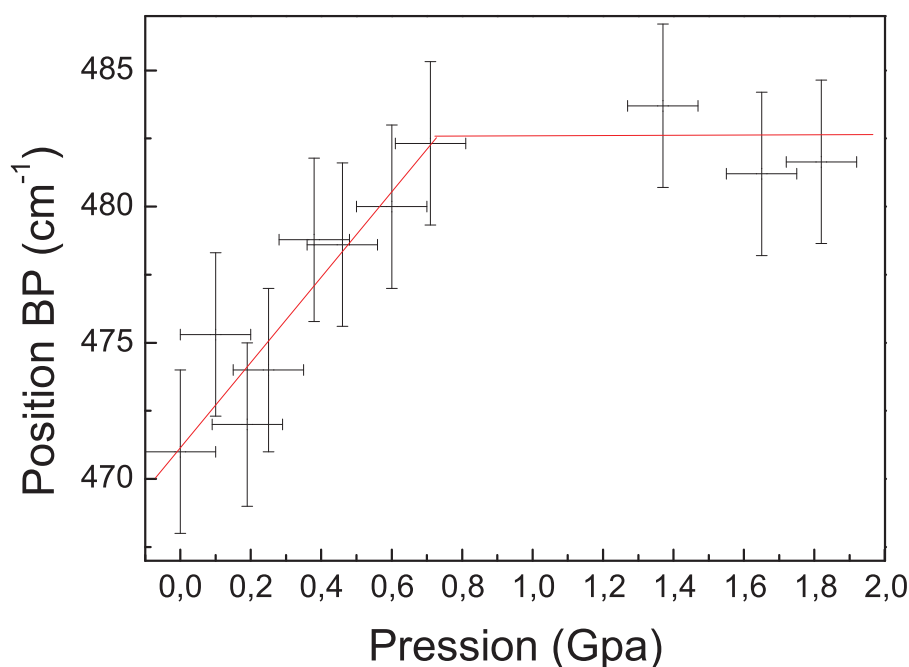


FIGURE 4.13 – Évolution du déplacement du maximum de la BP entre 2 GPa et 1 bar, lors de la décompression pour un échantillon densifié à 15,4 GPa.

On peut se demander si l'anomalie élastique aussi faible soit-elle dans le verre de GeO_2 , existe toujours après la densification. La figure 4.13 est un zoom de la position de la BP lors de

la décompression pour l'échantillon densifié à 15,4GPa, dans la zone où se trouvait l'anomalie élastique (c'est à dire entre 1bar et 2GPa). Ces résultats Raman sont similaires à ceux obtenus pour la silice totalement densifiée dans le chapitre 3. Il n'y a plus d'augmentation brutale de la fréquence de la bande principale mais plutôt une rupture de pente vers 0,6GPa. Ces résultats montrent que l'anomalie élastique a complètement disparu pour le verre de GeO_2 complètement densifié. En effet les plus petits cycles à 3 ou 4 tétraèdres, majoritaires dans le verre de GeO_2 densifié, ne peuvent réaliser la transformation inverse de changement de conformation des cycles à 6 tétraèdres.

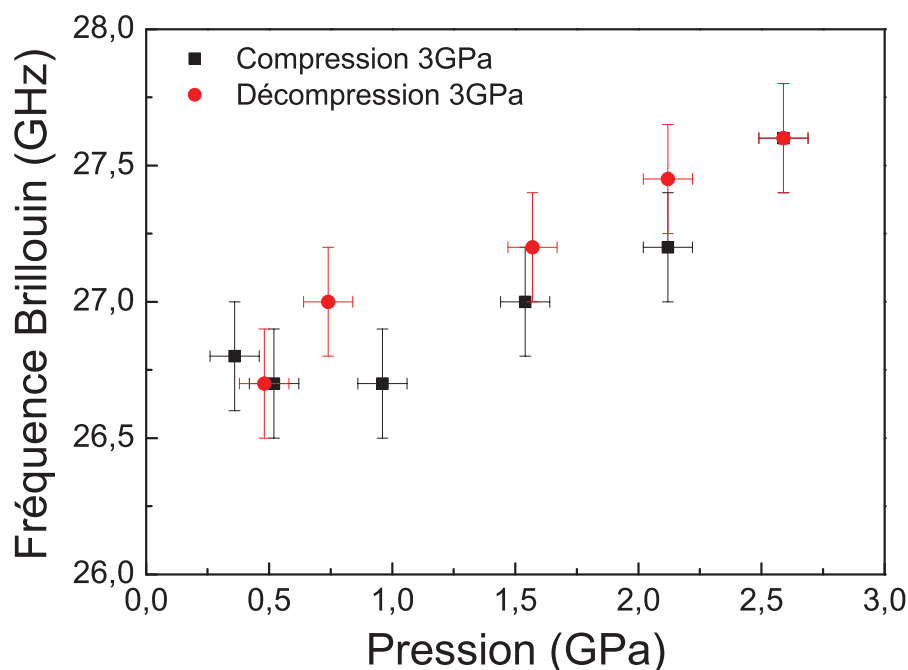


FIGURE 4.14 – Évolution du déplacement du maximum de la BP entre 2GPa et 1 bar, lors de la décompression pour un échantillon densifié à 15,4GPa.

La figure 4.14 correspond à l'évolution de la fréquence Brillouin avec la pression lors d'un second cycle jusqu'à 3GPa pour l'échantillon densifié à 10GPa. Le comportement du verre de GeO_2 densifié est élastique dans la limite de nos incertitudes entre la pression atmosphérique et 3GPa. Ce comportement réversible est similaire à celui observé pour la forme HDA de la silice densifiée. Les résultats des études Raman et Brillouin (voir figures 4.13 et 4.14) *in situ* dans le domaine élastique du verre de GeO_2 complètement densifié, permettent de conclure sur la disparition de l'anomalie élastique dans la forme HDA du verre de GeO_2 .

4.3 Conclusion

Tout d'abord dans le domaine élastique, il semblerait que l'anomalie élastique existant dans le verre de SiO_2 persiste dans le verre de GeO_2 mais avec une amplitude plus faible et à plus basse pression. Ces différences peuvent être expliquées par une plus grande proportion d'anneaux plus petits à 3 et 4 tétraèdres dans le verre de GeO_2 que dans la silice.

Concernant le domaine plastique, un changement de structure commençant vers 8GPa a été observé par spectroscopies Raman et Brillouin. Ce changement a été interprété comme un changement de la coordinence des atomes de Germanium. Ceux-ci passant d'une coordinence 4 à une coordinence 5 ou 6 lors de la compression. Lors de la décompression, tous les atomes de germanium retournent en coordinence 4 mais à une pression plus faible comprise entre 2,4 et 3,6GPa. Le changement de coordinence, ayant lieu dans le domaine plastique est donc réversible, tout en présentant un phénomène d'hystérésis. La transformation que nous observons se fait entre 7 et 10 GPa lors de la compression et la transformation inverse se fait brutalement vers 3GPa lors de la décompression. De plus ce chapitre a permis de mettre en évidence une corrélation entre les spectres Brillouin et Raman et l'hystérésis du changement de coordinence des atomes de germanium connu pour le verre de GeO_2 .

Le phénomène de densification du verre a aussi été étudié. En effet, un verre compressé au-delà de sa limite élastique est plus dense après un retour à pression atmosphérique. La densification confirme l'existence comme pour la silice d'une structure amorphe du verre de GeO_2 de type purement HDA et différente de la structure existant à pression atmosphérique. La densification peut être expliquée structurellement par des modifications de l'ordre à moyenne distance. En effet nos résultats expérimentaux montrent une diminution de l'angle inter-tétraèdres θ , ainsi qu'une diminution de la taille des cycles formés par les tétraèdres après densification.

Enfin concernant le domaine élastique des échantillons densifiés, il semblerait que l'anomalie élastique disparaisse ce qui est en accord avec une encore plus grande proportion de petits cycles dans le verre de GeO_2 densifié.

Étude *in situ* des verres d'alumino sodo silicates

Après avoir étudié le comportement sous pression de deux verres d'oxydes complètement polymérisés (SiO_2 et GeO_2) dans les deux chapitres précédents, nous allons nous intéresser ici à des verres d'oxydes plus complexes : les verres d'alumino sodo silicates.

Ces matériaux sont intéressants du point de vue géologique à cause leur composition proche de celle des magmas granitiques. Cette étude et celle du chapitre suivant ont été réalisées en étroite collaboration avec le Pr G. Henderson du département des Sciences de la Terre de l'Université de Toronto au Canada et le Pr D. Neuville de l'Institut de Physique du Globe de Paris.

Du point de vue physique il est intéressant d'étudier les effets de la composition chimique sur le comportement de tels échantillons sous pression. En effet les verres plus complexes présentent des propriétés structurales intéressantes et sont utilisés pour la réalisation d'objets technologiques (verre à vitre, écrans tactiles...). Tous les échantillons étudiés ici ont une composition chimique comprise entre celle du NS3 et de l'Albite (joint NS3-Albite) et ont pour formule chimique : $(\text{Al}_2\text{O}_3)_X(\text{Na}_2\text{O})_{25-X}(\text{SiO}_2)_{75}$. En faisant varier X , on fait varier directement la polymérisation et donc la topologie des 6 échantillons étudiés.

La première partie de ce chapitre s'attachera à décrire les propriétés de ces verres dans le domaine élastique à travers une étude par spectroscopie Brillouin. La seconde partie décrira le processus de densification *in situ* en cellule à enclumes de diamant grâce à deux études par spectroscopie Raman et Brillouin. Les résultats seront reliés à ceux décrits précédemment sur les verres complètement polymérisés de SiO_2 et de GeO_2 .

5.1 Propriétés élastiques des verres alumino sodo silicatés

Tout comme pour le verre de GeO_2 , il semble légitime de se demander si les verres d'alumino sodo silicates se comportent comme des "verres normaux" ou au contraire ont un comportement élastique "anormal" comme le verre de silice. Une étude par spectroscopie Brillouin a montré l'absence d'anomalie élastique (AE) dans le verre à vitre [177]. Une autre étude Brillouin a montré la persistance d'une anomalie élastique moins marquée que dans la silice pure dans le verre de MgSiO_3 [178]. Les auteurs de cet article interprètent cette réduction de l'anomalie élastique comme une conséquence de la présence de cations Mg^{2+} modificateurs de réseau qui diminueraient la capacité de rotation des tétraèdres de SiO_2 à l'origine de l'anomalie élastique. La dépolymérisation, caractérisée par la présence d'oxygène non pontants des échantillons varie avec la teneur en Na_2O pour les échantillons étudiés lors de ce travail qui présente un taux de SiO_2 constant. En plus de l'effet de dépolymérisation, la présence d'atomes d'aluminium ou encore de sodium changent aussi la structure des échantillons étudiés. Par exemple la présence d'aluminium dans le réseau augmente la proportion de petits anneaux à 4 et 5 tétraèdres par rapport aux anneaux à 6 [93, 94]. On peut donc aussi s'attendre à des effets importants de la composition chimique sur les comportements sous pression de tels verres. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats Raman et Brillouin obtenus *in situ* pour les verres d'alumino sodo silicates. Une attention particulière sera donnée dans la gamme de pression entre la pression ambiante et 6 GPa où l'anomalie élastique, si elle existe est à attendre.

5.1.1 Expériences réalisées

Afin d'étudier les comportements élastiques des verres d'alumino sodo silicates, une étude Brillouin *in situ* sous pression a été réalisée en cellule à enclumes de diamant. Pour les mesures Brillouin l'argon a été utilisé comme milieu transmetteur de pression. Trois des échantillons ont été comprimés et étudiés *in situ* : l'échantillon 7500 (ou NS3), 7506 et 7512 (composition de l'Albite), le tableau 5.1 donne leurs compositions détaillées ainsi que le rapport NBO/T qui quantifie la dépolymérisation. Ces trois compositions offrent une bonne progression si l'on veut suivre l'évolution du comportement dans cette zone de pression avec la dépolymérisation. En effet l'échantillon 7512 est complètement polymérisé et les échantillons 7506 et 7500 sont de plus en plus dépolymérisés.

Noms	% SiO_2	% Al_2O_3	% Na_2O	NBO/T
7500 (NS3)	75%	0%	25%	0,7
7502	75%	2%	23%	0,5
7506	75%	6%	19%	0,3
7509	75%	9%	16%	0,15
7512 (Albite)	75%	12%	13%	0
7516	75%	16%	9%	0

TABLE 5.1 – Compositions en pourcentage molaire des échantillons étudiés et ratio NBO/T

La limite élastique des verres d'alumino sodo silicates n'a pas été déterminé ici avec précision.

Les expériences réalisées dans cette partie seront comparées à celles réalisées sur le verre de silice pure, la description de celles-ci se trouvant dans le chapitre 3.

5.1.2 Résultats dans le domaine de l'anomalie élastique :

Concernant les résultats Brillouin nous allons ici considérer l'évolution du produit nV_l , où n est l'indice de réfraction et V_l la vitesse du son longitudinale dans l'échantillon. Comme cela a déjà été dit V_l est la quantité qui nous intéresse ici, mais nous ne connaissons pas la variation de l'indice de réfraction avec la pression. Nous avons cependant vu dans le chapitre précédent grâce à la loi de Lorentz Lorentz 4.6, que l'indice optique augmente de manière monotone avec la masse volumique. Cette évolution monotone de l'indice optique avec la pression permet de dire que nV_l donne cependant une idée de l'évolution des propriétés physiques du verre avec la pression. La figure 5.1 représente l'évolution du produit nV_l avec la pression pour les échantillons

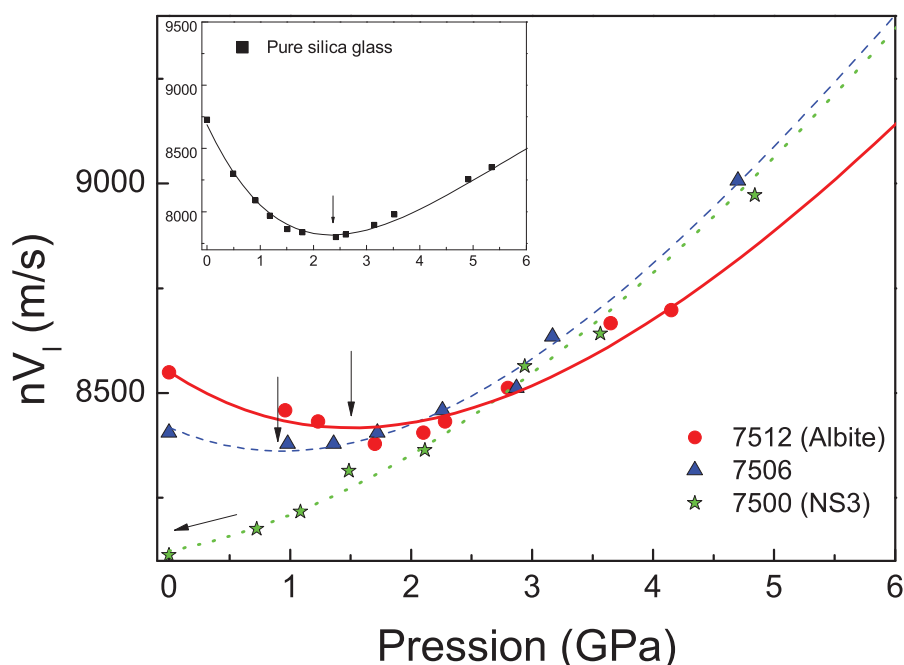


FIGURE 5.1 – Évolutions de nV_l avec la pression pour les échantillons 7512 (cercles noirs), 7506 (triangles bleus) et 7500 (étoiles vertes), comparées à celle de la silice pure (carrés noirs de la figure insérée), les flèches noires pointent les minimum de nV_l .

7512 (cercles noirs), 7506 (triangles bleus) et 7500 (étoiles vertes) entre la pression atmosphérique et 6 GPa. À des fins de comparaison avec un réseau silicaté simple et complètement polymérisé, l'évolution du produit nV_l avec la pression pour la silice pure, dans la même gamme de pression, a été insérée dans la figure 5.1. Rappelons que le minimum observé pour le verre de silice aux alentours de 2,5 GPa est la signature caractéristique de l'anomalie élastique [8,9,169]. Le verre d'Albite (7512) présente toujours un minimum (indiqué par la flèche). Celui-ci est cependant moins marqué et à pression plus basse que pour le verre de silice, c'est à dire 1,5 GPa (contre 2,5 GPa dans le verre de silice). Lorsque la dépolymérisation augmente pour l'échantillon 7506, le minimum de nV_l a presque quasiment disparu et s'est décalé vers une pression encore plus basse de 0,9 GPa. Dans le verre de NS3, qui est le plus dépolymérisé des échantillons, nV_l augmente de

Nom	NBO/T	Pression du minimum de l'AE (GPa)	Amplitude de l'AE (m/s)
Silica	0	2,3	911
7512 (Verre d'Albite)	0	1,5	137
7506	0,3	0,9	39
7500 (NS3)	0,7	pas de minimum	pas de minimum

TABLE 5.2 – Résumé des résultats : noms des échantillons, rapport NBO/T, pression du minimum et amplitude de l'anomalie élastique (c'est à dire la différence entre nV_l à pression ambiante et au minimum).

manière monotone et le minimum à complètement disparu.

On observe donc que l'anomalie élastique se décale vers les basses pressions avec la dépolymérisation. De plus elle disparaît progressivement avec la dépolymérisation. Le comportement de l'échantillon 7506 ressemble à celui du verre de GeO_2 avec une anomalie très peu marquée et aux alentours de 1 GPa comparable à celui du verre de GeO_2 ou du verre de MgSiO_3 [178]. L'échantillon le plus dépolymérisé NS3, ne présente plus d'anomalie, l'augmentation de nV_l correspondant au comportement "normal" d'un verre, comparable à celui du verre à vitre [177].

5.1.3 Interprétations structurales du comportement élastique

Le tableau 5.2 résume les résultats obtenus grâce à l'étude Brillouin. La pression et l'amplitude de l'anomalie élastique (AE) pour les trois échantillons sont comparés à ceux de la silice pure. Tout d'abord on observe une réduction de l'amplitude de l'AE entre le verre de silice et le verre d'Albite qui sont pourtant tous deux complètement polymérisés. Comme il a été dit précédemment, les silicates complètement polymérisés ont une structure plutôt rigide ce qui explique leurs constantes élastiques plutôt élevées. Lors du début de la compression, cette structure peut devenir plus flexible à cause par exemple du changement de conformation des cycles à 6 tétraèdres (transition de type β/α). C'est cette interprétation qui a été développée lors de ce travail. Les différences d'amplitude et de pression de l'anomalie élastique entre les différents verres complètement polymérisés, c'est-à-dire ici le verre de silice et le verre d'Albite (échantillon 7512), peuvent être interprétées de la manière suivante. Lors de la substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium, une diminution de la distribution de l'angle Si-O-(Si,Al) a été observée par simulations de dynamique moléculaire [93] et par spectroscopie XANES [94] par rapport à la distribution de l'angle Si-O-Si de la silice pure. Une telle diminution pourrait être imputée à une diminution globale de la taille des anneaux, ce qui impliquerait une proportion d'anneaux à 3, 4 et 5 plus importante dans le verre d'Albite que dans le verre de silice. Cette diminution de la taille des anneaux pourrait expliquer la diminution de l'anomalie élastique observée pour le verre d'Albite. En effet, d'après notre interprétation l'anomalie élastique serait une caractéristique des anneaux à 6 tétraèdres qui changeraient de conformation sous l'effet de la pression. La diminution de la proportion des anneaux à 6 diminuerait donc par conséquent la capacité du verre à réaliser le changement de conformation à l'origine de l'anomalie élastique. Cette même diminution de la taille des cycles a été invoquée précédemment pour justifier le comportement du verre de GeO_2

dans le chapitre précédent. Dans le verre d'Albite, l'anomalie élastique semble cependant plus marquée et à plus haute pression que dans le verre de GeO_2 . Ceci pourrait s'expliquer par une proportion plus grande de petits anneaux dans le verres de GeO_2 que dans le verre d'Albite. Ce raisonnement sur la taille des cycles pourrait être une base d'interprétation simple de l'existence ou non et de l'amplitude de l'anomalie élastique.

De plus ces résultats montrent que la présence ou non d'une anomalie ainsi que son amplitude peuvent être corrélés à la polymérisation du verre. La diminution de l'amplitude de l'anomalie élastique avec la dépolymérisation de 7506 vers 7500 semble compréhensible. Tout d'abord l'ajout de sodium provoque la diminution de l'angle inter-tétraèdre ainsi que de la taille des anneaux. Le réseau est alors de plus en plus dense (proportion d'anneaux plus petits de type HDA de plus en plus grande), ce qui diminue l'amplitude du changement de conformation.

De plus la présence d'atomes de sodium modificateurs de réseau (à l'origine formation d'oxygène non pontants) "casse" la structure en anneaux du réseau silicaté. Ces anneaux ouverts ne peuvent réaliser le changement de conformation. L'échantillon 7500, tout comme le verre à vitre [177], possède une structure trop dépolymérisée et trop dense pour présenter une anomalie élastique, celle-ci y a donc complètement disparu.

5.2 Étude *in situ* de la densification

Afin d'étudier le processus de densification des verres d'alumino sodo silicates certains échantillons ont été comprimés *in situ* en cellule à enclumes de diamant jusque 10-15GPa. Les spectres Raman et Brillouin ont été mesurés afin de mieux comprendre les modifications structurales induites par la pression et à l'origine de la densification permanente dans ces verres plus complexes.

5.2.1 Étude *in situ* de la densification par spectroscopie Raman

5.2.1.1 Expériences réalisées

L'échantillon 7512 (composition de l'Albite) a été comprimé et étudié *in situ* en cellule à enclumes de diamant. Cet échantillon est le seul qui a une structure complètement polymérisée. L'échantillon a tout d'abord été comprimé jusqu'à une pression maximale de 15,5GPa. Des spectres Raman ont été enregistrés lors de la compression et de la décompression. La décompression a été arrêtée vers 1GPa environ puis un second cycle de compression/décompression a été réalisé jusqu'à 6GPa environ pour l'échantillon préalablement densifiés. Seuls deux spectres ont été enregistrés lors de la seconde décompression à 6GPa et à pression atmosphérique.

Un autre échantillon de verre d'Albite a été densifié cette fois jusque 10GPa. Son spectre Raman a été mesuré *ex situ* après retour à pression ambiante.

Pour les mesures Raman le méthanol a été utilisé comme milieu transmetteur de pression afin d'éviter le recouvrement entre le pic Raman du verre et celui du milieu transmetteur de pression. Les spectres Raman ont été enregistrés *in situ* lors des deux cycles de compression/décompression. Les spectres présentés et analysés dans la suite sont des spectres ayant été normalisés par l'aire sous la courbe dans la zone d'intérêt entre 200 et 600 cm^{-1} après soustraction d'une ligne de base.

5.2.1.2 Densification

La figure 5.2 représente les spectres normalisés par l'aire sous la courbe égale à 1, de l'Albite non densifiée c'est à dire avant toute compression (en noir), de l'échantillon comprimé jusqu'à 10GPa après retour à pression atmosphérique (bleu) et de l'échantillon comprimé jusqu'à 15,5GPa après retour à pression atmosphérique (rouge). Ces spectres ont été comparés à des références cristallines d'Albite et de Néphéline. L'Albite cristalline est un minéral de même composition

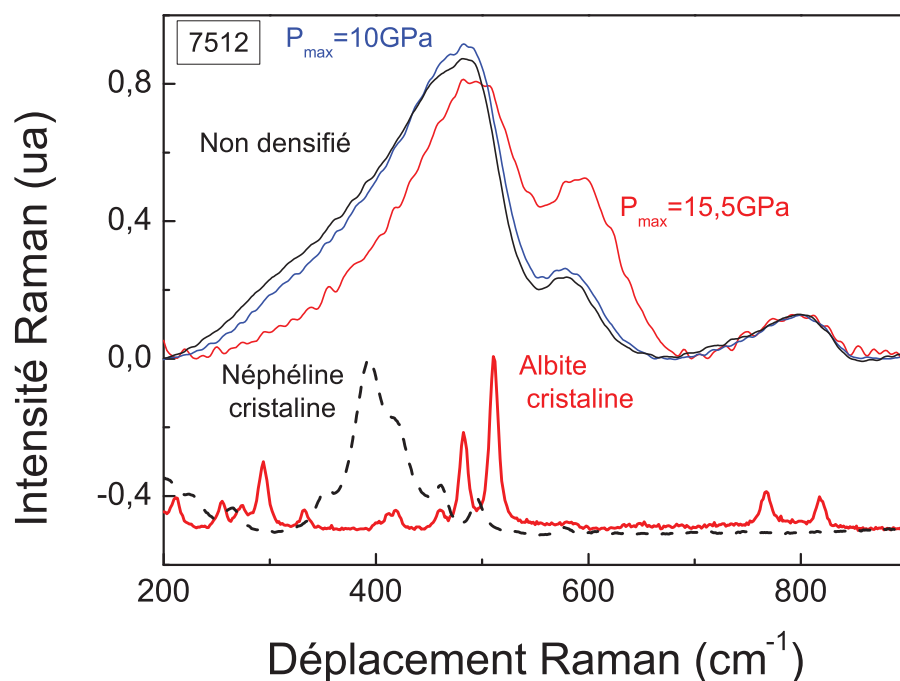


FIGURE 5.2 – Spectres Raman normalisés à pression atmosphérique et à 532nm de l'échantillon 7512 (verre d'Albite) avant toute compression (noir) après une compression jusqu'à 10GPa (bleu) et après une compression jusqu'à 15GPa (rouge), spectres des références cristalline : Albite (en rouge) et Néphéline (en pointillés noirs).

chimique que l'échantillon 7512, sa structure est composée d'anneaux à 4 tétraèdres. La Néphéline est un minéral de composition chimique : NaAlSiO_4 , sa structure est composée d'anneaux à six tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . La comparaison des spectres Raman des standards cristallins et du verre 7512, montre que celui-ci a une structure de départ intermédiaire entre la Néphéline et l'Albite avec une distribution d'anneaux contenant des cycles de 6 à 4, ainsi qu'une certaine proportion d'anneaux à 3 tétraèdres (présence de la bande D_2 vers 575 cm^{-1}). Notons cependant que par rapport au verre de silice à pression atmosphérique la proportion d'anneaux à 4 est plus importante comme l'atteste la position de la bande principale dans le spectre Raman du verre 7512 sur la figure 5.2.

On peut observer sur la figure 5.2, que l'échantillon comprimé jusqu'à 15,5GPa en rouge a été densifié de manière permanente par rapport à l'échantillon non densifié en noir, comme l'atteste le décalage des deux spectres Raman. Après la compression à 15,5GPa, le verre 7512 a une structure plus proche de celle de l'Albite cristalline, c'est à dire présentant une proportion d'anneaux à 4 tétraèdres plus importante qu'avant densification. On observe un décalage vers les plus grands nombres d'onde de la bande principale (bande vers $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$). Ce décalage correspond à une

diminution de l'angle inter-tétraèdres avec la densification. L'intensité relative de la bande D₂ (épaulement vers 600cm⁻¹) a augmenté après la compression jusqu'à 15GPa, ce qui traduit une augmentation de la proportion d'anneaux à 3 tétraèdres.

Comme pour le verre de silice les modifications du spectre Raman correspondent à une diminution de l'angle inter-tétraèdre ainsi qu'à une diminution de la taille des cycles (plus de cycles à 3 et 4 tétraèdres). On n'observe pas ici de nouvelles bandes qui pourraient correspondre à un changement de coordinence permanent du silicium ou de l'aluminium. Pour l'échantillon comprimé jusqu'à 10GPa (en bleu), les contributions du spectre Raman vers 300cm⁻¹ semblent moins importantes que pour l'échantillon n'ayant jamais été comprimé (en noir) et le centre de gravité de la bande principale s'est décalé vers les plus hauts nombres d'onde. Ce léger décalage observé pourrait correspondre à une légère densification permanente. 10GPa semble être une valeur proche de la limite de densification, cette valeur semble raisonnable par rapport à ce qui a été observé dans la partie 3 pour le verre de SiO₂. Il serait intéressant d'effectuer une série de compression/décompression à différentes pressions maximales atteintes afin de déterminer plus précisément la limite d'élasticité.

5.2.1.3 Résultats de l'étude Raman *in situ*

La figure 5.3 représente l'évolution *in situ* des spectres Raman normalisés de l'Albite lors de la compression jusque 15,5GPa, dans la zone comprise entre 200 et 900 cm⁻¹. On observe un déplacement vers les plus grand nombre d'onde de la position de la bande principale. La distribution de bandes et donc par conséquent d'angles se resserre jusqu'à 8,2GPa. Puis la bande s'élargit avec une contribution émergeant vers 650 et 700 cm⁻¹. Les spectres *in situ* étant bruités, il est cependant difficile de suivre l'évolution de la bande vers 800 cm⁻¹. La présence du pic intense du diamant de la cellule à enclumes de diamant aux alentours de 1300 cm⁻¹, gêne l'étude des bandes relatives aux oxygènes non pontants (Qⁿ) vers 1000-1200 cm⁻¹. L'évolution de la largeur de la bande principale peut être expliquée par une homogénéisation des cycles jusqu'à 8,2GPa, suivie par une hétérogénéisation par modification de l'ordre à moyenne distance. Il semble qu'une contribution vers 300 cm⁻¹ apparait pour les spectres au-delà de 11-12GPa. La figure 5.4 représente l'évolution *in situ* des spectres Raman normalisés de l'Albite lors de la décompression à partir de 15,5GPa, dans la zone comprise entre 200 et 900 cm⁻¹. L'évolution des spectres *in situ* est différente de celle observée lors de la compression sur la figure 5.3. Tout d'abord les spectres enregistrés à 15 et 13,5 GPa ne présentent presque pas de différences. Lors de la décompression, la bande élargie se décale vers les plus petits nombres d'onde mais moins rapidement que lors de la compression et la contribution de la bande à 600 cm⁻¹ reste importante. Cette augmentation de l'intensité relative de la bande D₂ après la densification a été interprétée précédemment comme une signature de l'augmentation des anneaux à 3 tétraèdres et par conséquent une diminution de l'angle inter-tétraèdres Si-O-Si.

Afin de suivre plus quantitativement l'évolution des différentes contributions, la position du maximum de cette bande obtenue grâce à un ajustement gaussien ainsi que la position du centre de gravité de la bande principale (σ) ont été tracés sur la figure 5.5 lors des deux cycles de

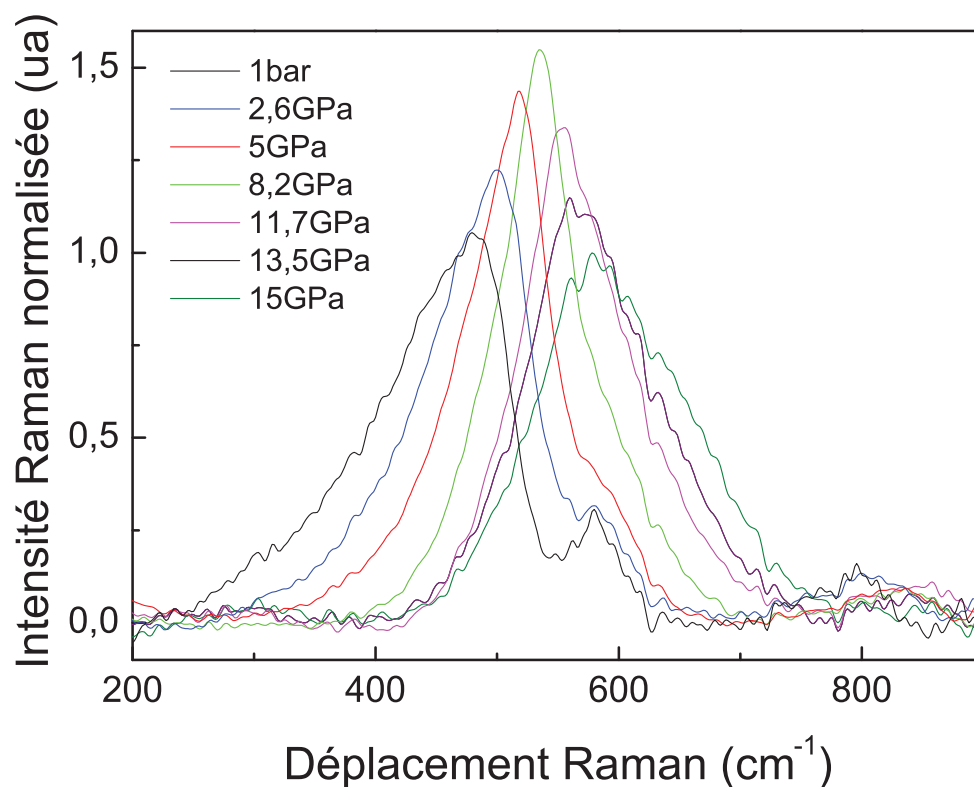


FIGURE 5.3 – Spectres Raman enregistrés *in situ* lors de la compression à $P=1\text{bar}$; 2,6 ; 5 ; 8,2 ; 11,7 ; 13,5 et 15GPa.

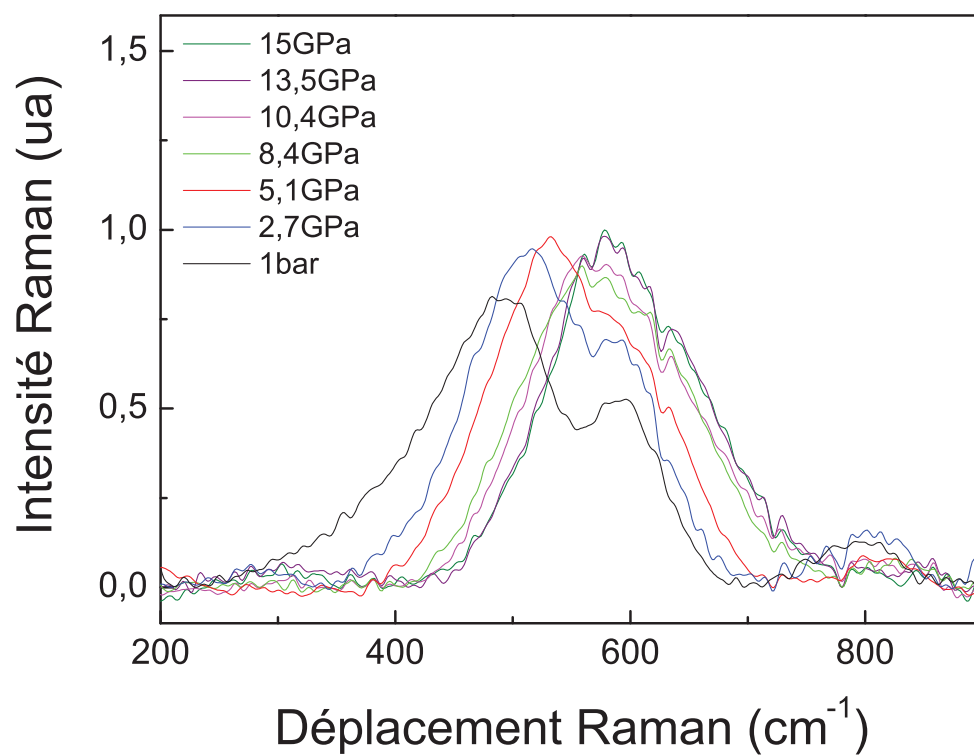


FIGURE 5.4 – Spectres Raman enregistrés *in situ* lors de la décompression à $P=15\text{GPa}$; 13,5 ; 10,4 ; 8,4 ; 5,1 ; 2,7GPa et 1bar.

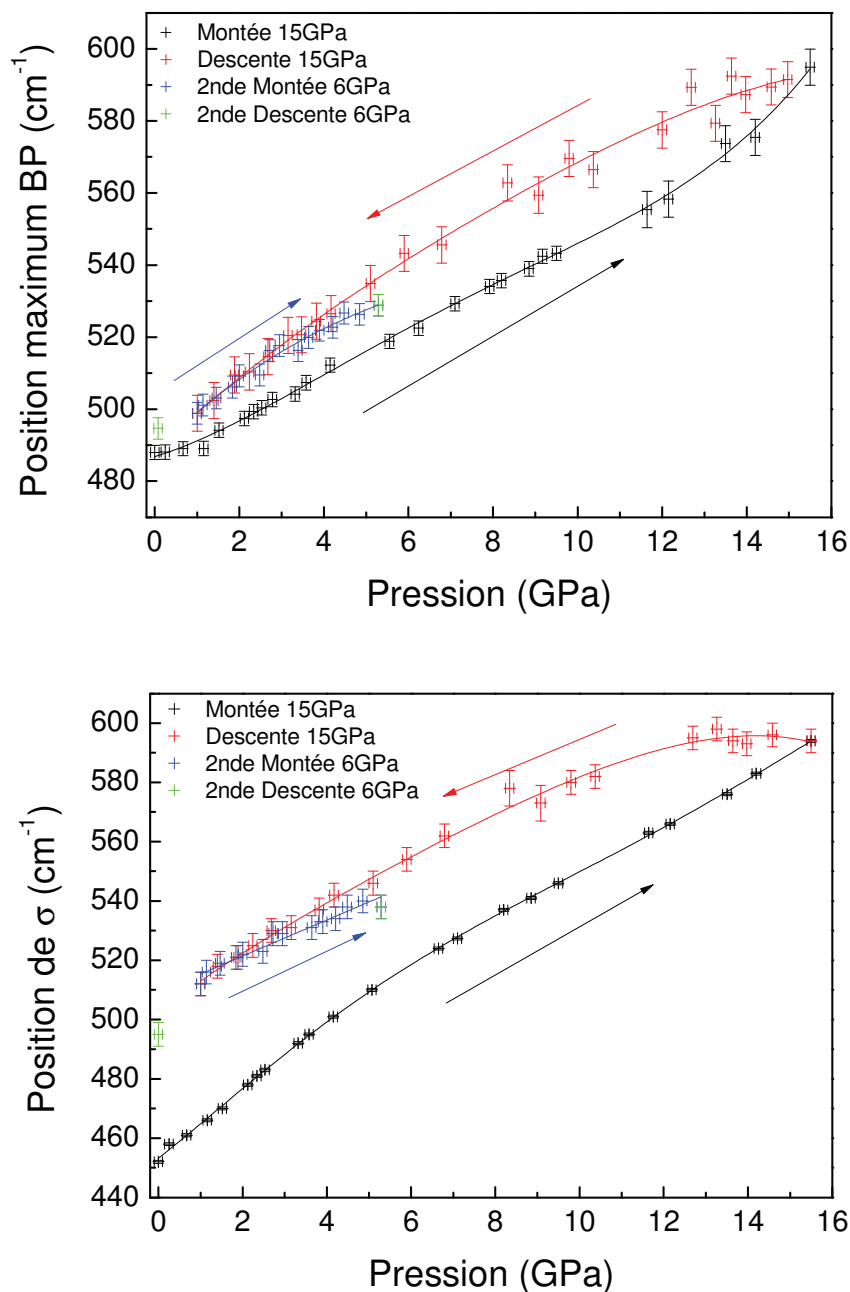


FIGURE 5.5 – Évolution de la position du maximum de la bande principale (en haut) et de σ (en bas) lors de la compression jusqu'à 15,5 GPa (noir), lors de la décompression à partir de 15 GPa (rouge) et lors de la seconde décompression jusqu'à 6 GPa, les 2 points verts correspondent à la décompression.

compression/décompression jusqu'à 15,5 et 10GPa respectivement. Entre 2 et 10GPa la valeur du maximum augmente de manière quasi linéaire puis s'accroît entre 10 et 15GPa. Lors de la décompression la position du maximum diminue relativement peu jusqu'à environ 12 GPa puis la diminution s'opère linéairement. Lors du second cycle jusqu'à 6 GPa la position du maximum est légèrement plus basse que lors de la décompression à partir de 2-3GPa mais le comportement de l'échantillon densifié semble réversible. Après retour à pression atmosphérique la valeur du maximum est proche de celle de l'échantillon avant toute compression mais la forme générale de la bande principale a pourtant énormément changé.

Afin de pouvoir mieux suivre l'évolution globale des bandes et non leurs seuls maxima, le paramètre σ a été calculé pour chacun des spectres *in situ* dans la zone de la bande principale et de la bande D₂. Le principe du calcul de σ est détaillé dans l'annexe B. L'évolution de σ dans cette zone donne une idée plus précise de la distribution angulaire moyenne car l'intégrale est calculée sur toute la zone et donc toutes les différentes contributions angulaires sont prises en compte. Lors de la compression σ augmente. Lors de la décompression σ reste tout d'abord constant entre 15,5 et 12,7GPa. Puis σ décroît. Lors de la seconde compression σ semble légèrement plus faible à partir de 2-3GPa que lors de la décompression mais le comportement de l'échantillon densifié semble quasi-réversible.

5.2.1.4 Interprétation de l'étude Raman *in situ*

L'étude *in situ* Raman montre un changement de la structure à moyenne distance du verre 7512 lors de sa densification. En effet on observe une diminution de l'angle inter-tétraèdre ainsi que de la taille des anneaux lors de la compression (cf figure 5.5). La structure densifiée ressemble plus à celle de l'Albite cristalline qui est constituée d'anneaux à 4 tétraèdres. Au début de la décompression (entre 15,5 et 13GPa) on observe peu de variation de la position de σ ou du maximum de la bande principale ce qui montre que dans cette gamme de pression il y a peu de modification de l'ordre à moyenne distance lors de la décompression.

La bande observée *in situ* aux alentours de 300 cm⁻¹ pourrait être comme pour le verre de GeO₂ la signature d'un changement de coordinence. En effet la stishovite qui est un polymorphe de la silice présentant du silicium en coordinence 6 et l'andalousite qui est un cristal présentant de l'aluminium en coordinence 5 et 6 présentent tous deux des pics vers 300 cm⁻¹ ([179]). Cette bande est cependant très peu intense par rapport au bruit de fond des spectres et une étude plus approfondie serait nécessaire.

Le verre 7512 présente donc comme la silice pure des modifications de l'ordre à moyenne distance responsable de la densification. Il est aussi possible qu'il y ait des modifications de l'ordre à courte distance comme par exemple des changements de coordinence de l'aluminium et/ou du silicium qui pourraient être réversibles ou non.

5.2.2 Étude *in situ* de la densification par spectroscopie Brillouin

Afin de mieux comprendre les changements structuraux induits par la pression dans les verres d'alumino sodo silicate une étude Brillouin complémentaire a été réalisée *in situ* sur trois échantillons ayant des degrés de polymérisation différents.

5.2.2.1 Expériences réalisées

Trois des échantillons ont été comprimés et étudiés *in situ* : l'échantillon 7500 (ou NS3), 7506 et 7512 (composition de l'Albite). Il s'agit des trois mêmes échantillons qui ont été étudiés dans le domaine élastique dans la partie précédente. Les trois échantillons ont tout d'abord été comprimés jusqu'à une pression maximale de 16 GPa. Des spectres Brillouin ont été enregistrés lors la compression et de la décompression. La décompression a été arrêtée vers 1 GPa environ puis un second cycle de compression/décompression a été réalisé pour chacun des trois échantillons préalablement densifiés jusqu'à 10 GPa. Les résultats donnés pour la silice pure sont ceux décrits dans le chapitre sur la silice 3. En effet la silice a subi aussi deux cycles successifs de compression/décompression jusqu'à respectivement 16 et 10 GPa. Pour ces mesures Brillouin l'argon a été utilisé comme milieu transmetteur de pression.

5.2.2.2 Résultats

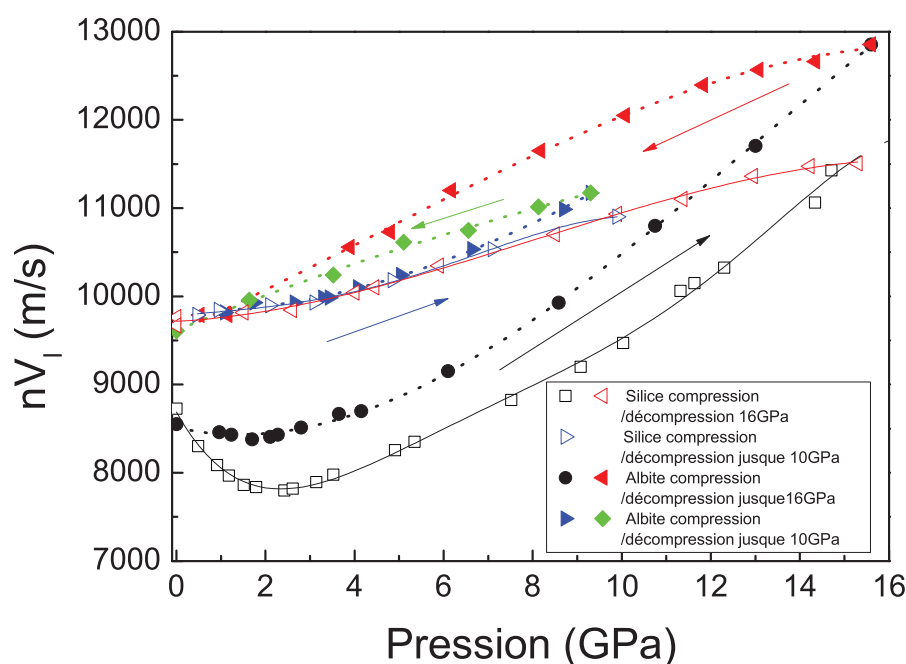


FIGURE 5.6 – Comparaison de l'évolution de nV_l avec la pression pour la silice pure et le verre d'Albite, lors d'un premier cycle de compression (carrés noirs pour la silice, ronds noirs pour l'Albite)/décompression (flèches rouges pleines pour la silice et ouvertes pour l'Albite) jusqu'à 16 GPa et d'un second cycle de compression (flèches bleues pleines pour la silice et ouvertes pour l'Albite)/décompression (losanges verts ouverts pour l'Albite).

L'étude de la fréquence Brillouin lors de la compression du verre d'Albite (échantillon 7512) montre des différences par rapport à la compression que nous avons préalablement réalisé sur

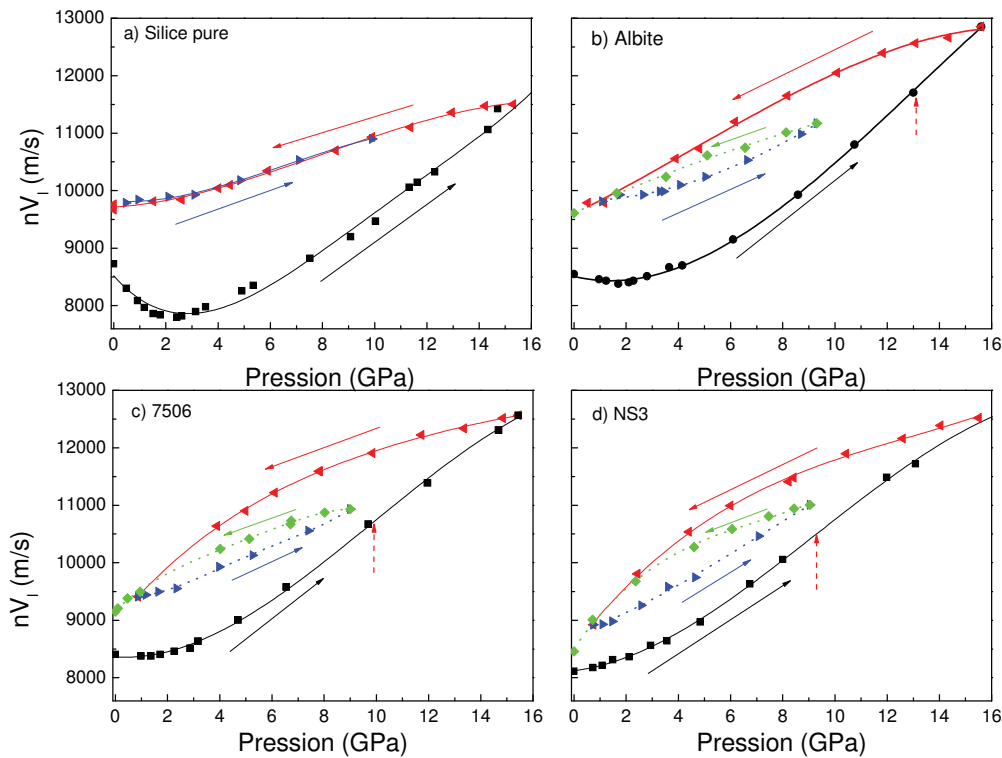


FIGURE 5.7 – Évolution de nV_l avec la pression pour la silice pure (a), le verre 7512 (verre d'Albite) (b); le verre 7506(c) et le verre 7500 (NS3) (c) lors de deux cycles de compression/décompression jusqu'à 16 GPa (carrés noirs lors de la compression, flèches rouges lors de la décompression) et jusqu'à 10 GPa (flèches bleues lors de la compression et losanges verts lors de la décompression), les flèches pointillées rouges indiquent les points d'inflexion lors de la compression.

la silice pure. La figure 5.6 compare l'évolution de nV_l avec la pression pour le verre de silice (symboles ouverts) et pour le verre d'Albite (symboles fermés) lors des deux cycles successifs de compression/ décompression jusqu'à 16 et 10 GPa respectivement. Bien que les valeurs initiales de nV_l à pression atmosphérique soit quasiment identiques pour la silice et pour le verre d'Albite, on observe que lors de la première compression la variation de nV_l est beaucoup plus importante pour le verre d'Albite que pour la silice. À l'opposé lors de la décompression, nV_l décroît beaucoup plus rapidement pour l'Albite que pour la silice. Finalement nV_l de l'Albite et de la silice atteignent la même valeur aux alentours de 1GPa. Lors du second cycle de compression/décompression jusqu'à 10 GPa, le comportement du verre d'Albite diffère de celui de la silice. En effet lors de la seconde compression réalisée sur l'échantillon densifié, nV_l de la silice suit exactement la même évolution lors de la décompression et lors de la seconde compression jusqu'à 10GPa. La seconde décompression suit exactement la même évolution que lors de la seconde compression est n'a donc pas été représentée sur la figure 5.6.

La silice densifiée se comporte donc de manière complètement réversible lors d'une seconde compression jusqu'à 10GPa. Le comportement du verre d'Albite densifié est quant à lui différent. En effet nV_l du verre d'Albite ne suit pas exactement la même évolution lors de la seconde compres-

sion (symboles bleus de la figure 5.6) et lors de la seconde décompression (symboles bleus sur la figure 5.6). Ce comportement mène à la formation de cycles de nV_l , de type cycles d'hysteresis dans le verre d'Albite densifié. De tels cycles n'existent pas dans le verre de silice.

La figure 5.7 représente les évolutions de nV_l lors des deux cycles successifs de compression/décompression pour la silice pure (a), l'échantillon 7512 (verre de silice) (b), l'échantillon 7506 (c) et enfin l'échantillon 7500 (NS3) (d). On définit ici $\Delta [nV_l \text{ (m/s)}]$ qui est la différence entre la valeur de nV_l à pression atmosphérique et après les 2 cycles de compression/décompression et la valeur de nV_l à pression atmosphérique (~ 0 GPa) avant la première compression : $\Delta [nV_l \text{ (m/s)}] = nV_l(P_{dens,0}) - nV_l(P_0)$. On peut observer sur la figure 5.7 que $\Delta [nV_l \text{ (m/s)}]$ décroît de la silice vers l'échantillon 7500 (NS3), les cycles se refermant presque pour l'échantillon 7500. Les cycles paraissent de plus en plus refermés avec la dépolymérisation en partant du verre d'Albite (b) jusqu'au verre 7500 (d).

Lors du second cycle de compression/décompression jusqu'à 10 GPa, les cycles sont complètement fermés pour les trois échantillons (7500, 7506, 7512), comme il l'a été décrit et observé précédemment pour le verre d'Albite. On peut remarquer cependant que l'amplitude des seconds cycles est plus petite que pour le premier cycle.

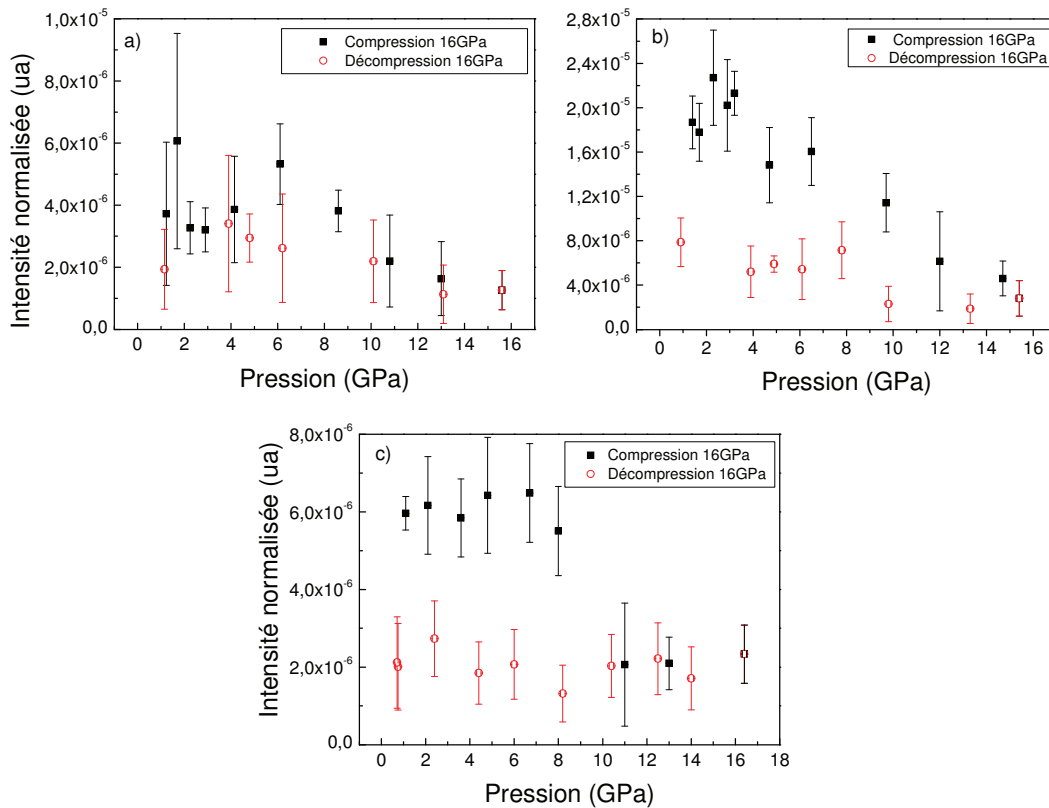


FIGURE 5.8 – Évolution de l'intensité Brillouin normalisée avec la pression pour a) le verre 7512 (verre d'Albite) (b); le verre 7506(c) et le verre 7500 (NS3) (c) lors de deux cycles de compression/décompression jusqu'à 16 GPa (carrés noirs lors de la compression, ronds rouges lors de la décompression).

Comme lors de la compression du verre de GeO_2 , un changement de l'intensité du signal Brillouin a été observé. La figure 5.8 représente l'évolution des intensités Brillouin normalisées par rapport au temps d'intégration pour les échantillons lors de la compression (en noir) et lors de la décompression (en rouge). Malgré les barres d'erreurs importantes, dues à la faible intensité du signal, on observe pour l'échantillon 7512 une diminution progressive de l'intensité d'un facteur 2 environ entre 8 et 16 GPa, ainsi que pour l'échantillon 7506 une diminution d'un facteur trois se faisant entre 6 et 12 GPa. Enfin pour l'échantillon 7500 une diminution d'un facteur 4 est observée et se fait plus plus abruptement entre 8 et 11 GPa. Lors de la décompression l'intensité réaugmente progressivement mais reste inférieure à celle de départ. La baisse brutale de l'intensité du signal Brillouin observée lors de la compression, pour l'échantillon le plus dépolymérisé 7500, semble similaire à celle observée dans le verre de GeO_2 et pourrait être corrélée avec le changement de coordinence des atomes de silicium. Toutefois ces observations doivent rester qualitatives car les intensités reportées ne sont pas absolues, ni normalisées par rapport à la diffusion Rayleigh (rapport Landau Placzek). Pour cela une étude complémentaire, par exemple du rapport des intensités Brillouin transverse et longitudinale comme celle réalisée pour des polymères [25], serait nécessaire afin de confirmer cette hypothèse reliant le changement de coordinence des atomes de Germanium à des variations de l'intensité Brillouin.

5.2.2.3 Interprétations structurales de la densification

Comment peut-on interpréter les différences observées sur les figures 5.6 et 5.7 entre la silice et les différents verres d'alumino sodo silicates ?

Le tableau 5.3 résume les paramètres qui ont été déterminés pour les trois échantillons après la densification : noms des échantillons, rapport NBO/T avant la compression, variation $\Delta [nV_l]$ (m/s), position du point d'inflexion lors de la première compression, ainsi que l'aire du second cycle de compression/décompression jusqu'à 10 GPa.

Nom	NBO/T	$\Delta[nV_l]$ (m/s)	Position du point d'inflexion (GPa)	Aire du second cycle jusqu'à 10 GPa (m/sGPa)
Silice	0	1008	Pas de point d'inflexion	0
7512 (verre d'Albite)	0	1045	13,1	6
7506	0.3	730	9,9	7
7500 (NS3)	0.7	350	9,3	16

TABLE 5.3 – Résumé des résultats : noms des échantillons, rapport NBO/T avant la compression, variation de nV_l $\Delta [nV_l]$ (m/s), position du point d'inflexion lors de la première compression, ainsi que l'aire du second cycle de compression/décompression jusque 10 GPa.

Lors du premier cycle de compression/décompression jusqu'à 16 GPa, on observe que les cycles, sur la figure 5.7, sont de plus en plus fermés lorsque la dépolymérisation augmente comme l'atteste la diminution de $\Delta [nV_l]$ (m/s) (tableau 5.3). Les verres d'alumino sodo silicates riches en sodium semblent donc plus sujets à des variations réversibles de leur vitesse du son que la silice pure. Ces variations importantes montrent qu'il y a différents procédés de densification dé-

pendant à la fois de l'atome formateur de réseau (ici Si ou Al) et du degré de dépolymérisation. Bien que la densification permanente des verres d'alumino sodo silicate présente certains comportements de la silice pure (statistique d'anneaux plus petits et réduction de l'angle inter-tétraèdres après densification [170]), les variations importantes de l'évolution en fonction de la pression de nV_l observées ici peuvent être liées à des changements spécifiques de la structure locale liés à la présence d'atome de sodium ou d'aluminium. Alors que des atomes de silicium hautement coordonnés (^VSi et ^{VI}Si) apparaissent au-delà de 15-20 GPa dans la silice pure [5, 136], tous ces atomes récupèrent la coordinence 4 après retour à pression atmosphérique [5, 136]. Dans des verres d'alumino sodo silicates, il a été montré par des expériences de RMN que des atomes d'aluminium hautement coordonnés (^VAl et ^{VI}Al) [151–153] et de silicium hautement coordonnés (^VSi et ^{VI}Si) [154] persistent dans des verres densifiés après retour à pression atmosphérique. La formation de ces cations hautement coordonnés d'aluminium semble d'autant plus facilitée que les verres contiennent des cations alcalins dans leur réseau. Il est raisonnable de penser ici que la formation d'espèces de silicium hautement coordonnées serait également facilitée, par rapport à la silice pure, grâce à la présence de sodium. Ces changements devraient se produire à d'autant plus basse pression que la teneur en sodium est élevée. De manière similaire à ce qui a été observé précédemment pour le verre de GeO_2 , on peut supposer dans les verres d'alumino sodo silicates qu'un changement de coordinence de l'atome formateur de réseau (ici le silicium) participerait à la densification c'est à dire à la transformation $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$. Si on regarde de manière plus fine, l'évolution de nV_l présente un point d'inflexion (voir flèches rouges sur la figure 5.7). La position de ce point d'inflexion diminue avec la dépolymérisation (cf tableau 5.3). Ce point d'inflexion est similaire à celui observé lors de la compression du verre de GeO_2 dans le chapitre précédent et avait été interprété comme une signature du changement de coordinence des atomes de Germanium. De manière similaire nous l'interprétons ici comme une signature du changement de coordinence des atomes de silicium. Lors de la décompression, la pression à laquelle la coordinence 4 des atomes de silicium est récupérée est d'autant plus tardive que la teneur en sodium est élevée.

Lors du premier cycle de compression/décompression, le changement de coordinence des atomes de silicium est à l'origine de la transformation $\text{LDA} \rightarrow \text{HDA}$ dans les verres d'alumino sodo silicates. L'état HDA étant caractérisé par une modification de l'ordre à moyenne distance (statistiques anneaux plus petits et réduction de l'angle inter-tétraèdres) tout comme celui de la silice densifiée Il n'est cependant pas exclu que des modifications de l'ordre à plus courte distance (changement de coordinence des atomes d'aluminium et ou de sodium par exemple) persistent après retour à pression atmosphérique et participent donc à la densification.

5.2.2.4 Interprétations structurales du second cycle

Lors du second cycle de compression/décompression jusqu'à 10 GPa, les mesures Brillouin montrent un cycle complètement fermé (voir figure 5.9). De tels cycles, que l'on qualifiera de cycles d'hystérésis, ont été observés précédemment sur un échantillon de verre à vitre [177]. De tels cycles n'existent pas dans la silice pure qui se comporte dans cette gamme de pression de manière totalement réversible après densification.

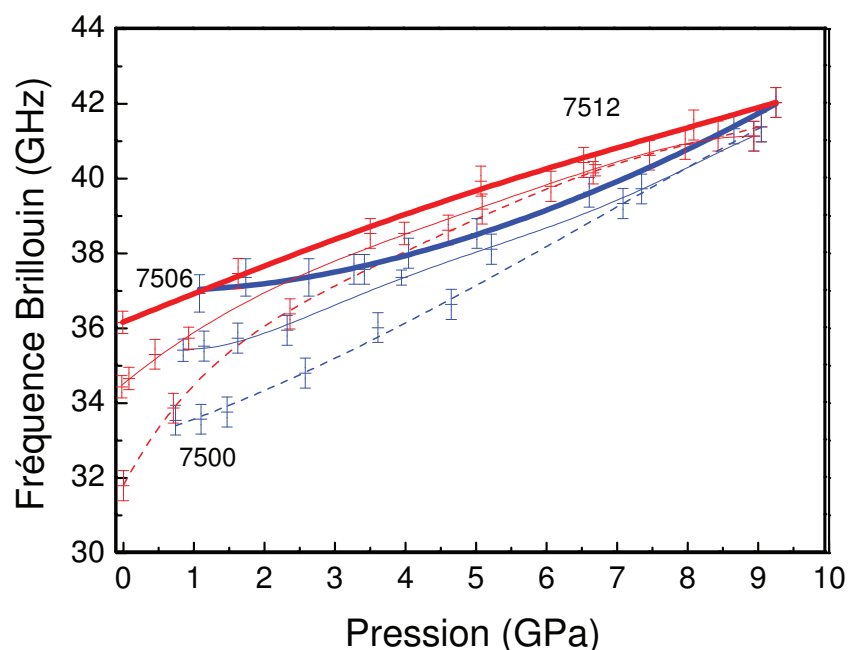


FIGURE 5.9 – Évolution de la fréquence Brillouin lors d'un second cycle de compression(bleu)/décompression(rouge) jusqu'à 10GPa pour l'échantillon 7500 (pointillés), 7506 (traits pleins) et 7512 (en gras).

On observe dans le tableau 5.3 et la figure 5.9 que l'aire des seconds cycles augmente avec le ratio NBO/T (c'est à dire la dépolymérisation). Ces cycles d'hystérésis observés lors de la seconde compression peuvent être expliqués par des modifications réversibles de l'ordre à courte distance induite par la pression. En effet une première interprétation de ces cycles peut être un changement de coordinence des atomes de silicium similaire à celui observé lors du cycle de densification. L'amplitude des cycles plus faible lors de la seconde compression que lors de la première compression pourrait être vue comme un comportement intermédiaire au sens isostructural vis à vis de la silice. En effet les verres silicatés densifiés seraient un état intermédiaire entre la silice densifiée qui se comporte de manière complètement élastique lors d'une seconde compression et les verres d'alumino sodo silicates qui présente un cycle (ouvert) de grande amplitude lors de la première compression.

Une autre explication possible des cycles d'hystérésis observés lors du second cycle de compression/décompression pourrait être une modification locale du rôle des atomes de sodium et/ou de l'environnement des atomes de sodium. Il est souvent admis que les verres sodo silicatés présentent une répartition inhomogène des atomes de sodium. Ces inhomogénéités ont été révélées par des expériences d'EXAFS [76], des simulations [80, 83, 84] ou encore par diffraction des neutrons [85]. Selon ces études, les verres de sodo-silicate possèdent des régions riches en sodium appelées "poches" qui peuvent se regrouper pour former des "canaux" au travers desquels le sodium peut diffuser à haute température. L'existence de ces "canaux" et donc la mobilité des atomes de sodium est d'autant plus importante que le verre est riche en sodium [85, 180]. Notre

échantillon le plus riche en sodium étant l'échantillon 7500 (NS3) le moins riche l'échantillon 7512 (verre d'Albite). Des simulations de dynamique moléculaire pour un verre de NS3 présentant différentes densités [181] ont montré que pour les verres densifiés le mouvement des atomes de sodium est bloqué dans des "poches" isolées dû à l'effondrement des canaux sous l'effet des contraintes. L'existence des cycles d'hystérésis lors de la seconde compression/décompression pourrait aussi être reliée à ces structures existant dans les verres contenant du sodium. En effet les canaux pourraient être modifiés lors de la compression jusqu'à s'effondrer en un réseau de poches lorsque le verre est comprimé à la pression maximale (ici 10GPa). L'hystérésis pourrait être expliquée par la reformation des canaux lors de la décompression mais à une pression inférieure à celle où ils se sont effondrés lors de la compression. Notons ici que des modifications du rôle du sodium similaires et réversibles pourraient avoir lieu lors du premier cycle de compression/décompression jusqu'à 16GPa.

Les deux explications proposées ici pour expliquer la présence d'un phénomène de type hystérésis (changement de coordinence des atomes de silicium ou de la structure du verre en canaux ou poche de sodium) ne sont pas forcément contradictoires. En effet, elles pourraient toutes deux être reliées : le réseau du verre étant plus connecté à haute pression à cause de la présence d'atomes de silicium hautement coordonnés cela pourrait provoquer ou favoriser l'effondrement des canaux de sodium.

5.2.3 Conclusion de l'étude Brillouin

Lors d'un premier cycle de compression/décompression, nV_l présente un point d'inflexion pour l'ensemble des échantillons étudiés. On observe aussi la formation de cycles de plus en plus fermés avec la dépolymérisation du réseau (c'est à dire ici l'addition d'atome de sodium). Des comportements similaires ont été interprétés pour le verre de GeO_2 en termes de changement de coordinence des atomes de Germanium. Nous proposons ici une interprétation similaire en terme de changement de coordinence des atomes de silicium (^VSi et ^{IV}Si). L'ajout de cations sodique semble favoriser ce changement de coordinence qui a lieu à plus basse pression dans les verres alumino sodo silicatés que dans le verre de silice pur. Comme pour le verre de GeO_2 , ce changement est réversible mais a lieu à une pression plus basse lors de la décompression que lors de la compression.

Des cycles complètement fermés ont été observés lors du second cycle de compression/décompression. Ce résultat était inattendu par rapport au verre de silice qui se comporte de manière complètement réversible après densification en tout cas pour des pressions inférieures à la pression maximale atteinte lors de la première compression. La modification de la coordinence des atomes de silicium pourrait se faire en parallèle d'une modification de la distribution des atomes de sodium de type "canaux" vers une distribution de type "poches", ces deux phénomènes étant à l'origine du cycle d'hystérésis observé lors du second cycle.

5.3 Conclusion des études Raman et Brillouin *in situ*

Concernant le domaine élastique, ce chapitre a montré que l'anomalie élastique disparaît progressivement avec l'ajout de Na_2O à cause de dépolymérisation et de la densification du réseau causées par l'ajout de cation sodium.

Concernant les modifications structurales induites par la densification, l'étude Raman a montré dans les verres densifiés une diminution de l'angle inter-tétraèdre ainsi que de la taille des anneaux (plus d'anneaux à 3 et 4 tétraèdres) similaires aux modifications de l'ordre à moyenne distance observées dans la silice densifiée. L'étude Brillouin *in situ* laisse penser qu'un changement de coordinence des atomes de silicium ait lieu sous pression et soit facilité par l'ajout de sodium dans la structure du verre. Ce changement de coordinence réversible serait l'élément déclencheur de la transformation LDA $\rightarrow$ HDA dans les verres complexes.

Un comportement présentant des cycles d'hystérésis de la fréquence Brillouin a été observé lors d'un second cycle de compression/décompression. La position du maximum de la bande principale en Raman quant à elle ne semble pas ou peu montrer de cycle d'hystérésis lors du second cycle de compression/décompression mais un comportement purement réversible. Les modifications structurales à l'origine de cet hystérésis ne sont donc pas causées par des modifications de l'angle inter-tétraèdre Si-O-Si. Ces cycles ont été interprétés comme des signatures d'un changement plus local de la coordinence des atomes de silicium et/ou de la distribution des atomes de sodium qui se ferait sans modification de l'ordre à moyenne distance.

Étude *ex situ* des verres d'alumino sodo silicates

Le chapitre précédent a décrit le comportement *in situ* des verres d'alumino sodo silicates avec la pression grâce à des études par spectroscopies Raman et Brillouin. Afin de mieux comprendre les modifications structurales à l'origine de la densification permanente d'autres mesures sont nécessaires comme la détermination du taux de densification, l'étude de l'ordre à courte distance (nombre de coordination des atomes, distances inter-atomiques, dépolymérisation...). Pour cela il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation : comme la RMN, la spectroscopie XANES, des mesures de densité... Ces méthodes nécessitent des échantillons de tailles macroscopiques et ne peuvent se faire à travers une cellule hautes pressions. Dans cette partie les verres d'alumino sodo silicates préalablement densifiés en presse Belt ont été étudiés. Les différentes méthodes spectroscopiques utilisées nous ont permis d'obtenir des informations sur la structure des verres densifiés : l'ordre intermédiaire et à courte portée est déterminé par des mesures Raman et l'ordre local autour d'un élément spécifique grâce à des mesures de RMN et de XANES. Toutes ces études ont été couplées afin de mieux comprendre les effets de la composition des verres sur les modifications structurales à l'origine de la densification permanente observée dans le chapitre précédent.

6.1 Densification des échantillons en presse Belt :

6.1.1 Description du protocole expérimental

Ces expériences de densification ont été réalisées en collaboration avec le Dr. S. Le Floch de la Plateforme Lyonnaise d'Expérimentations en Conditions Extrêmes (PLECE) de l'Institut Lumière Matière.

Afin de densifier les verres de manière permanente une presse de type Belt a été utilisée. Ce dispositif de haute pression a été précédemment décrit dans la partie 1.5.2. La pression maximale pouvant être atteinte dans ce dispositif est de l'ordre de 5GPa. Les verres ne pouvant être densifiés de manière permanente à si basse pression et à température ambiante, un traitement thermique est appliqué afin de diminuer la viscosité des verres et donc de faciliter les modifications structurales. L'évolution des viscosités des différents échantillons avec la température est donnée dans la référence [97], une diminution de la viscosité moins brutale avec la température est observée pour les échantillons les plus polymérisés (7509 et 7512). Ces mesures de viscosité ont permis de déterminer les températures de transitions vitreuses à pression atmosphérique [97]. La viscosité de l'albite présente la particularité de diminuer avec la pression [107]. En effet pour les échantillons ayant une composition proche de celle de l'albite la température de transition vitreuse diminue avec la pression d'environ $-8,4^{\circ}/\text{GPa}$ [182]. La diminution de la viscosité avec la pression est cependant moins importante lorsque la dépolymérisation augmente [189], en particulier celle-ci est quasi-constante avec la pression dans le verre de NS3 (échantillon 7500) [125]. Nous avons essayé de nous placer à viscosité constante afin d'avoir les mêmes effets thermiques pour tous les échantillons tout en évitant la cristallisation. Ceci est difficile car l'évolution de la viscosité avec la pression et la température n'a pas été déterminée de manière non équivoque pour les différents échantillons. Le chauffage a été réalisé entre 30 et 50° au dessus de la température de transition vitreuse à pression atmosphérique pour les échantillons 7500, 7502, 7506. À cause de la diminution de la viscosité des verres les plus polymérisés avec la pression nous nous sommes placés à environ 50° en dessous de la température de transition vitreuse à pression atmosphérique pour le verre 7509 et à encore plus basse température pour les verres 7512 et 7516 suite à des problèmes expérimentaux de cristallisation. Le tableau suivant 6.1 résume la pression appliquée sur chacun des échantillons, la température de transition vitreuse à pression atmosphérique, la température appliquée ainsi que la durée d'application du chauffage. La détermination de la température de chauffage dans la presse a été faite suivant à une calibration préalable. L'imprécision sur cette température est d'environ $\pm 50^{\circ}\text{C}$. Chacun des six échantillons de verres d'alumino sodo silicates a tout d'abord été placé dans l'assemblage de capsules de la presse Belt (voir partie 1.5.2 pour la description de l'assemblage) puis dans la presse elle-même. Les six expériences ont été réalisées séparément. La pression de 5GPa a été tout d'abord appliquée puis la capsule a été chauffée ; une fois la température voulue atteinte, celle-ci a été maintenue pendant 10min. Après refroidissement de la presse Belt, la pression a été relâchée progressivement.

Les échantillons de formes cylindriques initialement, après compression/chauffage ces mêmes échantillons se sont fragmentés en petits disques sous l'effet des contraintes. Ce cisaillement montre que le dispositif de presse Belt est moins hydrostatique que le dispositif de cellules à

Noms	Pression appliquée (GPa)	Température de transition vitreuse (° C)	Température appliquée (° C)	Durée d'application du chauffage (min)
7500 (NS3)	5	464	500±50	10
7502	5	471	500±50	10
7506	5	524	570±50	10
7509	5	574	500±50	10
7512 (albite)	5	813	600±50	20
7516	5	830	700±50	10

TABLE 6.1 – Pression appliquée, température de transition vitreuse ainsi que température appliquée et durée d'application de celle-ci pour les différents échantillons en presse Belt.

enclume de diamants utilisé précédemment.

La non cristallisation des échantillons après la densification a été testée par micro-spectroscopie Raman. Les échantillons 7500, 7502, 7506 et 7509 ne présentaient aucun signe de cristallisation. La température appliquée pour l'échantillon 7512 par rapport à la température de transition vitreuse est relativement plus basse que pour les autres échantillons. En effet plusieurs tests ont été effectués et cet échantillon cristallisait plus facilement que les autres si on se rapprochait de la température de transition vitreuse. Afin d'éviter une cristallisation la température appliquée sur cet échantillon est environ 200° en dessous de la température de transition vitreuse mais celle-ci a été appliquée plus longtemps : 20min contre 10 minutes pour les autres échantillons. Malgré ces précautions l'échantillon 7512 a présenté des signes de cristallisation en surface. Les mesures réalisées sur cet échantillon ont été réalisées par la suite à l'intérieur du disque qui ne présentait pas de signes de cristallisation après avoir enlevé les cristallites de la surfaces. Pour éviter cette cristallisation nous nous sommes placés 100° en dessous de la température de transition vitreuse pour l'échantillon 7516. À cause des ces différents aléas expérimentaux, il nous est impossible d'affirmer que les densifications ont été réalisées à iso-viscosité contrairement à ce que nous avons envisagé au départ .

6.1.2 Détermination des densités

La densité des échantillons a été mesurée avant et après densification en presse Belt.

6.1.2.1 Principe de la mesure de densité

La mesure de la densité a été réalisée par la méthode d'Archimède. En effet la densité des échantillons peut être déterminée en utilisant le principe d'Archimède, au moyen d'une balance de précision. Pour cela le poids P de l'échantillon est d'abord mesuré dans l'air ($P=mg=\rho Vg$), puis dans le toluène. La différence entre ces deux poids correspond à la poussée d'Archimède ou poids de la masse d'eau déplacée : $A=\rho_{solv} Vg$. On détermine alors la densité d de l'échantillon grâce au calcul suivant : $d=\rho/\rho_{solv}=P/A$

Ici ρ_{solv} est la masse volumique du toluène en g/cm³, ρ la masse volumique de l'échantillon

g/cm^3 , g l'accélération de la pesanteur, m la masse de l'échantillon en kg et V le volume de l'échantillon en cm^3 .

Le toluène a été utilisé à cause de sa faible tension superficielle est donc sa grande mouillabilité permettant de minimiser l'erreur sur la densité mesurée.

6.1.2.2 Résultats

Les densités mesurées avant et après la densification en presse Belt sont regroupées dans le tableau suivant. Les échantillons étant de petites tailles l'erreur sur les différentes mesures de densité est relativement grande (de l'ordre de 1%).

Noms	Densité initiale (g/cm^3)	Densité après densification (g/cm^3)	Taux de densification (%)
7500 (NS3)	$2,44 \pm 0,02$	$2,64 \pm 0,02$	$8,2 \pm 0,5$
7502	$2,42 \pm 0,02$	$2,69 \pm 0,02$	$11,2 \pm 0,6$
7506	$2,41 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,03$	14 ± 1
7509	$2,40 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,01$	$12,5 \pm 0,5$
7512 (albite)	$2,37 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,4$
7516	$2,35 \pm 0,02$	$2,74 \pm 0,02$	$16,6 \pm 0,8$

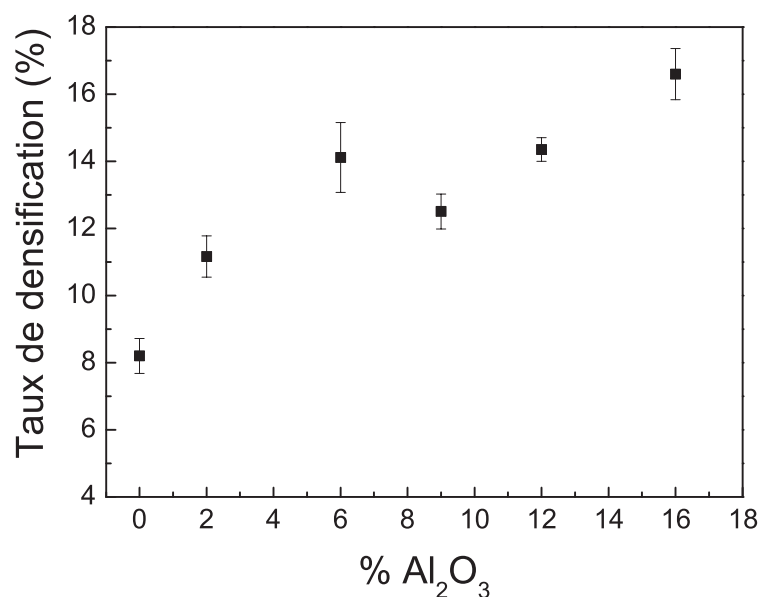
TABLE 6.2 – Densités mesurées avant et après densification et taux de densification mesuré pour les différents échantillons.

Pour les échantillons non densifiés on observe une diminution de la densité des verres avec le % d' Al_2O_3 , c'est à dire lorsque la polymérisation augmente. Afin de mieux appréhender la densification relative des échantillons par rapport à leur densité initiale, le taux de densification (exprimé ici en %) a été calculé.

6.1.2.3 Interprétations

La figure 6.1 représente l'évolution du taux de densification avec la composition molaire d' Al_2O_3 . On observe sur la figure 6.1 une augmentation du taux de densification avec le % molaire d' Al_2O_3 . Les modifications structurales à l'origine de la densification permanente semblent donc dépendre de la composition. En particulier le taux de densification augmente avec la polymérisation des échantillons. Pour les échantillons les plus polymérisés, c'est à dire les échantillons 7509, 7512 et 7516 le taux de densification atteint un palier. On ne peut pas conclure si ce palier est un effet de saturation ou s'il s'agit d'une conséquence du protocole expérimental. En effet suite comme il l'a été dit précédemment l'évolution de la viscosité avec la pression et la température n'étant pas connue précisément, il se peut que les échantillons 7509, 7512 et 7516 aient atteint une plus basse viscosité que les trois autres échantillons 7500, 7502, 7506 lors de la densification en presse Belt.

Nous avons aussi calculé le volume molaire rapporté à chaque atome (V/gatom), afin d'avoir un ordre de grandeur du volume disponible pour chaque atome en faisant l'hypothèse que tous les

FIGURE 6.1 – Évolution du taux de densification avec le % molaire d' Al_2O_3 .

atomes occupent le même volume. La figure 6.2 représente l'évolution de ce volume en fonction du % d' Al_2O_3 avant densification en presse Belt (en haut) ainsi que avant et après la densification en presse Belt (en bas). A des fins de comparaisons, les volumes molaires rapportés à chaque atome ont aussi été calculé pour la silice avant et après densification maximale. Tout d'abord pour les échantillons non densifiés, une diminution du volume moyen par atome est observée avec l'ajout de Na_2O . L'ajout de cation sodique semble donc avoir un effet "densifiant" sur les échantillons non comprimés. Après densification nous observons pour tous les échantillons une diminution du volume moyen par atome, cette diminution est plus faible pour les échantillons les plus riches en Na_2O (7500 et 7502). Ensuite une saturation est observée pour les échantillons 7506, 7509, 7512 et 7516 densifiés. La valeur du volume moyen par atome étant proche de celle de la silice ayant un taux de densification maximal. Ce résultat semble confirmer que le plateau de saturation observé ne soit pas une conséquence du protocole expérimental mais corresponde plutôt à la limite de la compaction maximale.

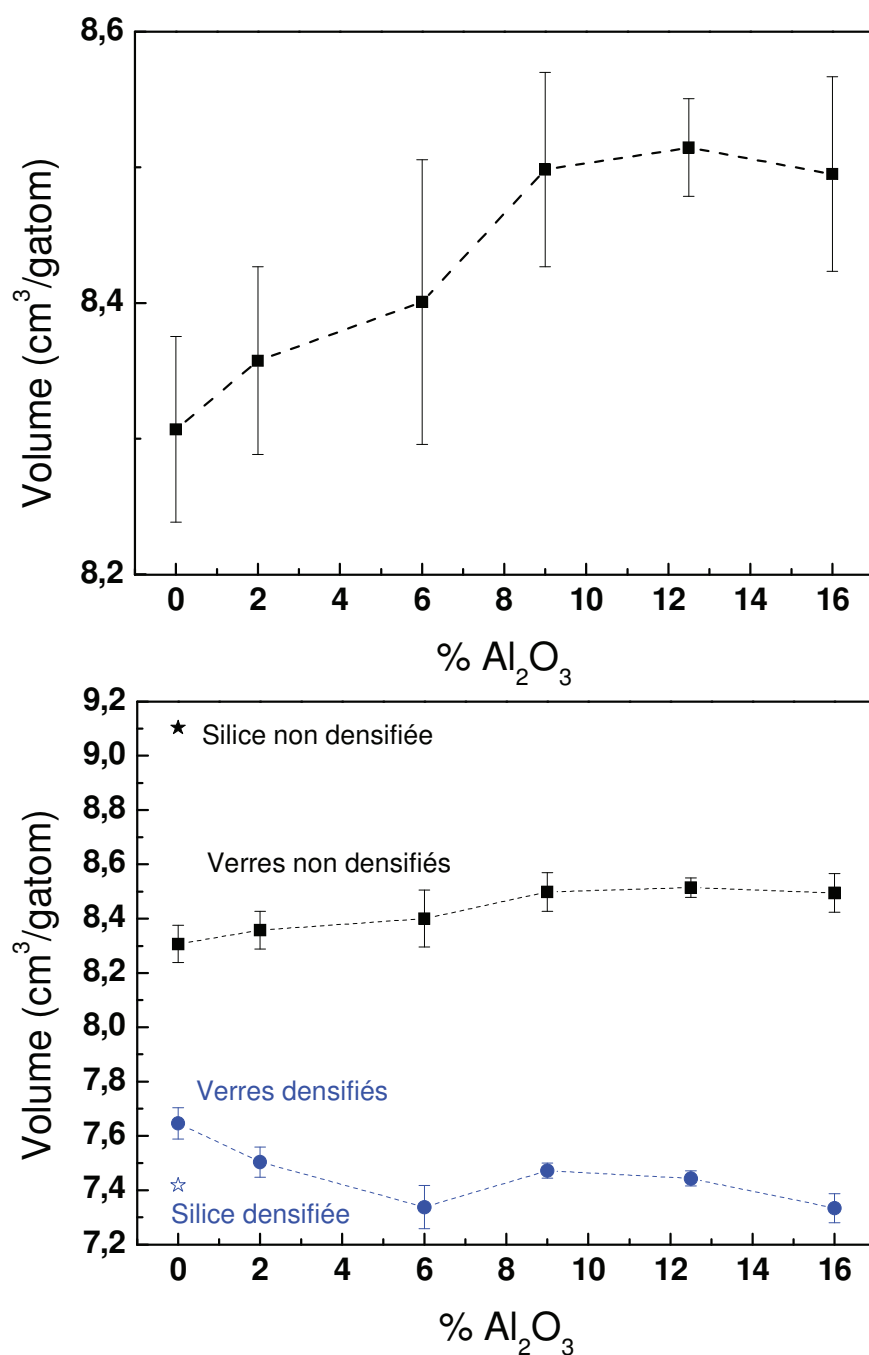


FIGURE 6.2 – Figure du haut : évolution du V/gatom avec le % molaire d' Al_2O_3 avant densification. Figure du bas : évolution du V/gatom avec le % molaire d' Al_2O_3 avant (carrés noirs) et après densification (ronds bleus) comparée à celle de la silice pure avant (étoile pleine noire) et après (étoile ouverte bleue) densification.

6.2 Modification de l'ordre intermédiaire

On peut supposer que comme pour la silice pure des modifications de l'ordre intermédiaire (par exemple de l'angle Si-O-Si ou encore de la taille des cycles) participent à la densification observée sur les verres silicatés.

6.2.1 Évolution des spectres Raman dans la zone 200-900 cm^{-1}

La zone comprise entre 200-700 cm^{-1} est intéressante pour l'étude de l'ordre à moyenne distance car comme il l'a été dit précédemment les bandes Raman de cette région du spectre correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Si. La contribution vers 400-500 cm^{-1} pouvant être assimilée à la bande principale de la silice et correspond à la vibration d'étirement symétrique de la liaison Si-O-Si. L'épaule à 600 cm^{-1} correspond à la bande D_2 de la silice, reliée à la vibration des cycles à 3 tétraèdres. La distribution de ces bandes peut donc être reliée à la distribution de l'angle inter-tétraèdre et à la distribution des anneaux (ces deux paramètres étant reliés). En effet les plus petits anneaux ont un plus petit angle inter-tétraèdres.

La figure 6.3 représente la zone 200-900 cm^{-1} des spectres Raman, enregistrés avant (en noirs) et après la densification (en rouges), pour les six échantillons étudiés : 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516. Tous les spectres ont été normalisés sur l'aire totale après soustraction d'une ligne de base, comme décrit précédemment.

Pour les six échantillons on observe un déplacement des contributions à 400-500 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'onde, ce déplacement est souligné par les flèches noires sur la figure 6.3. Ce décalage peut être interprété comme une diminution de l'angle inter-tétraèdres Si-O-(Si,Al) avec la densification. On observe aussi l'augmentation de l'intensité relative d'épaule à 600 cm^{-1} . Comme précédemment cette augmentation peut être interprétée comme une augmentation de la proportion d'anneaux à 3 tétraèdres. Concernant la bande à 800 cm^{-1} , on n'observe pas de variations systématiques importantes.

Afin de pouvoir quantifier les différences observées avant et après densification sur les six échantillons dans cette gamme de nombre d'onde, le paramètre σ a été calculé pour les 6 échantillons avant et après densification dans la zone 200-700 cm^{-1} (cf figure 6.4). Le principe du calcul de σ est détaillé dans l'annexe B. L'augmentation de σ avec la densification observée sur la figure 6.4 correspond à la fois à la diminution de l'angle inter-tétraèdre et à la diminution de la taille des anneaux.

On peut remarquer sur la figure 6.4 que l'augmentation relative de la position de σ avant et après la densification est plus importante pour les échantillons les plus riches en Al_2O_3 , c'est à dire 7509, 7512 et 7516. Elle est maximale pour les deux échantillons complètement polymérisés 7512 et 7516. Ce résultat est important car il signifie que la diminution de l'angle inter-tétraèdre est plus importante pour les échantillons complètement polymérisés que pour les échantillons riches en sodium.

En conclusion on observe une diminution importante de l'angle inter-tétraèdre avec la densification et donc par conséquent de la taille des anneaux pour tous les échantillons. Ces diminutions sont les plus importantes pour les échantillons contenant un pourcentage d' Al_2O_3 supérieur ou égal à 9% (7509, 7512 et 7516). Ces trois échantillons sont aussi les plus polymérisés et semblent

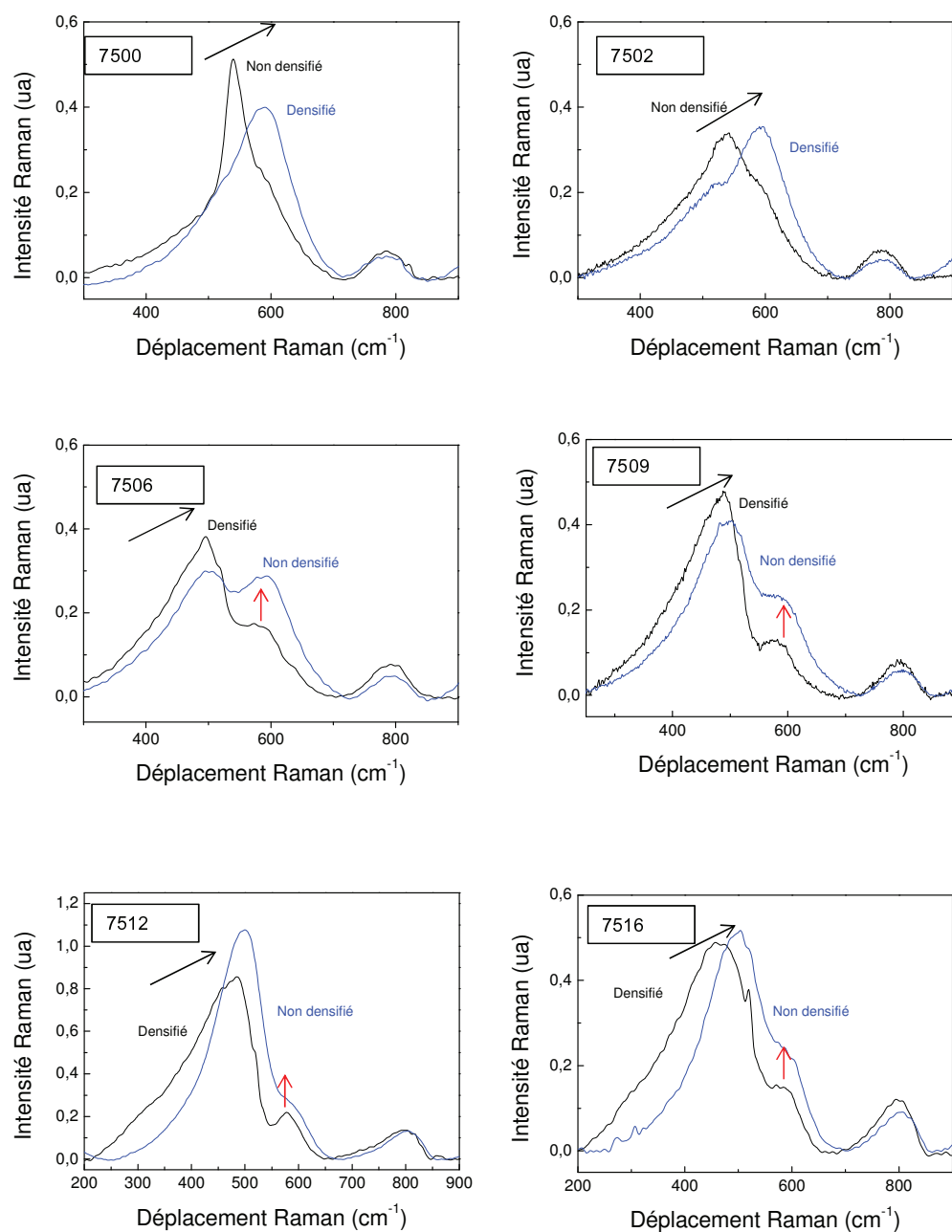


FIGURE 6.3 – Évolution des spectres Raman dans la zone 200-900cm⁻¹ avant (en noirs) et après densification (en bleus) pour les six échantillons.

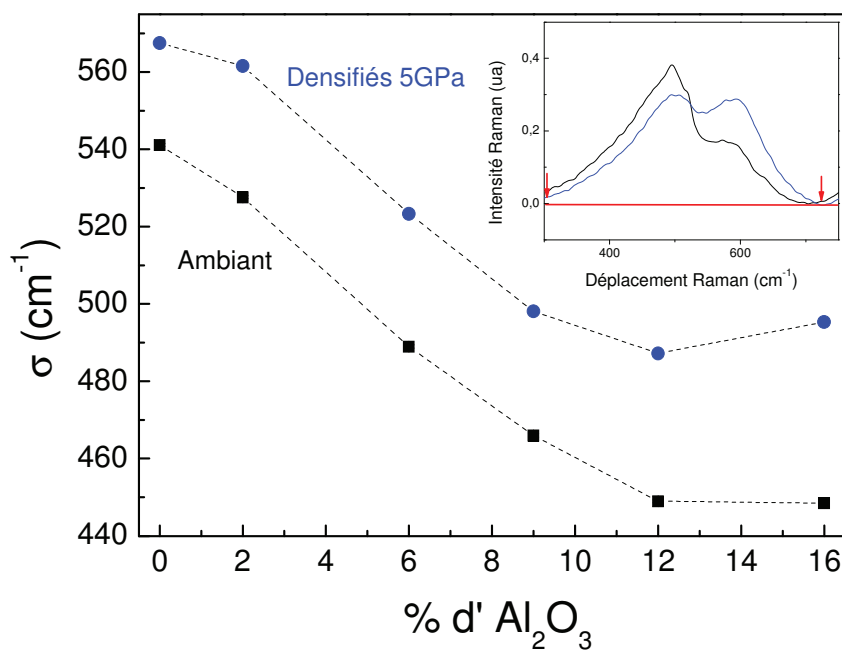


FIGURE 6.4 – Évolution de la position de σ dans la zone 200-700 cm^{-1} avant (carrés noirs) et après densification (ronds bleus) en fonction de la composition molaire en Al_2O_3 . La figure insérée montre la zone d'intégration (en rouge) utilisée pour calculer σ .

subir d'importantes modifications de leur ordre intermédiaire (tout comme la silice pure) lors du processus de densification.

6.3 Modifications de l'ordre à courte distance

Nous allons nous intéresser ici aux modifications induites par la pression et la température sur l'ordre à plus courte distance comme la coordinence ou encore les distances inter-atomiques. Les études réalisées *in situ* et présentées dans les parties précédentes ont donné des preuves indirectes d'un possible changement de coordinence des atomes formateurs de réseau (Silicium ou Aluminium) et/ou de l'environnement du sodium.

6.3.1 Étude du degré de polymérisation

L'évolution du degré de polymérisation peut être suivie grâce à l'étude de la proportion relative des espèces Q^n avec la pression, ici n dénote le nombre d'oxygènes non pontants autour d'un cation tétra-coordonné. Ces informations sont importantes afin de connaître les effets de la pression sur la polymérisation du réseau. Afin d'évaluer les proportions des différentes espèces Q^n présentes dans les verres nous allons nous intéresser ici à la zone comprise entre $900\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ des spectres Raman. Cette gamme de nombres d'onde correspond à des vibrations impliquant les différentes unités Q^n .

6.3.1.1 Évolution des spectres Raman avec la densification

La figure 6.5 représente l'évolution des spectres Raman dans la zone $900\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ avant (en noir) et après densification en presse Belt à 5GPa (en bleu) pour les six verres étudiés. Une ligne de base a été soustraite aux spectres Raman, puis les spectres ont été normalisés par l'aire totale sous la courbe sur l'ensemble du spectres Raman $300\text{-}1300\text{cm}^{-1}$. Les spectres des échantillons 7509, 7512 et 7516 sont moins intenses dans la zone $900\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ que les autres à cause de l'augmentation de la polymérisation avec l'ajout d' Al_2O_3 .

On observe des modifications de ces spectres : l'intensité de l'épaule vers $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ augmente pour les échantillons 7500, 7502, 7506 et 7509. La contribution vers 1200 cm^{-1} semble augmenter pour 3 des échantillons 7502, 7506 et 7509. Pour les deux échantillons complètement polymérisés (7516 et 7512) on n'observe pas de nouvelle bande avec la densification. Ces spectres semblent cependant se décaler vers les plus petits nombres d'onde, ce décalage est particulièrement important pour l'échantillon 7516 peut être à cause de la présence d' ^VAl et d' ^{VI}Al et/ou de la diminution de l'angle inter-tétraèdre [62]. Afin de pouvoir quantifier ces modifications une déconvolution de cette zone du spectre en 3 ou 5 bandes a été réalisée pour permettre une étude quantitative.

6.3.1.2 Déconvolution des spectres Raman

Comme il l'a été mentionné dans le chapitre 1.3, la zone vers $900\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ est associée aux vibrations d'étirement de la liaison T-O ([60]) impliquant les différentes unités structurales Q^n (où n est le nombre d'oxygène non pontants et Q un cation tétracoordonné Si ou Al). Cette zone peut être déconvoluée en 5 bandes pour les quatre échantillons les plus riches en Na_2O : 7500, 7502, 7506 et 7509 [60, 89, 96, 97, 97]. Une première bande vers 960 cm^{-1} est reliée à l'étirement des espèces Q^2 , une seconde bande vers 1070 cm^{-1} est présente dans tous les échantillons et

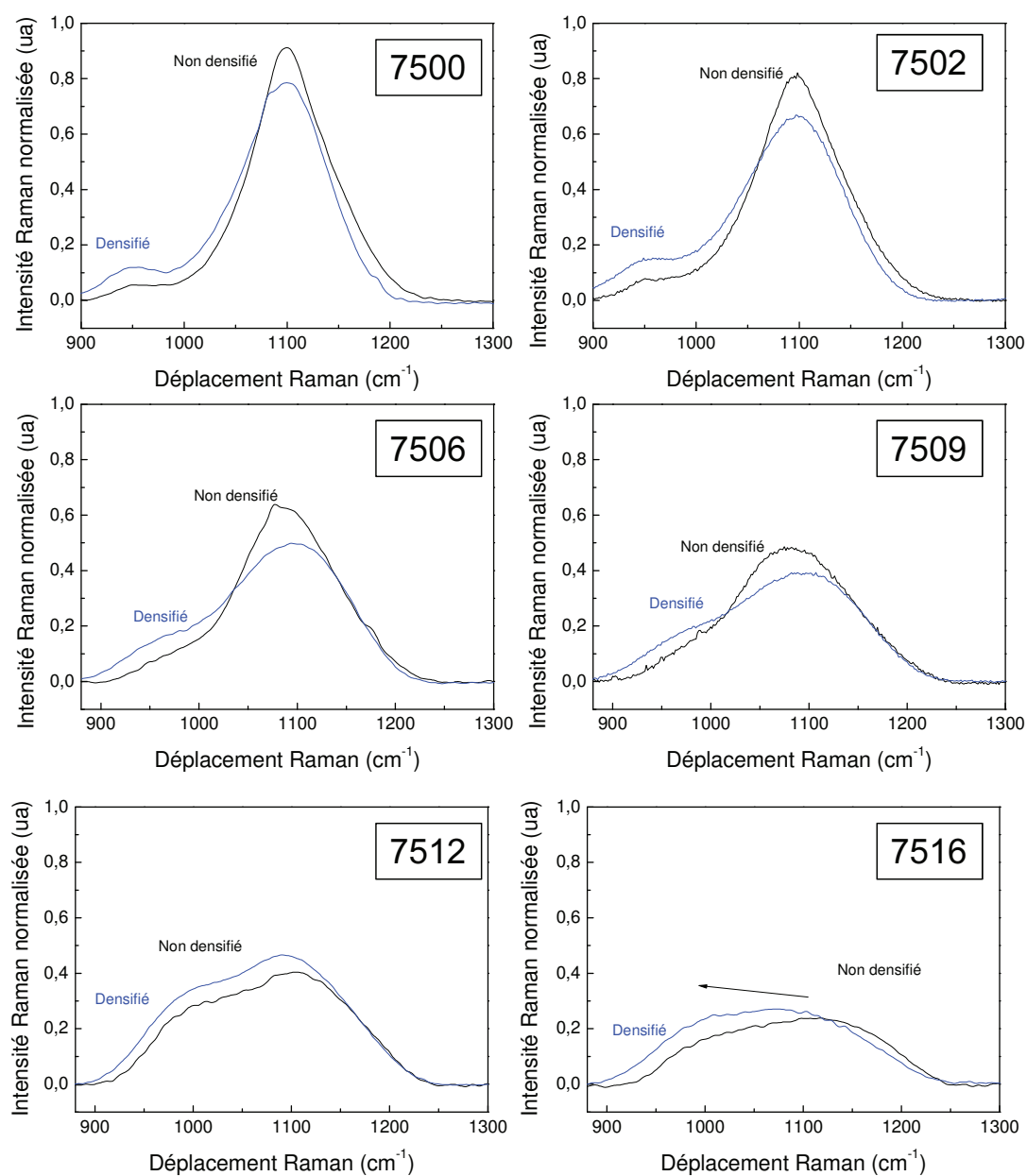


FIGURE 6.5 – Évolution des spectres Raman normalisés dans la zone 900-1300cm⁻¹ pour les six échantillons : 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 avant (en noirs) et après densification en presse Belt à 5GPa (en bleus).

n'implique pas les espèces Q^n , une bande vers 1100 cm^{-1} est reliée à l'étirement des espèces Q^3 . Deux autres bandes vers 1150 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont reliées à l'étirement des espèces Q^{42} et Q^{41} , ces deux types d'espèces Q^4 correspondent à deux types d'environnements différents des Q^4 . Les Q^{42} semblent impliqués dans des petits angles inter-tétraèdres Si-O-Si,Al et les Q^{41} dans les plus grands angles Si-O-Si,Al.

Les deux échantillons complètement polymérisés 7512 et 7516 ne possèdent pas d'espèces Q^2 ou Q^3 . Les spectres Raman de ces verres sont donc déconvoluables en 3 bandes uniquement [60,89,96,97] : la bande vers 1070 cm^{-1} ainsi que les 2 bandes associées aux espèces Q^{41} et Q^{42} . L'aire relative de chacune de ces bandes donne une information sur la proportion relative des différentes espèces Q^n [183]. Précisons ici que la déconvolution ne permet pas une mesure absolue de la concentration des différentes espèces Q^n , mais "donne une idée" de l'évolution des proportions relatives des différentes espèces avec la densification et la composition chimique.

La déconvolution a été réalisée grâce à un programme écrit sous Matlab par C. Le Losc [97]. Il s'agit d'un algorithme quasi-newtonien développé par Tarantola [184]. La déconvolution consiste à ajuster le spectre Raman expérimental par 3 ou 5 Gaussiennes afin de minimiser l'écart entre l'ajustement et le spectre expérimental. Le protocole de cette déconvolution est décrit en détail dans la référence [97]. Afin de pouvoir comparer les aires des gaussiennes, les spectres ont été normalisés afin que le maximum de leur intensité soit égale à 100. L'ajustement en somme de gaussiennes donne les positions, les intensités, les aires et les largeurs des pics ainsi que leurs erreurs. La figure 6.6 représente les ajustements en rouge par 5 (7500, 7502, 7506, 7509) ou 3 gaussiennes (7512 et 7516) obtenus par C. Le Losc [97] pour les 6 spectres Raman des échantillons non densifiés (en noir) ainsi que les résidus de ces ajustements.

Les aires des différentes bandes sont alors normalisées par rapport à la somme totale des 4 ou 2 aires relatives aux espèces Q^n . La figure 6.7 résume l'évolution des aires normalisées des 6 échantillons avant et après la densification en presse Belt à 5GPa.

On observe sur la figure 6.7, une augmentation des espèces Q^2 avec la densification pour les 4 échantillons 7500, 7502, 7506 et 7509. La proportion en espèce Q^3 augmente pour l'échantillon 7500 mais diminue pour les échantillons 7502, 7506 et 7509 avec la densification. La proportion en espèces Q^4 (Q^{42} et Q^{41}) diminuent avec la densification pour l'échantillon 7500 et augmente pour les autres échantillons : 7502, 7506 et 7509. La proportion d'espèces Q^{42} augmentent pour les quatre verres 7500, 7502, 7506 et légèrement pour le verre 7512 au détriment des espèces Q^{41} . Pour le verre 7516, on n'observe pas de changements notables avec la densification, les variations en espèces Q^{42} et Q^{41} observées n'étant pas significatives ici.

6.3.1.3 Interprétation des résultats

Pour l'échantillon le plus dépolymérisé (7500) on observe une augmentation de la dépolymérisation importante induite par la densification avec plus d'espèces Q^2 et Q^3 et moins d'espèces Q^4 (Q^{42} et Q^{41}).

Pour les échantillons 7502, 7506 et 7509 on observe des augmentations des espèces Q^2 et Q^4 concomitantes avec la diminution des espèces Q^3 . Ces variations pourraient correspondre à la réaction de dismutation précédemment observée avec l'augmentation de la température dans les

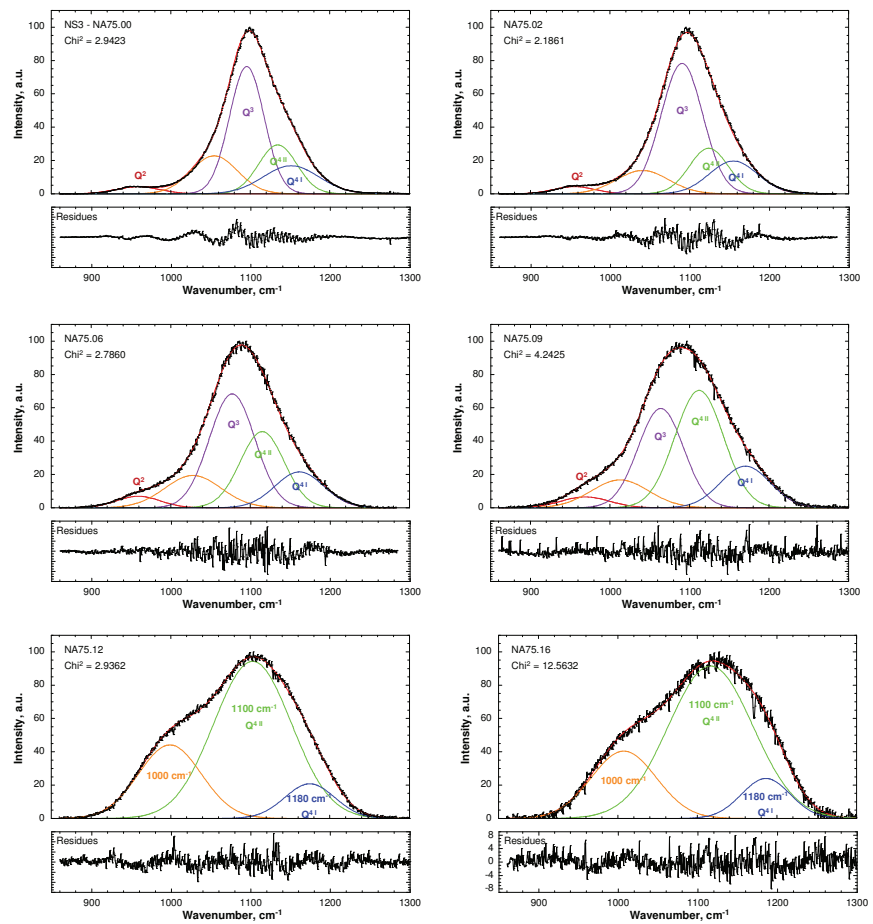


FIGURE 6.6 – Spectres expérimentaux et ajustements par une somme de 5 gaussiennes des échantillons 7500, 7502, 7506, 7509 (non densifiés) et par une somme de 3 gaussiennes pour les échantillons 7512 et 7516 (non densifiés) réalisés par C. Le Losq.

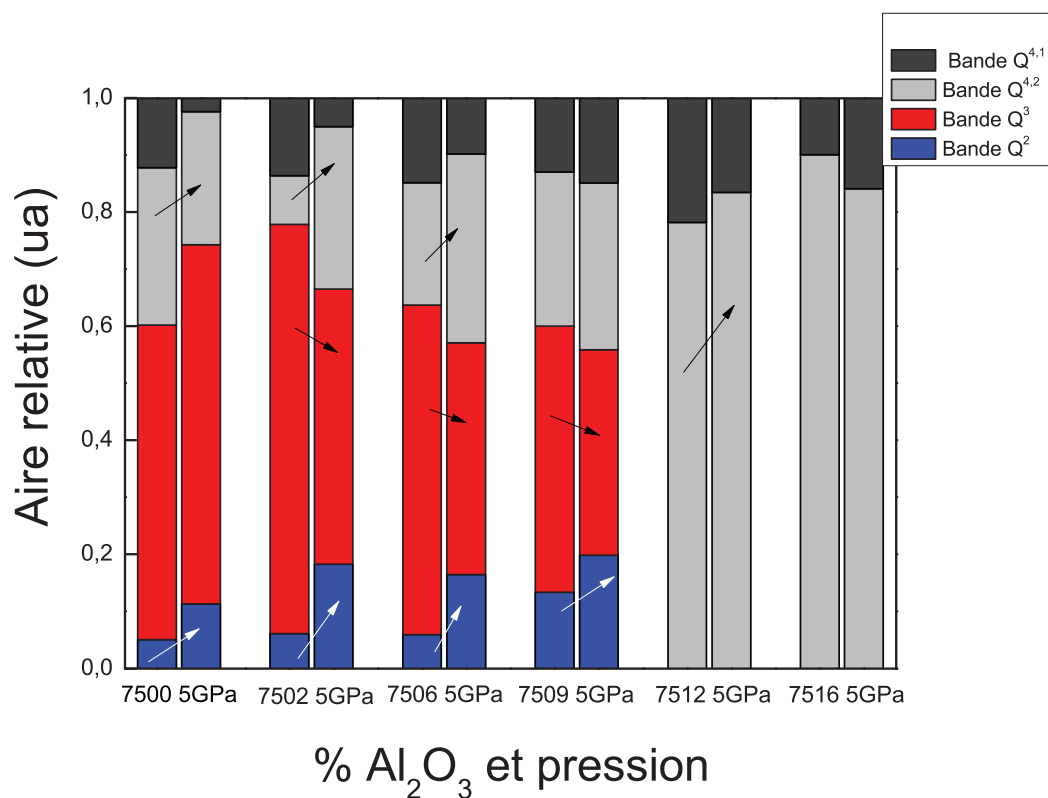


FIGURE 6.7 – Évolution des aires des différentes bandes : bande 1 en bleue (reliée aux espèces Q^2), bande 3 en rouge (reliée aux espèces Q^3), bande 4 en gris clair (reliée aux espèces Q^{42}) et bande 5 en gris foncé (reliée aux espèces Q^{41}).

verres et fondants d'alumino sodo silicate par spectroscopie Raman et RMN du ^{29}Si [183,185–187] (équation 6.1).



Cette réaction est déplacée vers la droite avec l'augmentation de la température. La densification à travers la compression et le chauffage en presse Belt, semble avoir un effet similaire sur cette réaction, c'est à dire favoriser la formation des espèces Q^2 et donc la dépolymérisation. Cette transformation induite par la pression semble d'autant plus importante que le taux en Na_2O est élevé. En effet les différentes proportions en espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 ne varient que très peu pour l'échantillon 7509. Pour les échantillons 7512 et 7516, on n'observe pas de formation d'espèces Q^2 , Q^3 , le réseau restant complètement polymérisé.

Pour les échantillons 7500, 7502 et 7506, on observe aussi une augmentation de la proportion d'espèces de type Q^{42} et une diminution des espèces de type Q^{41} , cette augmentation est faible pour le verre 7512. Selon l'interprétation proposée de ces différentes espèces, c'est à dire les Q^{42} étant impliquées dans des structures à plus petits angles que les Q^{41} , ces variations pourraient correspondre à la diminution de l'angle inter-tétraèdre observée avec l'évolution de la bande principale. Cependant pour les échantillons 7509, 7512 et 7516 on observe peu de modifications des aires des bandes Q^{41} et Q^{42} alors que l'évolution de la bande principale a montré une forte

variation de l'angle inter-tétraèdres moyen. L'attribution des Q^{41} et Q^{42} à de simples variations de l'angle inter-tétraèdre ne semble plus ici adéquat. Une réflexion plus longue serait nécessaire afin de mieux caractériser ces différentes bandes relatives aux espèces Q^4 . Pour les échantillons les plus polymérisés la diminution de l'angle inter-tétraèdre observée précédemment serait plutôt reliée au décalage observé des bandes Raman comprises entre 900 et 1250cm^{-1} vers les plus petits nombres d'onde [62], ce décalage étant particulièrement important pour les échantillons 7516 et 7512.

6.3.2 Étude de la coordinence de l'aluminium

L'évolution de la coordinence des atomes d'aluminium avec la densification est très importante. En effet des études précédentes sur les verres d'alumino sodo silicates densifiés [151–153] ont montré qu'une quantité d'atomes d'aluminium non négligeable reste hautement coordonnée (^VAl et ^VIAl) même après retour à pression atmosphérique. Deux méthodes complémentaires ont été utilisées ici afin de quantifier la proportion des différentes coordinences des atomes d'aluminium : la RMN de l' ^{27}Al et la spectroscopie XANES au seuil K et L de l'aluminium.

6.3.2.1 Détermination de la coordinence de l'aluminium par RMN de l' ^{27}Al

Les spectres RMN présentés ici ainsi que leurs traitements ont été réalisés par P. Florian au CEMHTI d'Orléans. Les décompositions des spectres de RMN 1D présentées ont été réalisées par P. Florian à l'aide du programme DMFIT [99]. Le traitement des spectres RMN par le logiciel DMFIT permet de déterminer le déplacement isotropique δ_{ISO} . Au début de ce travail (cf partie 1.4.1) les spectres RMN MAS 1D de l' ^{27}Al des échantillons 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 ont été présentés. Ces spectres ont montré que les atomes d'aluminium étaient tous en coordinence 4 dans les échantillons 7502, 7506, 7509, 7512 et que seul l'échantillon péralumineux présentait de l'aluminium en coordinence 5 dans une proportion non négligeable (environ 23%). On peut se demander ici comment auront évolué les spectres RMN des mêmes échantillons après densification permanente.

Les 5 échantillons contenant de l'aluminium (7502, 7506, 7509, 7512 et 7516) préalablement densifiés en presse Belt ont été broyés puis placés dans le rotor afin d'y être analysés. Comme pour les échantillons non densifiés les spectres ont été réalisés sur le spectromètre RMN Bruker Advance (750MHz; $B_0=17,6\text{T}$, vitesse de rotation : 33KHz). La figure 6.8 représente les spectres RMN de ^{27}Al obtenus pour les cinq verres contenant de l'aluminium (7502, 7506, 7509, 7512 et 7516) avant et après la densification.

Les spectres RMN des échantillons densifiés montrent l'apparition de deux nouveaux pics pour les 4 échantillons aux alentours de -30ppm et 10ppm en plus du pic principal à -58ppm. Le pic à -58ppm est caractéristique des atomes d'aluminium en coordinence 4. Le pic vers -30ppm n'était présent que pour l'échantillon 7516 avant la densification et est caractéristique de l'aluminium en coordinence 5. Enfin le dernier pic vers 10ppm est caractéristique des atomes d'aluminium en coordinence 6. Les pics caractéristiques des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 sont présents dans tous les échantillons densifiés et en proportions particulièrement importantes dans les deux échantillons les plus riches en Na_2O (7502 et 7506).

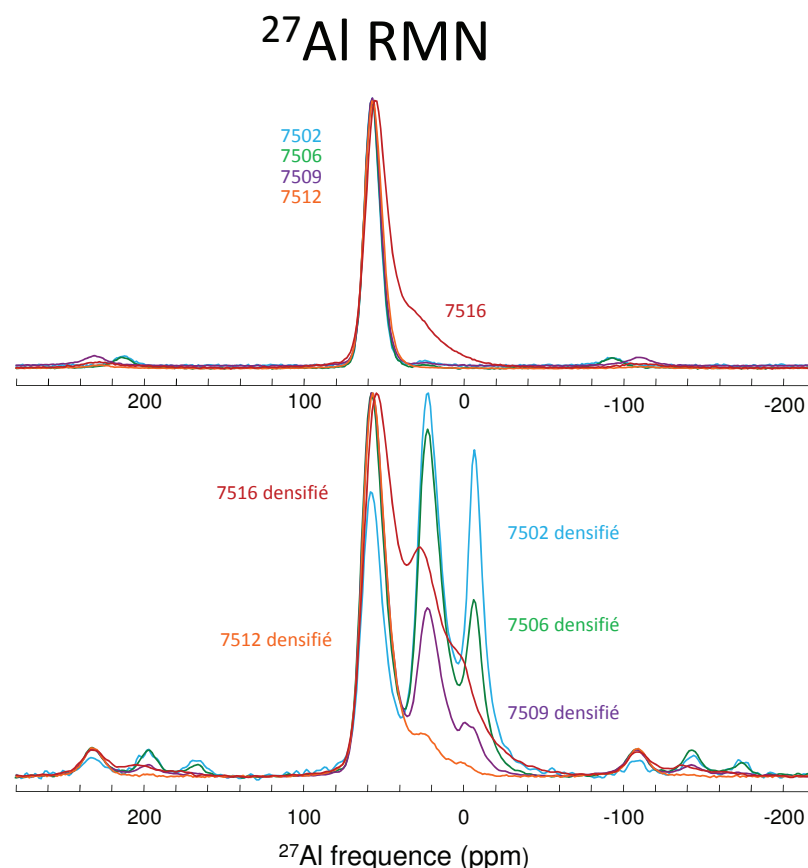


FIGURE 6.8 – Spectres RMN MAS de ^{27}Al des cinq verres 7502 (bleu) , 7506 (vert), 7509 (violet), 7512 (orange), 7516 (rouge) non densifié (en haut) et des verres préalablement densifiés en presse Belt (en bas).

Afin de quantifier les proportions en ^5Al et ^6Al , des calculs ont été réalisés avec le programme DMFIT [99]. La figure 6.9 représente les différentes proportions d' $^{\text{IV}}\text{Al}$, d' $^{\text{V}}\text{Al}$ et d' $^{\text{VI}}\text{Al}$ avant et après densification pour les différents verres, calculées grâce au programme DMFIT. Sur la figure 6.9 on observe que les proportions d'atome d'aluminium en coordinence 5 et 6 après la densification sont d'autant plus importantes que la proportion en Na_2O est élevée (ou réciproquement que la proportion en Al_2O_3 est faible). En effet pour les échantillons 7502 et 7506 densifiés plus de la moitié des atomes d'aluminium sont hautement coordonnés. La dépolymérisation des échantillons à travers l'ajout d'ions sodium modificateurs de réseau semble faciliter la formation d'aluminium en coordinence 5 et 6. L'échantillon densifié complètement polymérisé (7512) ne présente qu'une faible proportion d'aluminium en coordinence 5 et 6 (environ 11% au total). La proportion d'espèces hautement coordonnées réaugmente pour l'échantillon péralumineux 7516. Des études précédentes de RMN de l'aluminium de verre d'alumino sodo silicates densifiés [151–153] ont montré l'apparition de telles espèces hautement coordonnées. En particulier l'étude RMN de Lee et al. [151] sur des verres de composition similaires aux échantillons 7500, 7506 et

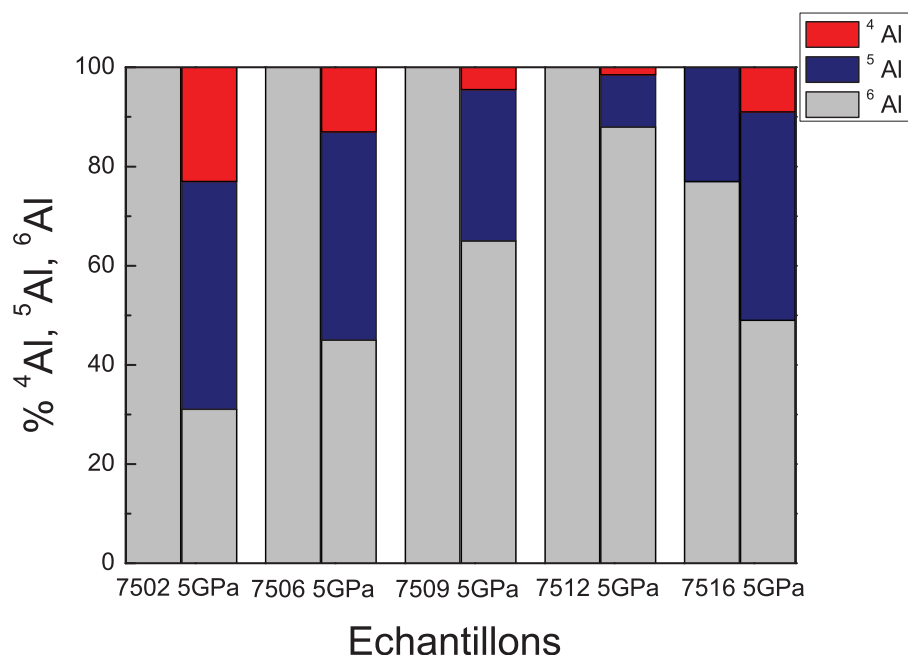


FIGURE 6.9 – Évolution des proportions d' ⁴Al, d' ⁵Al et d' ⁶Al déterminées grâce au programme dmfit. Les résultats sont regroupés deux par deux par composition en Al₂O₃ avant (à gauche) et après densification (à droite) pour les échantillons 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516.

7512. Ces verres ont été densifiés à 6 et 8 GPa en presse multi enclumes et à haute température 1700-1900°C, à ces températures les verres sont fondus puis une trempe rapide est réalisée en coupant le chauffage. Les proportions d'aluminium 5 et 6 mesurées sont plus faibles que lors de ce travail. Par exemple nous trouvons seulement 45% d'aluminium en coordination 4 pour notre échantillon 7506 densifié alors que lors de l'étude de Lee la proportion d'aluminium en coordination 4 reste à 84% pour les verres comprimés à 6 GPa et à 63% pour les verres comprimés à 8 GPa. Les verres densifiés dans ce présent travail de thèse l'ont été en presse Belt et sans être fondus. Or la presse Belt est moins hydrostatique que la presse multi-enclume, de plus le passage par un état fondu assure une plus grande hydrostaticité et une relaxation du verre. Nos résultats montrent l'importance de la non hydrostaticité dans la formation d'atomes d'aluminium hautement coordonnés. De plus nous ne connaissons pas avec précision la viscosité des différents verres à 5 GPa et à la température de chauffage en presse Belt, des viscosités différentes pouvant causer des variations structurales d'un échantillon à l'autre. Cependant les différentes études RMN réalisées précédemment sur les verres aluminosodésilicatés densifiés [151–153] sont en accord avec notre résultat concernant l'augmentation de la proportion d' ^VAl et d' ^{IV}Al avec le taux de Na₂O.

6.3.2.2 Détermination de la coordination des atomes d'aluminium par spectroscopie XANES

Tout comme la RMN de l'aluminium, la spectroscopie XANES aux seuils de l'aluminium est particulièrement sensible à la coordination des atomes d'aluminium. En effet des études réalisées sur de multiples références cristallines [111, 114, 115, 117] et des simulations numériques [112] ont

montré que la position des différents pics d'absorption est reliée à la coordinence des atomes d'aluminium.

Seuil K de l'aluminium

Au seuil K de l'aluminium, on observe le décalage du seuil d'absorption (vers 1566,5 eV pour l' ^{IV}Al) vers des plus hautes énergies en présence d'atome d'aluminium de coordinence 5 (vers 1567,5eV) et 6 (vers 1568,5 eV) dans les références cristallines [111]. La spectroscopie XANES semble être un outil de choix (tout comme la RMN) pour déterminer les concentrations des différentes coordinations de l'aluminium. Il existe cependant peu d'études qualitatives au seuil de l'aluminium. Une étude quantitative [114] couplant des résultats XANES et RMN réalisée sur des alumino sodo silicates semi-cristallins a relié la proportion des différentes coordinations de l'aluminium à l'intensité des différents pics. Une autre étude quantitative a été réalisée pour des compositions comprises entre celle de la jadéite et de l'albite [111]. Ces études plus anciennes ont cependant montré des écarts dans les déterminations des différentes concentrations en ^{IV}Al , ^{V}Al et ^{VI}Al par rapport à la RMN dus au recouvrement de certains pics des ^{IV}Al , ^{V}Al et ^{VI}Al et au bruit des spectres. Dans cette partie nous allons essayer de corréliser les résultats obtenus dans le cadre de ce travail par RMN de l'aluminium et par spectroscopie XANES afin de quantifier les différentes proportions d' ^{IV}Al , ^{V}Al et ^{VI}Al .

Les spectres XANES au seuil K de l'aluminium des échantillons non densifiés ont été présentés dans la partie 2.4.4.4. Les spectres XANES au seuil K et L de l'aluminium ont aussi été enregistrés pour les échantillons densifiés en presse Belt. Les échantillons ont été polis juste avant les mesures en suivant le même protocole que pour les échantillons non densifiés. Les spectres présentés ici sont les spectres normalisés après correction de l'auto-absorption à l'aide du logiciel ATHENA. La figure 6.10 représente les spectres XANES enregistrés au seuil K de l'aluminium pour chacun des verres étudiés avant (noir) et après la densification (rouge). On observe clairement sur la figure 6.10, l'apparition d'un épaulement juste après le seuil sur les spectres des échantillons densifiés. Cet épaulement est particulièrement important pour les échantillons riches en Na_2O (7502 et 7506). L'apparition de ces pics post-seuil peut être reliée à la présence d' ^{V}Al et ^{VI}Al .

Afin de quantifier les proportions des espèces ^{V}Al et ^{VI}Al , une déconvolution des spectres XANES au seuil K de l'aluminium en somme de gaussiennes a été réalisée. Les spectres des échantillons non densifiés (sauf le péralumineux) peuvent être déconvolués par 5 gaussiennes plus un ajustement par deux autres gaussiennes de la zone post-seuil. Ces 5 gaussiennes à environ 1565eV, 1568eV, 1570eV, 1573eV et 1583eV sont les seules présentent dans les échantillons 7502, 7506, 7509, 7512 non densifiés et sont caractéristiques de l'absorption de l'aluminium en coordinence 4 uniquement [114, 188]. La figure 6.11 représente la déconvolution en 5 gaussiennes plus deux autres gaussiennes plus larges (les deux dernières gaussiennes ont été utilisées afin de modéliser la courbe d'absorption atomique post-seuil) de l'échantillon non densifié 7502. Les spectres des échantillons densifiés peuvent quant à eux être déconvolués par 6 gaussiennes à environ 1565eV, 1567eV, 1569eV, 1572eV, 1573eV et 1583eV plus deux autres gaussiennes plus larges, utilisées pour modéliser l'absorption atomique post-seuil. La nouvelle contribution à 1569eV est considérée ici comme caractéristique de l'aluminium en coordinence 5 et la nouvelle contribution à

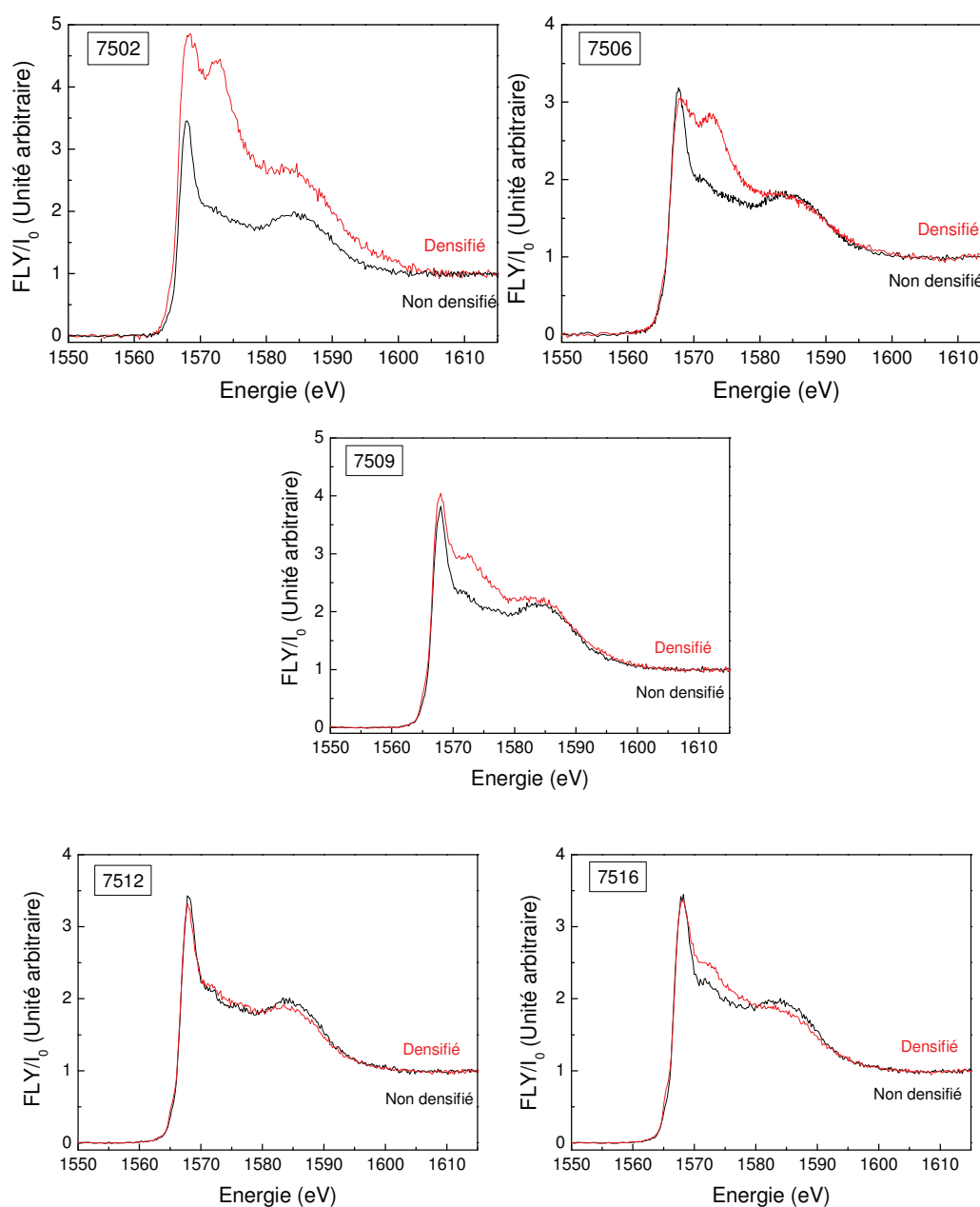


FIGURE 6.10 – Évolution des spectres XANES au seuil K de l'aluminium pour les cinq échantillons : 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 avant (en noir) et après densification en presse Belt à 5GPa (en rouge).

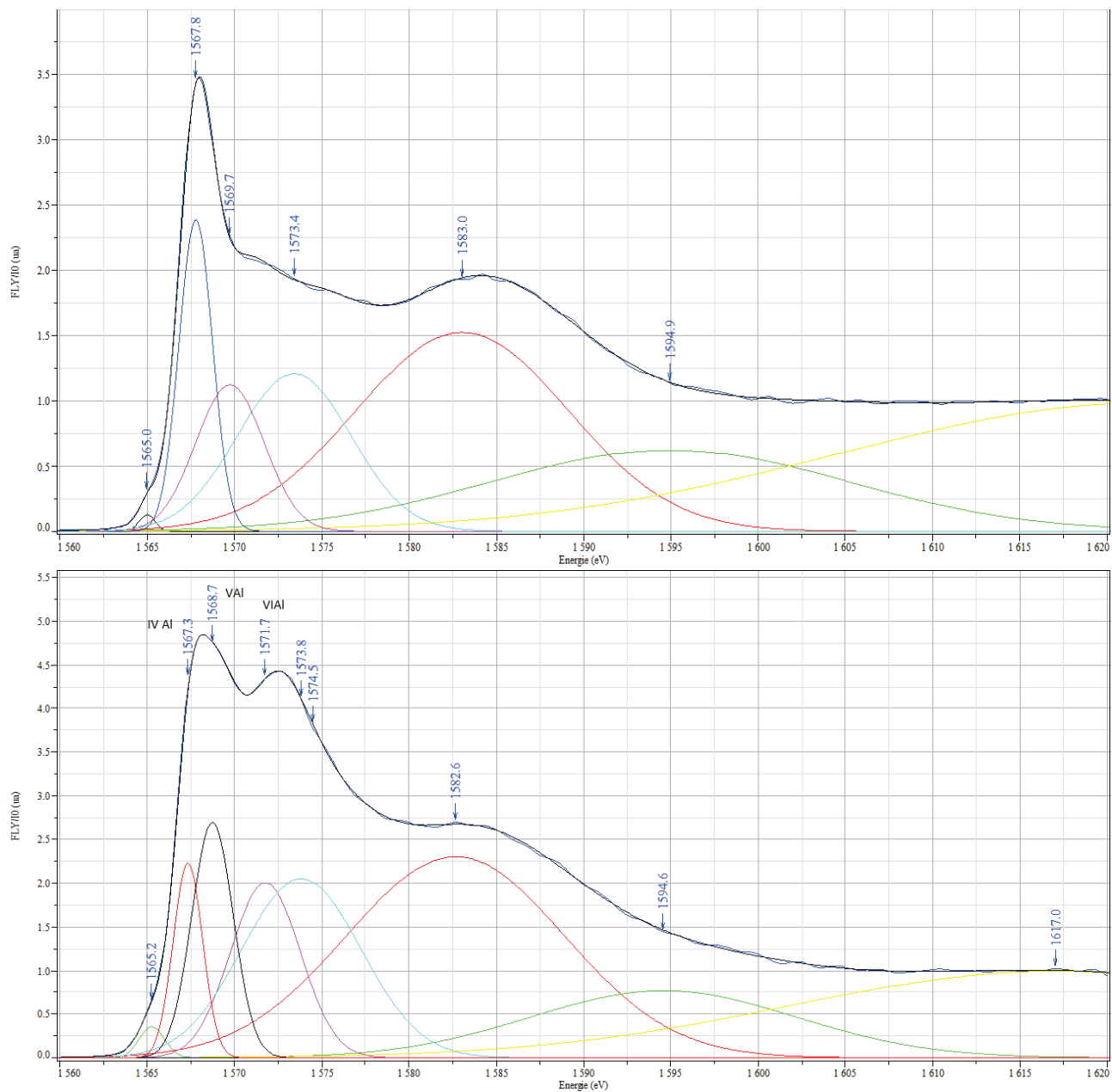


FIGURE 6.11 – Déconvolution en 5 gaussiennes plus deux autres gaussiennes modélisant la courbe d'absorption atomique post-seuil de l'échantillon non densifié 7502 (en haut), déconvolution en 6 gaussiennes plus deux autres gaussiennes modélisant la courbe d'absorption atomique post-seuil de l'échantillon densifié 7502 (en bas)

1572eV est considérée ici comme caractéristique de l'aluminium en coordinence 6 [111, 114, 188]. La figure 6.11 représente la déconvolution en 6 gaussiennes plus deux autres gaussiennes qui modélisent la courbe d'absorption atomique de l'échantillon densifié 7502. On observe un recouvrement des contributions des coordinences 5 à 1569eV et 6 à 1572eV et de la contribution de la coordinence 4 à 1570eV, il est cependant impossible de déconvoluer les échantillons densifiés en plus de 6 gaussiennes tout en gardant un ajustement qui converge.

	7502	7506	7509	7512	7516
Position pic 4	1567,3eV	1567,2eV	1567,5eV	1567,3eV	1564,5 et 1567,4eV
Amplitude pic 4 (ua)	2,23	1,26	2,49	1,82	2,46
Amplitude relative pic 4	32%	35%	54%	83%	48%
Position pic 5	1568,7eV	1568,7eV	1569,2eV	1568,7eV	1568,5eV
Amplitude pic 5 (ua)	2,70	1,55	1,59	0,36	1,59
Amplitude relative pic 5	39%	43%	35%	12%	35%
Position pic 6	1571,7eV	1572,3eV	1572,3eV	1571,5eV	1571,8eV
Amplitude pic 6 (ua)	2	0,78	0,49	0,13	0,49
Amplitude relative pic 6	29%	22%	11%	5%	17%

TABLE 6.3 – Positions, amplitudes et les amplitudes relatives des pics 4, 5 et 6 (en %) obtenues grâce à la déconvolution des spectres XANES au seuil K de l'aluminium des échantillons densifiés.

La contribution à 1567eV (appelé pic 4) a été attribuée aux atomes d'aluminium en coordinence 4, la contribution à 1569eV (appelé pic 5) aux atomes d'aluminium en coordinence 5 et enfin la contribution à 1572eV (appelé pic 6) aux atomes d'aluminium en coordinence 6. Le ratio des amplitudes des pics 4, 5, 6 sur la somme des amplitudes de ces trois mêmes pics (4, 5 et 6) a été calculée pour chacun des échantillons densifiés. Le tableau 6.3 résume les positions, les amplitudes et les amplitudes relatives (en %) des pics 4, 5 et 6 obtenus grâce à cette déconvolution. Les amplitudes relatives données ici en % des pics 4, 5, 6 sont proches des différentes proportions d' ^{IV}Al , VAl et ^{VI}Al trouvées dans la partie précédente par RMN de l'aluminium. La figure 6.12 représente les évolutions des % d' ^{IV}Al (carrés), d' VAl (ronds) et d' ^{VI}Al (étoiles fermées) déterminés ici par étude XANES au seuil K de l'aluminium (en noir) et par RMN de l'aluminium dans la partie précédente (en rouge).

Le choix d'utiliser deux gaussiennes plutôt qu'une fonction arctangente afin de modéliser l'absorption post-seuil a été fait de manière empirique afin de modéliser au mieux les proportions des différentes coordinences des atomes d'aluminium, au regard des résultats de RMN. D'autres déconvolutions avec arctangente ou gaussiennes ont été testées précédemment sans succès. De la même manière nous donnons ici les ratios relatifs d'amplitude car des essais ont été faits sur les aires des pics mais ont donné des résultats moins proches des données de RMN. La méthode présentée ici, bien qu'empirique, est celle permettant de trouver les valeurs des différentes coordinences des atomes d'aluminium (4, 5 et 6) pour les 5 verres densifiés, les plus proches de celles déterminées précédemment grâce à la RMN.

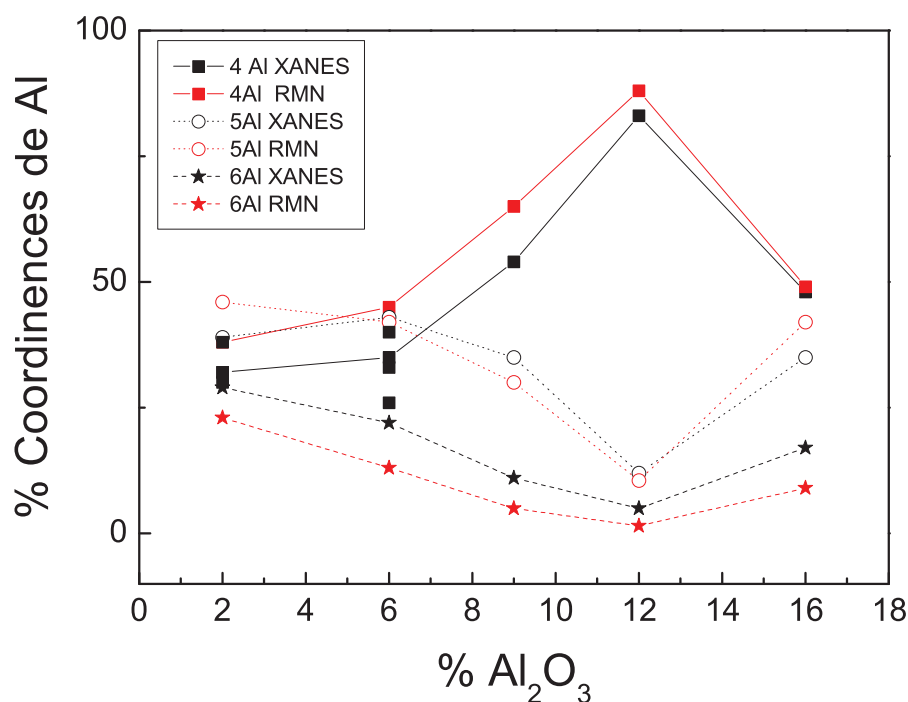


FIGURE 6.12 – Évolution des % d' $^{\text{IV}}\text{Al}$ (carrés fermés), $^{\text{V}}\text{Al}$ (ronds ouverts) et $^{\text{VI}}\text{Al}$ (étoiles fermées) déterminés par études XANES au seuil K de l'aluminium (en noir) et par RMN de l'aluminium (en rouge).

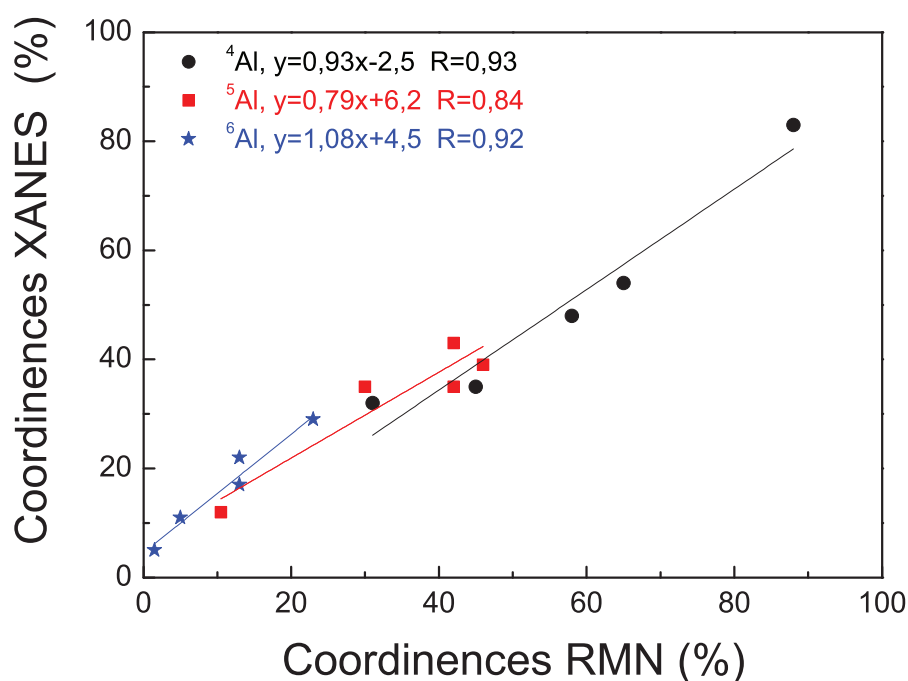


FIGURE 6.13 – Corrélation entre les données XANES en ordonnées et de RMN en abscisse pour les atomes d'aluminium en coordination 4 (ronds noirs), 5 (carrés rouges) et 6 (étoiles bleues)

La figure 6.13 représente pour les échantillons densifiés la corrélation entre les données XANES au seuil K de l'aluminium en ordonnées et de RMN de l'aluminium en abscisse pour les atomes d'aluminium en coordination 4 (ronds noirs), 5 (carrés rouges) et 6 (étoiles bleues). On obtient une

relation de type affine entre les données de RMN et de XANES. Cette relation peut être utilisée afin de corriger la sous-estimation des atomes d'aluminium en coordinence 4 et la surestimation des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6.

Seuil L de l'aluminium

Les spectres des différents échantillons ont aussi été enregistrés au seuil L de l'aluminium. Tout comme le seuil K, le seuil L de l'aluminium est sensible aux changements de coordinence des atomes d'aluminium en particulier dans les échantillons cristallins [117]. Ici l'intensité des spectres avant normalisation était extrêmement faible aux faibles concentrations, il est donc très difficile de conclure sur les modifications des spectres XANES au seuil L entraînées par les changements de coordinence des atomes d'aluminium car le rapport signal sur bruit n'est pas suffisant.

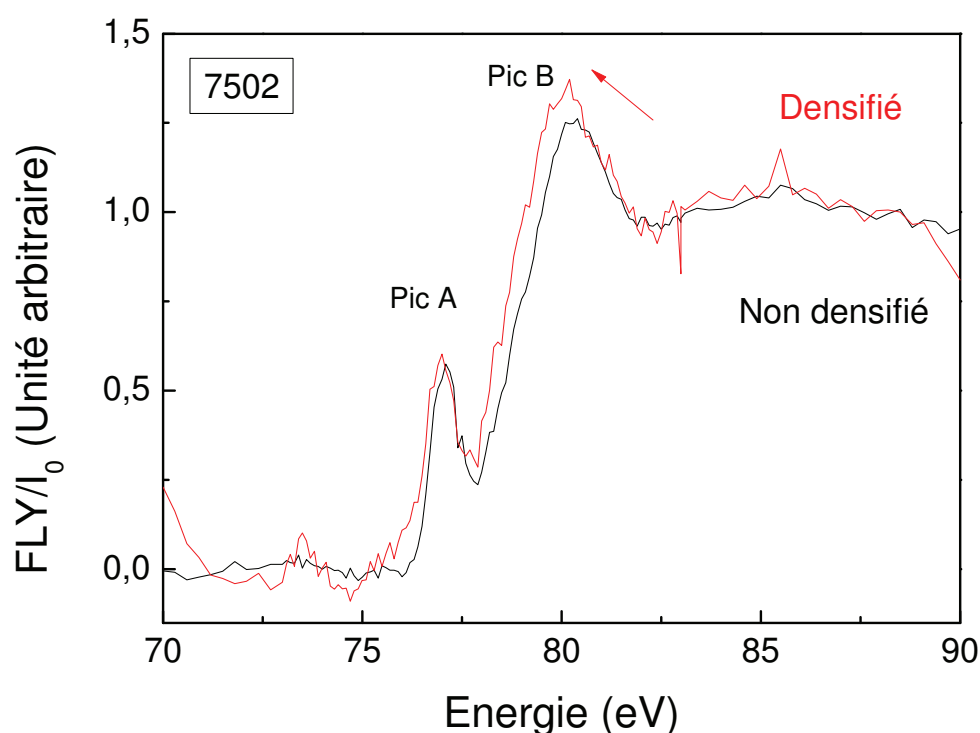


FIGURE 6.14 – Évolution des spectres XANES au seuil L de l'aluminium pour l'échantillon 7502 avant (en noir) et après densification en presse Belt à 5GPa (en rouge).

La figure 6.14, représente les spectres XANES normalisés au seuil L de l'aluminium avant (en noir) et après densification (en rouge) pour l'échantillon 7502. Les résultats précédents ont montré qu'il s'agissait de l'échantillon dont la plus grande proportion relative d'atomes d'aluminium changeait de coordinence. On observe sur la figure 6.14, un déplacement du pic B vers les plus basses énergies avec la densification. Le déplacement du pic B est caractéristique de la présence d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 (cf [117] et les données obtenues sur les

références cristallines dans la partie 2.4.4.4). Le pic A quant à lui ne semble pas se déplacer pour l'échantillon densifié contrairement à ce qui a été observé sur les références cristallines dans la partie 2.4.4.4.

Même s'il a été montré que le seuil L de l'aluminium était aussi fortement sensible à l'environnement local de l'aluminium [117], les spectres enregistrés au seuil L de l'aluminium dans le cadre de ce travail sont beaucoup trop bruités et d'intensité extrêmement faible (surtout pour les échantillons contenant peu d' Al_2O_3) pour permettre une détermination quantitative de la coordinence des atomes d'aluminium comme celle réalisée au seuil K de l'aluminium.

6.3.2.3 Interprétations des modifications structurales impliquant les atomes d'aluminium

Il a été montré ici que le couplage de données XANES au seuil K de l'aluminium et de RMN MAS de ^{27}Al permet de déterminer les proportions des différentes coordinations des atomes d'aluminium avec relativement peu d'erreurs. Ce résultat est plutôt innovant car il n'existe que très peu d'études XANES au seuil de l'aluminium quantitatives dans la littérature.

Les estimations des proportions d' $^{\text{IV}}\text{Al}$, $^{\text{V}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$ que ce soit par XANES ou RMN montrent que ces proportions sont plus élevées dans les échantillons densifiés les plus riches en Na_2O (7502 et 7506), ainsi que pour l'échantillon péralumineux 7516 qui présentait déjà avant la densification un taux non négligeable d' $^{\text{V}}\text{Al}$. L'échantillon 7512 est particulier, car il présente une structure de départ complètement polymérisée. L'échantillon 7512 densifié ne présente que très peu d' $^{\text{V}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$ contrairement aux autres échantillons. En effet structurellement cet échantillon est plus proche de la silice pure et donc sa densification entraîne plus des modifications de l'ordre à moyenne distance comme de la taille des anneaux ou encore de l'angle inter-tétraèdres T-O-T. L'échantillon 7516 péralumineux présente quant à lui un comportement spécifique dû à la présence avant la densification d' $^{\text{V}}\text{Al}$.

En conclusion il semblerait donc que la présence d'atomes de sodium modificateurs de réseau favorise la formation des atomes d'aluminium hautement coordonnés lors du processus de densification.

6.3.3 Modification du rôle du sodium

Dans le chapitre précédent une modification du rôle des atomes de sodium et/ou de leur environnement ont été invoqués afin de justifier les cycles d'hystérésis observés *in situ* par spectroscopie Brillouin lors des cycles de compression/décompression. Afin de mieux comprendre les modifications locales permanentes de l'environnement du sodium induites par la densification une étude RMN et XANES au seuil K du sodium a été réalisée sur les échantillons préalablement densifiés en presse Belt.

6.3.3.1 Détermination de l'environnement du sodium par RMN de ^{23}Na

Les spectres RMN présentés ici ainsi que leurs traitements ont été réalisés P. Florian au CEMHTI d'Orléans. Les spectres RMN de ^{23}Na obtenus pour les six verres d'alumino sodo silicates non densifiés ont été présentés et interprétés dans la partie 1.4.1. Contrairement à la

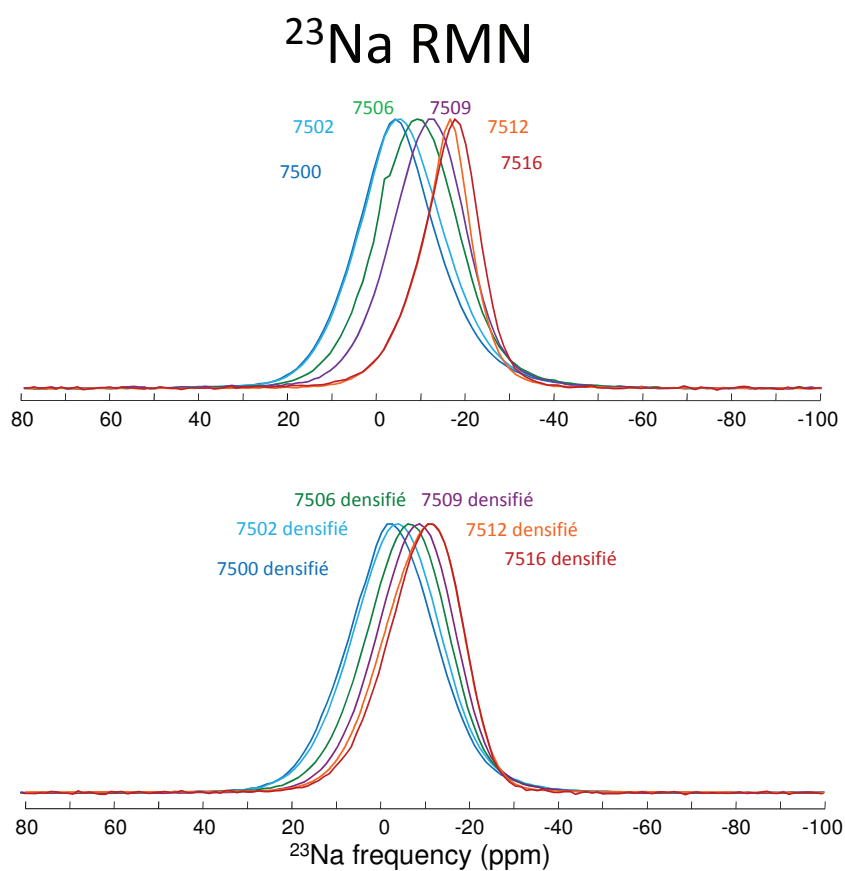


FIGURE 6.15 – Spectres RMN MAS de ^{23}Na des six verres 7500 (bleu foncé), 7502 (bleu clair), 7506 (vert), 7509 (violet), 7512 (orange), 7516 (rouge) non densifié (en haut) et des verres préalablement densifiés en presse Belt (en bas).

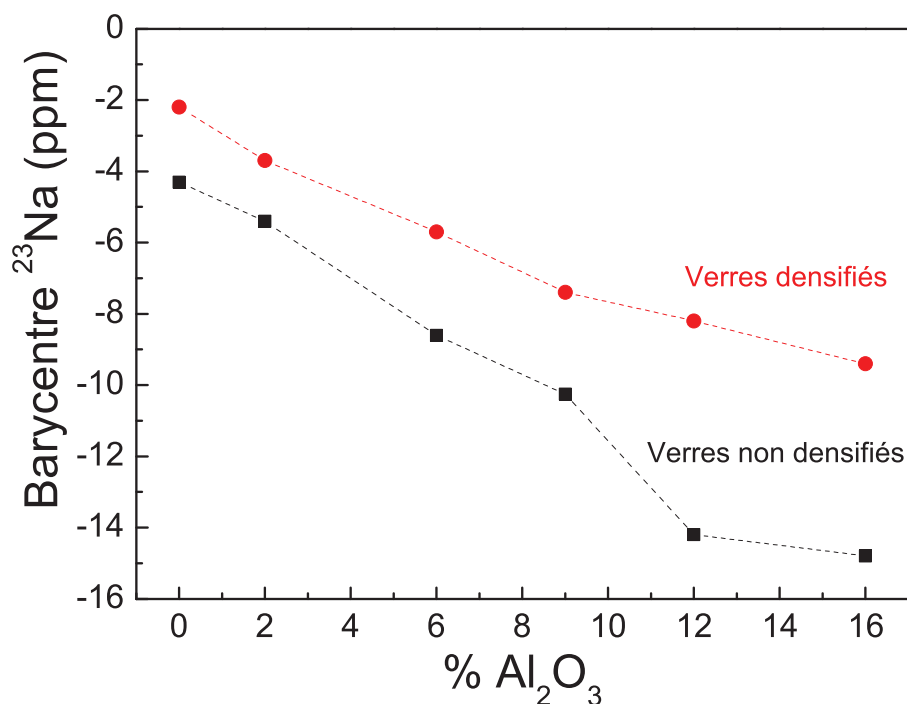


FIGURE 6.16 – Évolution de la position du barycentre du pic RMN ^{23}Na avec la composition en Al_2O_3 avant (en noir) et après densification (en rouge).

RMN de l' ^{27}Al , la RMN du ^{23}Na est plus difficile à analyser car l'atome de sodium a un spin nucléaire $3/2$ ce qui donne naissance à des interactions quadri-polaires. Il est donc plus difficile de relier les modifications des spectres RMN à des modifications structurales. Les 6 échantillons densifiés en presse Belt ont été broyés puis placés dans le rotor afin d'y être analysés. Comme pour les échantillons non densifiés les spectres ont été réalisés sur le spectromètre RMN Bruker Advance (750MHz ; $B_0=17,6\text{T}$, vitesse de rotation : 33KHz).

La figure 6.15 représente les spectres RMN MAS 1D de ^{23}Na obtenus pour les six verres avant et après la densification. On observe une augmentation de δ_{ISO} avec la densification. Le barycentre du pic RMN du ^{23}Na a été calculé, son évolution avec la composition en % molaire de Al_2O_3 avant (en noir) et après la densification (en rouge) est représentée sur la figure 6.16. On observe sur la figure 6.16 une diminution de la position du barycentre avec le % molaire d' Al_2O_3 pour les échantillons non densifiés. Après le traitement en presse Belt, on observe une augmentation de la position du barycentre. Cette augmentation est plus importante pour les échantillons 7512 et 7516. Comme il en a été fait état une telle augmentation du décalage RMN est liée à une diminution de la distance Na-O avec la densification. Cette diminution est d'autant plus importante que l'échantillon est riche en Al_2O_3 .

6.3.3.2 Étude par spectroscopie XANES au seuil K du sodium

Dans la sous-partie précédente des modifications des spectres RMN du ^{23}Na ont été observées avec la densification. Afin de mieux comprendre les modifications structurales à l'origine de ces modifications une étude complémentaire XANES au seuil K du sodium a été réalisée sur les mêmes échantillons (densifiés et non densifiés). Tous les échantillons ont été polis avec de l'étha-

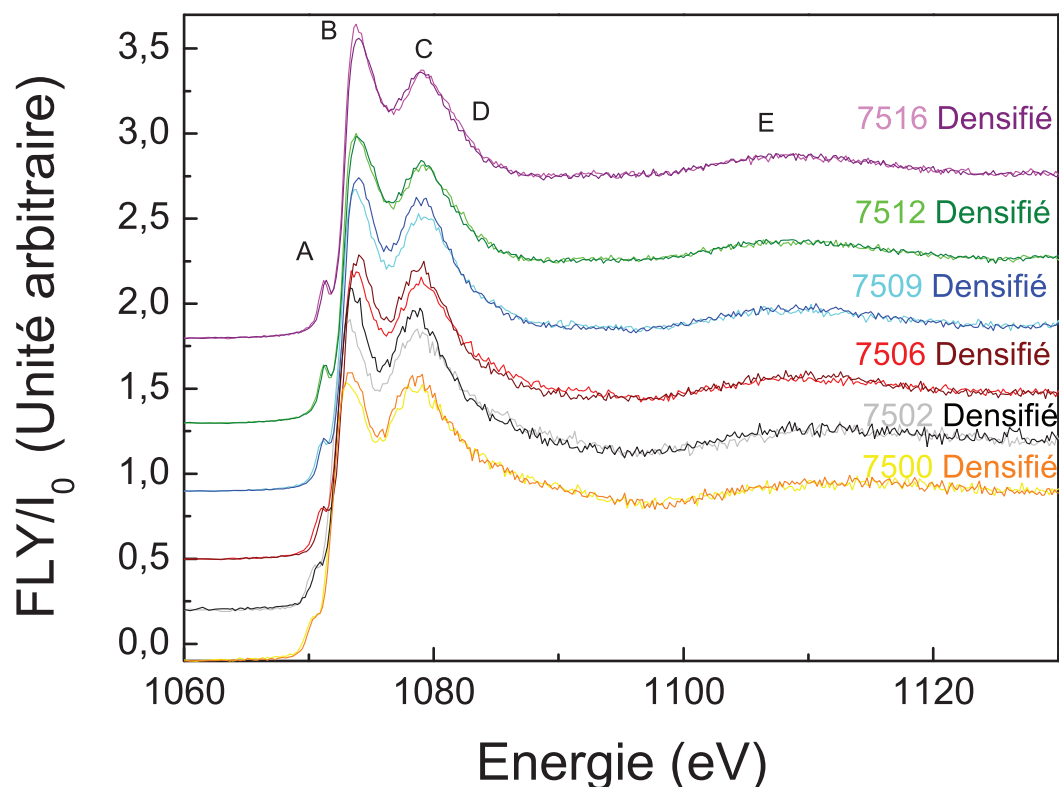


FIGURE 6.17 – Évolution des spectres XANES au seuil K du sodium des échantillons : 7500 (jaune) 7500 densifié (orange), 7502 (gris), 7502 densifié (noir), 7506 (rouge), 7506 densifié (pourpre), 7509 (bleu cyan), 7509 densifié (bleu foncé), 7512 (vert), 7512 densifié (vert foncé), 7516 (rose) et 7516 densifié (violet).

nol puis séchés juste avant les mesures en suivant le même protocole que pour les échantillons non densifiés afin d'avoir une surface la plus "fraîche" possible et ainsi d'éviter la cristallisation de surface précédemment observée sur des échantillons riches en sodium [40]. Les spectres présentés ici sont les spectres normalisés après correction de l'auto-absorption à l'aide du logiciel ATHENA.

La figure 6.17 représente les spectres XANES enregistrés au seuil K du sodium pour chacun des verres étudiés avant (couleurs claires) et après la densification (couleurs foncées). On n'observe peu de modification des pics A, D et E avec la densification. Le pic A et le seuil sont décalés (d'environ 0,1eV) avec la densification. Certains changements sont observés sur les B et C. En particulier l'intensité du pic C par rapport au pic B semble augmenter pour certains échantillons (7509, 7512 et 7516) avec la densification. Des variations de l'intensité relative de ces deux pics B et C ont précédemment été observées dans des spectres XANES de références cristallines : albite, jadeite et néphéline [101, 119, 120]. Les variations d'intensité observées ici sur les verres étudiés sont extrêmement faibles par rapport aux incertitudes expérimentales.

6.3.3.3 Interprétations des modifications structurales des atomes de sodium

Dans les verres d'alumino sodo silicates il est difficile d'interpréter les spectres XANES et RMN du sodium à cause du rôle et des interactions complexes de cet atome. En effet la liaison Na-O est plus ionique et plus faible que la liaison Si-O ou Al-O, ce qui rend difficile de définir la notion de coordination des atomes de sodium. De plus, suivant la composition chimique, les atomes de sodium peuvent jouer un rôle différent de modificateur de réseau (échantillons péralcalins) ou de compensateur de charge (échantillon péralumineux). À cause de cette complexité du sodium il existe beaucoup moins d'études RMN [100] ou XANES [101, 119, 120] pour le sodium que pour l'aluminium ou le silicium. L'augmentation du déplacement RMN avec la densification a été précédemment observée sur un échantillon de formule chimique $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ou 7500) [100]. Nos résultats semblent montrer ici une augmentation d'autant plus importante que l'échantillon est riche en Al_2O_3 .

Ces modifications des spectres RMN ne correspondent pas forcément à un changement de coordination des atomes de sodium. En effet, les résultats RMN montrent plutôt une diminution de la distance Na-O donc plutôt une diminution de la coordination du sodium avec la densification. Or des simulations de dynamique moléculaire semblent plutôt montrer une augmentation de la coordination du sodium dans les fondants de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ avec la pression [100]. La diminution de la distance Na-O peut aussi être induite par l'augmentation du nombre de NBO avec la dépolymérisation (la distance Na^+-NBO étant plus petite que la distance Na^+-BO [103]) ou encore à la présence d' ^VAl ou $^{\text{VI}}\text{Al}$ dans le verre densifié. Pour les échantillons riches en Al_2O_3 comme par exemple dans l'échantillon 7512 à pression atmosphérique, il semblerait qu'on observe principalement avec la densification une modification du rôle du sodium d'un rôle de compensateur de charge vers un rôle plus proche de celui de modificateur de réseau dans les échantillons les plus riches en Na_2O .

6.3.4 Étude par spectroscopie XANES au seuil L du silicium

Afin de mieux comprendre les modifications structurales à l'origine de la densification une étude complémentaire XANES au seuil L du silicium a été réalisée sur les mêmes échantillons (densifiés et non densifiés).

Les spectres XANES au seuil L du silicium des échantillons non densifiés ont été présentés dans la partie 2.4.4.4. Les spectres XANES réalisés au seuil L du silicium sur les polymorphes de la silice ont montré que le seuil L du silicium était principalement sensible à la taille des cycles (cf partie 2.4.4.4). L'augmentation de l'intensité du pic C a été observée sur le polymorphe haute pression de la silice composé de cycles à 4 tétraèdres (la coésite) par rapport aux polymorphes composés de cycles à 6 tétraèdres (la cristobalite et la tridymite) (cf annexe A pour les différentes structures des polymorphes).

La figure 6.18 représente les spectres XANES enregistrés au seuil L du silicium pour chacun des verres étudiés avant (noir) et après la densification (rouge). On observe peu de changement avec la densification. Le seuil d'absorption (pic B) se décale légèrement vers les plus hautes énergies avec la densification. Ce décalage, de l'ordre de 0,1eV, est très faible et à la limite de la résolution des appareils de mesures. Ces spectres ne permettent cependant pas de conclure sur un

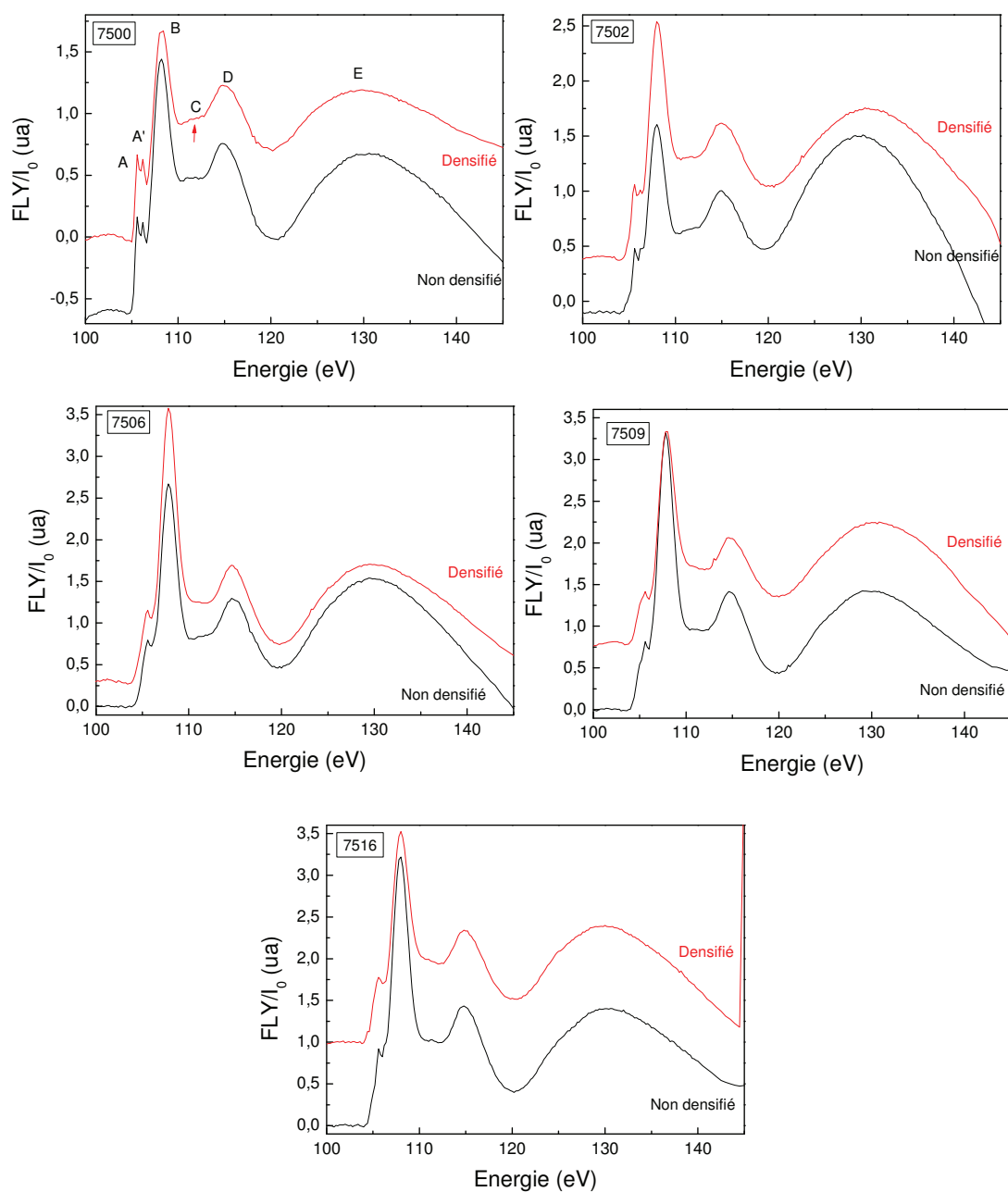


FIGURE 6.18 – Évolution des spectres XANES au seuil L du silicium pour cinq échantillons : 7500, 7502, 7506, 7509 et 7516 avant (en noir) et après densification en presse Belt à 5GPa (en rouge).

changement de tailles des cycles, ni sur un possible changement de coordinence des atomes du silicium non réversible avec la densification comme observé dans certaine étude RMN [154].

6.3.5 Étude par spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène

A priori le seuil K de l'oxygène semble être un outil de choix afin d'étudier les modifications locales de l'oxygène (pontants ou non pontants) ou même l'ordre à plus grande distance comme par exemple l'angle inter tétraèdre Si-O-Si [109], la coordinence des cations environnants [123, 124]...

Les spectres XANES au seuil K de l'oxygène des échantillons non densifiés ont été présentés dans la partie 2.4.4.4. Les spectres XANES au seuil K de l'oxygène ont aussi été enregistrés pour les échantillons densifiés préalablement en presse Belt. La figure 6.19 représente les spectres XANES enregistrés au seuil K de l'oxygène pour chacun des verres étudiés avant (noir) et après la densification (rouge).

Pour les échantillons 7500 et 7502 on observe un resserrement du pic d'absorption ainsi que la disparition du pré pic. Il est fort vraisemblable que ces échantillons riches en Na₂O (7500 et 7502) non densifiés, n'ayant pas été polis préalablement contrairement aux mesures effectuées sur les autres seuils, présentent une altération de surface importante. Les échantillons densifiés présentaient quant à eux des cassures plus récente en surface, ce qui semble réduire l'importance de l'altération. Il est donc plus que vraisemblable que les modifications observées sur les échantillons 7500 et 7502 avant et après la densification soient majoritairement causées par la présence d'altération de surface.

On observe très peu de modifications au seuil K de l'oxygène avec la densification sur les autres échantillons (7506, 7509, 7512 et 7516) moins riches en sodium et donc moins sensible à l'altération. On observe cependant un léger décalage du seuil d'absorption vers les plus hautes énergies. Ce décalage pourrait être relié à la diminution de l'angle inter-tétraèdre Si-O-Si,Al observée précédemment en Raman.

Contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre, la spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène semble peu sensible ici à la dépolymérisation (formation d'oxygène non pontants observée par spectroscopie Raman) ou encore aux modifications locales des environnements des atomes d'aluminium et de sodium observées aux seuils K de l'aluminium et du sodium respectivement.

6.3.6 Conclusion sur les modifications structurales observées à courte distance

Dans cette partie différentes méthodes spectroscopiques : spectroscopie Raman, RMN, spectroscopie XANES ont été utilisées afin de sonder les modifications structurales à courte distance induite par la densification en presse Belt sur les verres étudiés.

La spectroscopie Raman a été utilisée afin de déterminer l'évolution de la polymérisation à travers l'évolution des différentes espèces Qⁿ avant et après densification. Les verres les plus riches en sodium (7500, 7502, 7506) ont montré une forte augmentation des espèces Q² à travers la

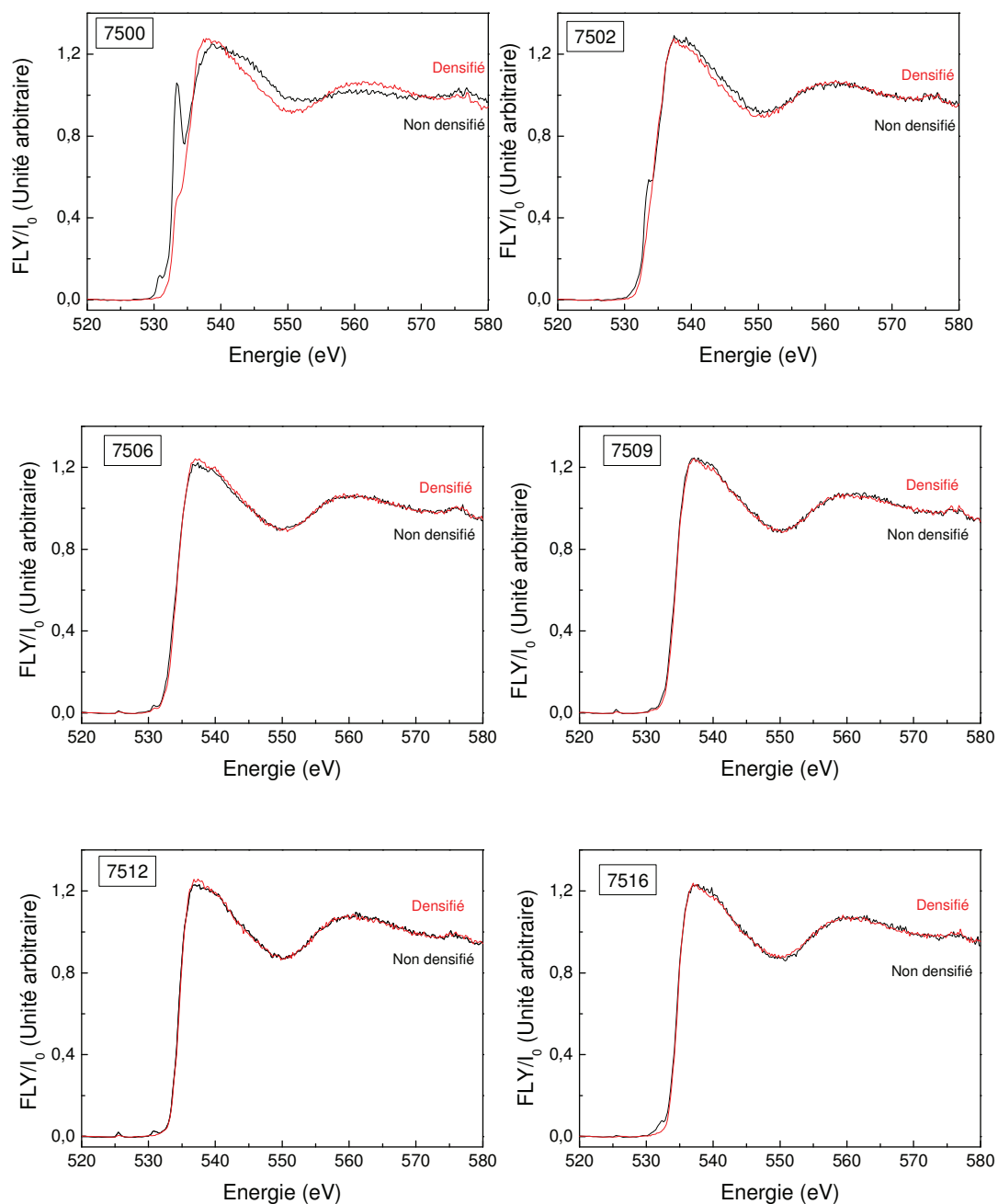


FIGURE 6.19 – Évolution des spectres XANES au seuil K de l'oxygène pour les six échantillons : 7500, 7502, 7506, 7509, 7512 et 7516 avant (en noir) et après densification en presse Belt à 5GPa (en rouge).

réaction :



Ce résultat montre l'augmentation de la dépolymérisation ainsi que l'hétérogénéisation des verres riches en sodium avec la densification.

La RMN de l'aluminium ainsi que la spectroscopie XANES au seuil K de l'aluminium ont donné des résultats similaires concernant l'augmentation de la proportion d'atomes d'aluminium en coordinences 5 et 6 avec la densification. Cette augmentation est de nouveau plus importante pour les échantillons riches en Na₂O (7502 et 7506).

Il semblerait que des changements de l'ordre à courte distance comme la coordination de l'aluminium ou la dépolymérisation soient favorisés pour les échantillons riches en Na₂O. Ces échantillons présentent la structure de départ la plus dépolymérisée, c'est à dire la plus ionique et donc par conséquent la plus "molle" comme l'atteste les coefficients élastique.

La RMN du sodium a montré des modifications de la structure locale du sodium avec la densification. Ces modifications semblent plus importantes pour les échantillons riches en Al₂O₃ (7512 et 7516), c'est à dire les plus polymérisés. Il semblerait que la densification entraîne une homogénéisation de l'environnement du sodium. En effet, dans les différents verres densifiés, les atomes de sodium semblent plutôt évoluer vers un rôle de type modificateur de réseau comme dans les échantillons non densifiés les plus riches en Na₂O, plutôt que vers le rôle de compensateur de charge qu'ils ont dans les échantillons les plus riches en Al₂O₃ (c'est à dire 7512 et 7516 non densifiés).

6.4 Comparaisons des spectres Raman des échantillons densifiés en cellules à enclumes de diamants et en presse Belt :

Les échantillons 7500, 7506 et 7512 ont été à la fois densifiés en cellule à enclumes de diamant à 15GPa (voir étude du chapitre précédent) et en presse Belt à 5GPa. La figure 6.20 représente les spectres Raman normalisés par l'aire totale enregistrés à pression atmosphérique pour les échantillons 7506 et 7512 non densifiés (en noirs), les échantillons densifiés en presse Belt (en bleus) et en cellule à enclume de diamant (en rouge). Le spectre de l'échantillon 7512 densifié en cellule à enclumes de diamant a été enregistré à l'intérieur de la cellule après retour à pression atmosphérique, ce qui rend le spectre plus bruité et empêche d'accéder à la gamme du spectre au delà de 900cm⁻¹ à cause de la présence du diamant. Des différences entre les spectres des échantillons densifiés en cellule à enclumes de diamants et en presse Belt sont observables. Ce phénomène a déjà été mis en évidence pour la silice [161]. En particulier l'augmentation de la bande D₂ est plus importante pour les échantillons densifiés en cellule à enclumes de diamants, ce qui montre une augmentation de la proportion d'anneaux à trois tétraèdres. Concernant les bandes Qⁿ, il semble que la proportion d'espèces Q² soit plus grande dans l'échantillon 7506 densifié en presse Belt que dans les échantillons densifiés en cellule à enclume de diamant comme l'atteste l'augmentation de l'intensité de la bande à 960 cm⁻¹. Ce résultat est intéressant car il montre l'importance de l'hydrostaticité (la presse Belt étant beaucoup moins hydrostatique que

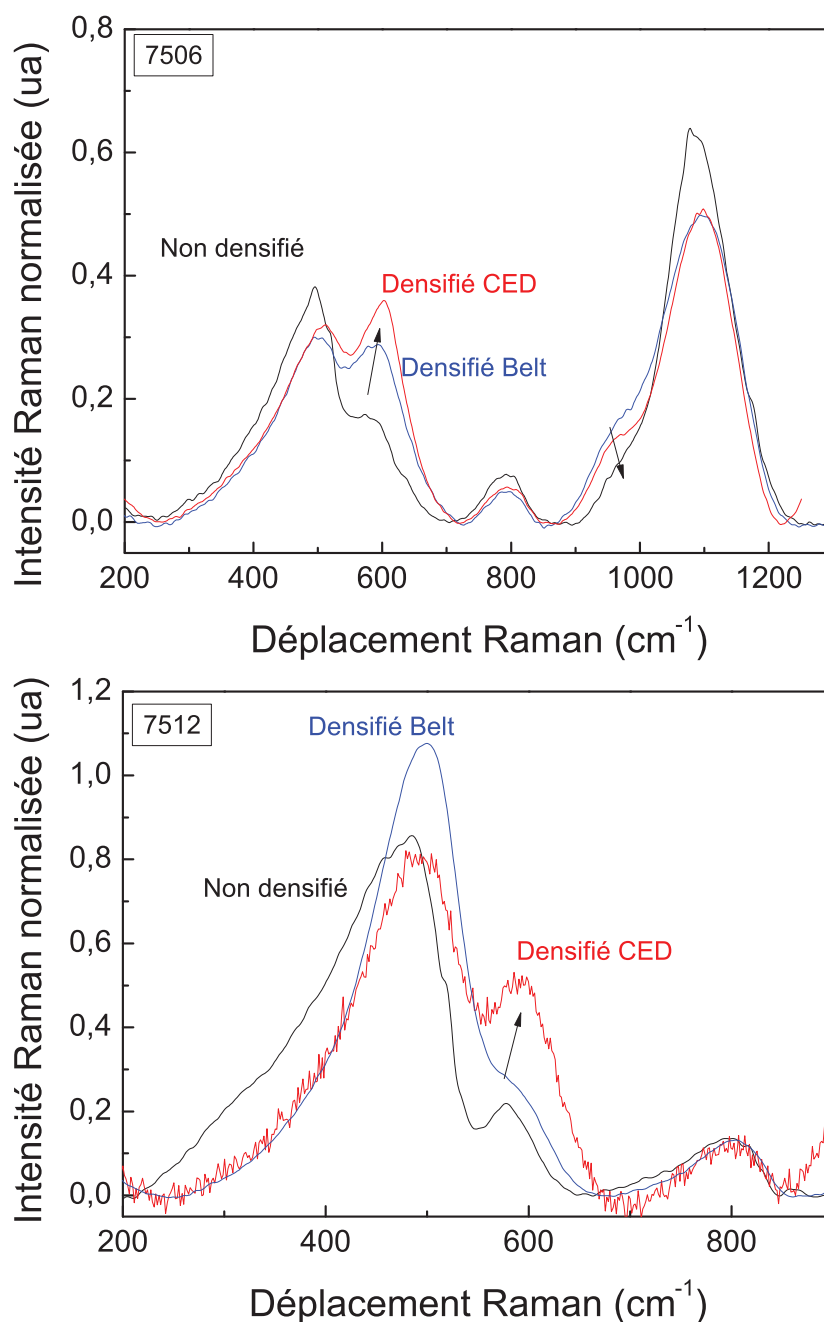


FIGURE 6.20 – Spectres Raman normalisés enregistrés à pression atmosphérique pour les échantillons 7506 et 7512 non densifiés (en noirs), densifiés en presse Belt 0 5GPa (en bleus) et en cellule à enclume de diamant à 15GPa (en rouge).

la cellule à enclumes de diamants) et/ou du traitement thermique appliqué lors de la densification en presse Belt sur les modifications structurales induites par la pression. Il serait intéressant dans le futur de réaliser une étude plus complète à différentes pressions et à différentes températures à la fois en presse Belt et en cellule à enclumes de diamants afin de mieux comprendre les différences observées sur les spectres des verres d'alumino sodo silicates densifiés.

6.5 Conclusion sur l'étude *ex situ*

Dans cette partie, l'étude *ex situ* de verres densifiés d'alumino sodo silicates de compositions différentes a été réalisée grâce à différentes techniques spectroscopiques. Certaines de ces techniques nécessitant des échantillons de taille macroscopique ou ne pouvant pas être réalisées *in situ* en cellule à enclumes de diamant, les échantillons ont été densifiés préalablement en presse Belt grâce à un traitement thermique et de haute pression (5GPa).

Le but de cette étude étant de déterminer quelles de modifications (courte, moyenne ou grande distance) sont principalement induites par la densification, en fonction de la composition chimique des différents verres et donc de leurs structures de départ.

Tout d'abord, les mesures de densité ont montré que les taux de densification étaient les plus faibles dans les verres les plus riches en sodium c'est à dire les plus dépolymérisés.

Le tableau 6.4 résume les modifications observées grâce à différentes techniques expérimentales (Raman, RMN et XANES de l'aluminium et du sodium) sur les échantillons densifiés.

Échantillons	Diminution de l'angle inter-tétraèdre et de la taille des cycles (Raman)	Dépolymérisation (Raman)	Modifications de l'environnement du sodium (RMN et XANES du sodium)	Changement de coordinence irréversible des atomes d'aluminium (RMN et XANES de l'aluminium)
7512	+++	0	++	+
7516	+++	0	++	++
7509	++	++	+	+
7506	++	++	+	+++
7502	+	++	+	++++
7500	+	+++	+	0

TABLE 6.4 – Résumé des résultats obtenus pour les 6 verres densifiés en presse Belt : les symboles +, ++, +++, ++++ permettent de quantifier relativement le phénomène et le symbole 0 signifie l'absence du phénomène.

Il ressort du tableau 6.4 que les modifications aux distances intermédiaires comme l'angle inter-tétraèdre ou la taille des anneaux sont plus importantes pour les échantillons les plus polymérisés. Comme le verre 7512 qui a la même composition que l'albite cristalline et qui est donc complètement polymérisé. Cet échantillon semble se comporter lors de la densification de manière similaire au verre de silice pur, la densification affectant principalement l'ordre à moyenne distance.

Les modifications à courte distance comme le changement irréversible de la coordination des atomes d'aluminium (apparition d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6), les modifications de l'environnement local du sodium (par exemple de la distance Na-O) ou encore l'augmentation de la dépolymérisation affectent plutôt les échantillons les plus dépolymérisés (ici les échantillons les plus riches en sodium 7500, 7502 et 7506). Ces modifications importantes de la structure locale des verres expliquent les taux de densification observés sur ces compositions.

On observe une transition dans le comportement des échantillons densifiés avec la composition

en Na_2O aux alentours de 9% de Na_2O . Les échantillons les plus riches en sodium (7500, 7502 et 7506) semblent plutôt subir des modifications à courte distance lors de leur densification : changement de coordinence de l'aluminium, dépolymérisation. En revanche les échantillons les plus riches en Al_2O_3 (7509, 7512) semblent plutôt se comporter comme la silice pure lors de la densification avec principalement des modifications à des distances intermédiaires : diminution de l'angle inter-tétraèdres et de la taille des anneaux.

Il est plus difficile de conclure sur les changements structuraux induits par la densification dans l'échantillon péralumineux (7516). Cet échantillon présentait déjà avant la densification des atomes d'aluminium en coordinence 5 et la densification entraîne une augmentation importante des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6. Il semblerait que le sodium joue un rôle important dans la densification de tel échantillon. En effet la spectroscopie RMN montre des modifications importantes pour le sodium mais le rôle de celui-ci dans les verres étudiés est extrêmement complexe et il est difficile de conclure sur les modifications observées des atomes de sodium.

Conclusion et perspectives

Le but de ce travail de thèse était d'étudier l'évolution des propriétés élastiques des verres d'oxyde en fonction de la pression et de relier ces évolutions à leurs structures. La compréhension des transformations structurales induites par la pression permet de mieux comprendre les relations entre la structure de ces verres et leurs propriétés physiques ou mécaniques.

Des verres de compositions chimiques différentes ont été étudiés : verre de SiO_2 , verre de GeO_2 , ainsi que des verres alumino sodo silicatés de formule chimique $(\text{Na}_2\text{O})_{1-X}(\text{Al}_2\text{O}_3)_X(\text{SiO}_2)_{75\%}$. Cette étude de différentes compositions chimiques a permis d'étudier l'effet de l'atome formateur de réseau ici Si, Ge ou encore Al, l'effet de la dépolymérisation du réseau silicaté, de la taille des cycles, ou encore de la modification du rôle des atomes de sodium de modificateurs de réseau à compensateurs de charge, tout cela en faisant varier la proportion relative de Na_2O et d' Al_2O_3 . Afin d'étudier ces échantillons différentes techniques spectroscopiques ont été utilisées permettant de sonder les propriétés physiques et structurales à l'échelle atomique (Spectroscopie d'absorption des Rayons X XANES, Résonance Magnétique Nucléaire ou encore Spectroscopie Raman), à l'échelle moléculaire (Spectroscopie Raman) et à plus grande distance (Spectroscopie Brillouin). Les différents échantillons ont été comprimés grâce à deux dispositifs de haute pression : la cellule à enclumes de diamant et la presse Belt. La cellule à enclumes de diamant permet de réaliser des mesures *in situ* sur des échantillons microscopiques à très haute pression hydrostatique et la presse Belt permet de réaliser des mesures *ex situ* sur des échantillons macroscopiques densifiés jusqu'à 5GPa et à haute température mais de manière moins hydrostatique.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence plusieurs types de transformations structurales induites par la pression. Le tableau 6.5 résume l'ensemble des résultats obtenus pour les 8 verres étudiés sous pression : tout d'abord dans le domaine élastique la position et l'amplitude relative de l'anomalie élastique et ensuite au-delà du domaine élastique les principaux phénomènes à l'origine de la densification :

- Modifications de l'ordre à moyenne distance : diminution relative de l'angle inter-tétraèdre et diminution de la taille des anneaux des échantillons densifiés en presse Belt
- Pressions de changement de coordinence des atomes formateurs de réseaux (ici Si ou Ge) estimées *in situ* en cellule à enclumes de diamants grâce aux résultats Brillouin et Raman
- Modifications de l'ordre à courte distance : quantité relative d'atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 après retour à pression atmosphérique et dépolymérisation (formation d'espèces Q^2) pour les échantillons densifiés en presse Belt

Nom	Comportement dans le domaine élastique : (<i>in situ</i>)		Modifications de l'ordre à moyenne distance (presse Belt)		Pression de changement de coordinence des Si ou Ge (<i>in situ</i>)	Modifications de l'ordre à courte distance (presse Belt)	
	Position de l'anomalie	Amplitude de l'anomalie	Diminution de l'angle θ	Diminution taille des anneaux		V_{Al} , $V_{VI Al}$	Dépolymérisation
Silice	2,5GPa	+++	++++	++++	>15-20GPa	X	0
GeO ₂	1GPa	+	+++	+++	8GPa	X	0
7512	1,5GPa	++	+++	++	13GPa	+	0
7516	ND	ND	+++	++	ND	++	0
7509	ND	ND	+	++	ND	+	++
7506	0,6GPa	+	+	++	10GPa	+++	++
7502	ND	ND	+	+	ND	++++	++
7500	0	0	+	+	9GPa	0	+++

TABLE 6.5 – Résumé des résultats obtenus pour les 8 verres étudiés : le sigle ND signifie que ce résultat n'a pas été déterminé ici, le symbole 0 signifie l'absence du phénomène, le symbole X signifie l'absence de l'espèce étudiée dans le verre, les symboles +, ++, +++, ++++ permettent de quantifier relativement le phénomène.

Tout d'abord à basse pression, dans le domaine élastique réversible des verres, nous avons pu observer l'évolution de l'anomalie élastique avec la composition chimique et donc la structure des verres. L'anomalie élastique est bien connue dans le verre de silice et suspectée dans le GeO₂. Nous avons confirmé son existence dans le verre de GeO₂ et montré sa persistance dans des verres silicatés de compositions chimiques plus complexes, verre complètement polymérisé (le verre d'albite) ou même partiellement polymérisé (le verre 7506 présentant 19% de Na₂O). Nous avons observé la réduction de son amplitude et de sa position en pression avec la diminution de la taille des cycles dans le verre de GeO₂ ainsi qu'avec la dépolymérisation et la taille des cycles dans les verres alumino sodo silicatés. Nous avons aussi montré la persistance de l'anomalie élastique dans le verre de SiO₂ partiellement densifié à 5%. L'ensemble de ces résultats renforce l'idée que l'anomalie élastique est liée à une transformation des cycles à 6 tétraèdres qui changent de conformation sous l'effet de la pression par rotation abrupte des tétraèdres formant ces cycles.

Au-delà du domaine élastique le phénomène de densification permanente a été étudié pour les différents verres. Tout d'abord pour la silice l'étude de la disparition progressive de l'anomalie élastique a montré que le phénomène de densification était causé principalement par des modifications de l'ordre à moyenne distance : diminution de l'angle inter-tétraèdres accompagné vraisemblablement d'une diminution de la taille des anneaux, la structure haute densité (HDA) étant composée de plus petits cycles que la structure basse densité (LDA). Nous avons montré que le comportement de la fréquence Brillouin permettait de suivre l'évolution de la transformation structurale induite par la pression $LDA \rightarrow HDA$.

Plus largement, le verre de GeO₂ ou le verre d'albite tous deux complètement polymérisés ont une forme haute densité similaire à celle de la silice caractérisée par une diminution de l'angle inter-

tétraèdres accompagnées d'une diminution de la taille des anneaux par rapport à la structure non densifiée. Il semblerait que pour l'ensemble de ces verres ces modifications soient amorcées par un changement de coordinence de l'atome formateur de réseau ici Si ou Ge qui passerait d'une coordinence 4 à une coordinence 5 ou 6 sous haute pression. Le retour en coordinence 4 étant réversible mais présentant un phénomène d'hystérésis. Nous avons observé également pour le verre de GeO_2 que l'évolution de la position de la fréquence Brillouin (et plus qualitativement de l'intensité du signal Brillouin) était un bon moyen de suivre cet hystérésis, le changement de coordinence se faisant à plus basse pression dans le verre de GeO_2 (vers 9GPa) que dans la silice (vers 15-20GPa).

Pour les verres alumino sodo silicatés le changement de coordinence des atomes de silicium semble d'autant plus facilité que le réseau est riche en cations sodiques (voir tableau 6.5). Pour ces verres un cycle d'hystérésis a été observé lors d'un second cycle de compression/décompression. Ce second cycle a été imputé à la modification de la coordinence des atomes de silicium et/ou de la distribution locale des atomes de sodium. Les modifications structurales à l'origine de la densification des verres alumino sodo silicatés sont plus complexes et dépendent grandement de la composition. La présence de Na_2O entraîne une dépolymérisation et permet une mobilité atomique accrue. Elle semble favoriser les modifications à courte distance en particulier la formation d'atomes d'aluminium penta ou hexa coordonnés qui contrairement aux atomes de silicium persistent à pression atmosphérique.

Les échantillons les plus riches en sodium (7500, 7502 et 7506) semblent plutôt subir des modifications à courte distance lors de leur densification : modification irréversible de la coordinence de certains atomes d'aluminium ou encore une légère dépolymérisation, alors que les échantillons les plus riches en Al_2O_3 (7509, 7512) semblent plutôt se comporter comme la silice pure ou le verre de GeO_2 lors de la densification avec principalement des modifications à des distances intermédiaires : diminution de l'angle inter-tétraèdres et légère diminution de la taille des anneaux. Pour l'ensemble des verres étudiés, il semble que ce soit le changement de coordinence de l'atome formateur de réseau (Si ou Ge) qui amorce le phénomène de densification permanente.

En perspective il serait intéressant d'étudier le comportement élastique du verre de Néphéline. En effet la Néphéline cristalline de formule chimique : $(\text{Na}_2\text{O})_{25\%}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25\%}(\text{SiO}_2)_{50\%}$ est constituée de cycles à 6 tétraèdres (voir annexe A), on peut s'attendre à ce que le verre de Néphéline soit constitué de plus grands cycles que l'albite vitreuse. Il serait donc intéressant de vérifier la présence ainsi que l'amplitude et la pression d'une anomalie élastique dans un verre ayant la composition de la Néphéline.

Afin de mieux comprendre les transformations structurales dans les verres alumino sodo silicatés, en particulier les cycles d'hystérésis observés sur la position Brillouin, il serait intéressant de réaliser une étude sous pression *in situ* du pic de boson de tels verres qui permettrait de sonder l'hétérogénéité à une échelle de taille nanométrique et donc de confirmer ou d'infirmer les modifications locales dues au sodium présent dans les canaux.

Des variations importantes de l'intensité Brillouin ont été observées avec la pression pour le verre de GeO_2 et le verre de NS3 (7500). Toutefois ces observations sont restées qualitatives car les intensités reportées ne sont pas absolues, ni normalisées par rapport à la diffusion Rayleigh.

Pour cela une étude complémentaire, par exemple du rapport des intensités Brillouin transverse et longitudinale serait nécessaire afin de confirmer la relation possible entre les variations de l'intensité Brillouin et un changement de coordinence.

L'échantillon péralumineux (7516) est intéressant car il possède deux types d'atomes d'aluminium, certains jouant le rôle de formateurs de réseau, d'autres celui de modificateurs de réseau. Cet échantillon présentait déjà avant la compression des atomes d'aluminium en coordinence 5 et la densification entraîne une augmentation importante des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6. Il semblerait que le sodium joue un rôle important dans la densification d'un tel échantillon. Des études Brillouin et Raman *in situ* plus approfondies seraient nécessaires afin de mieux comprendre les transformations structurales à l'origine de la densification de cet échantillon.

L'ensemble de ces résultats et des perspectives ouvertes par ce travail montre que l'application de hautes pressions sur les matériaux amorphes conduit à des modifications importantes de leurs propriétés mécaniques, optiques... Ces modifications pouvant être ajustées en jouant sur la composition mais aussi la pression maximale subie par le verre. On peut donc attendre qu'au-delà de la compréhension fondamentale du phénomène il en résulte de nouvelles applications, comme par exemple la fabrication des verres aux propriétés physiques modulables.

Description des références cristallines

Afin d'interpréter les données obtenues sur les différents verres étudiés par exemple par spectroscopie Raman ou XANES, le recours à des standards ou références cristallins est souvent nécessaire. Nous allons ici présenter les différentes références cristallines utilisées lors de ce travail.

A.1 Les polymorphes de la silice :

Nous avons mentionné trois polymorphes de la silice : la cristobalite α et β , la tridymite et la coésite. Le diagramme pression température A.1 résume quelle phase est stable à quelle pression et à quelle température.

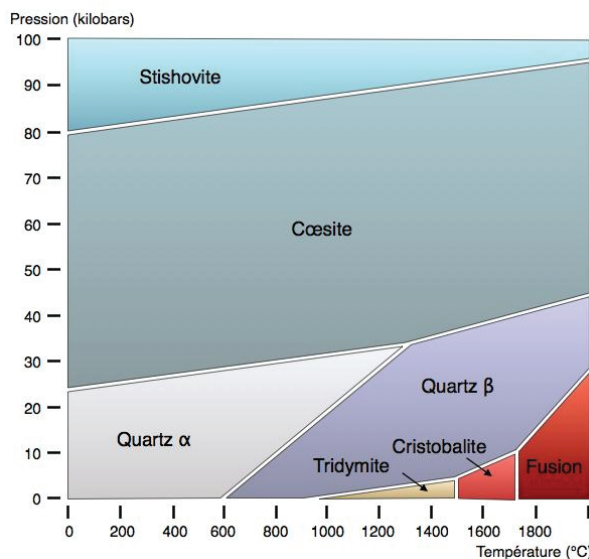


FIGURE A.1 – Diagramme P,T des polymorphes de SiO_2 .

A.1.1 La cristobalite

La cristobalite β est un polymorphe de SiO_2 stable à haute température et est composée de cycles à 6 tétraèdres. La cristobalite α est métastable à température ambiante. Le quartz est la phase stable à pression atmosphérique.

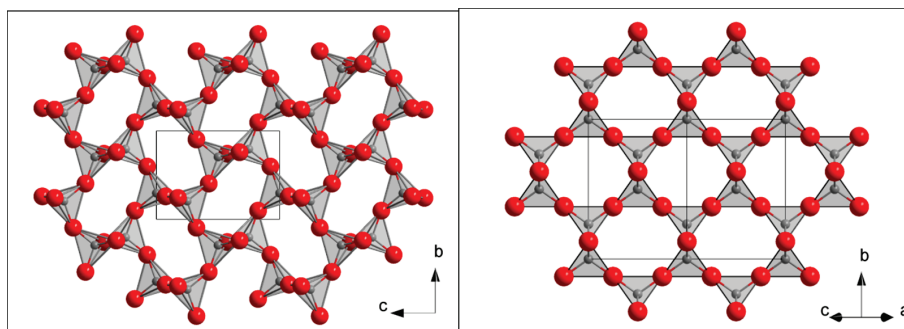


FIGURE A.2 – Structures cristallines des cristobalite α (à gauche) et β (à droite), les atomes d'oxygènes sont en rouge et les atomes de silicium en gris.

A.1.2 La tridymite

La tridymite est un polymorphe hexagonale de SiO_2 stable à température intermédiaire entre le quartz et la cristobalite et est composée de cycles à 6 tétraèdres. La tridymite et la cristobalite sont composées d'anneaux à six tétraèdres, mais la topologie des liaisons entre couches successives est différente : dans la tridymite chaque couche est reliée à deux autres couches, supérieure et inférieure, pour former une structure de canaux tridimensionnelle alors que dans la cristobalite les canaux continus qui existent dans la tridymite sont remplacés dans la cristobalite par des cages.

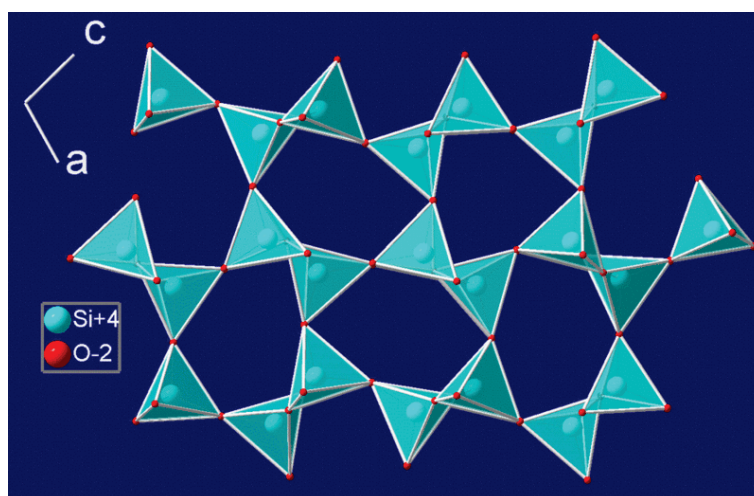


FIGURE A.3 – Structure cristalline de la tridymite.

A.1.3 La coésite

La coésite est un polymorphe haute pression de SiO_2 composée d'anneaux à 4 tétraèdres.

A.2 Les cristaux alumino sodo silicatés

Nous avons lors de ce travail mentionné trois espèces minérales alumino sodo silicatés : l'Albite, la Jadéite et la Néphéline. La teneur en SiO_2 diminuant de l'Albite vers la Néphéline.

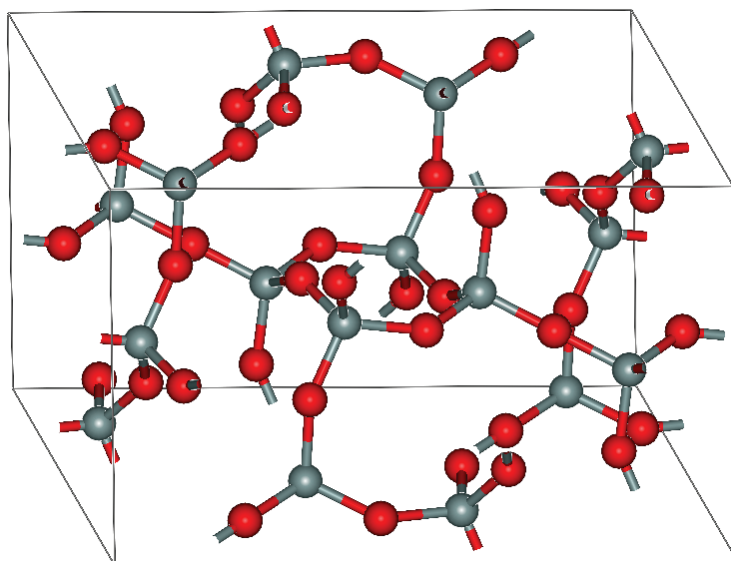


FIGURE A.4 – Structure cristalline de la Coésite, les atomes d'oxygènes sont en rouge et les atomes de silicium en gris.

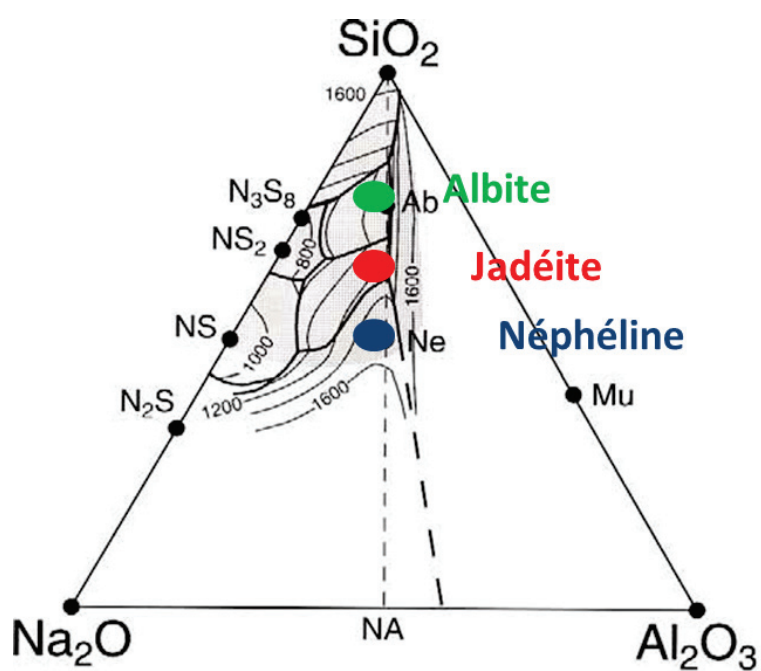


FIGURE A.5 – Diagramme des compositions chimiques de l'Albite (vert), de la Jadéite (rouge) et de la Néphéline (bleu).

A.2.1 L'Albite

L'Albite est une espèce minérale alumino sodo silicaté de formule chimique $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($(\text{Na}_2\text{O})_{12\%}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{13\%}(\text{SiO}_2)_{75\%}$). Elle est composée de cycles à 4 tétraèdres.

A.2.2 La Jadéite

La Jadéite est une espèce minérale alumino sodo silicaté de formule chimique $(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6)$ $((\text{Na}_2\text{O})_{12\%}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{13\%}(\text{SiO}_2)_{67\%})$. Elle contient des atomes d'aluminium en coordinence 6 et du coup aucun cycle de tétraèdres n'est possible.

A.2.3 La Néphéline

La Néphéline est une espèce minérale alumino sodo silicaté de formule chimique NaAlSiO_4 $((\text{Na}_2\text{O})_{25\%}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{25\%}(\text{SiO}_2)_{75\%})$. Elle est composée de cycles à 6 tétraèdres.

Détermination du centre de gravité

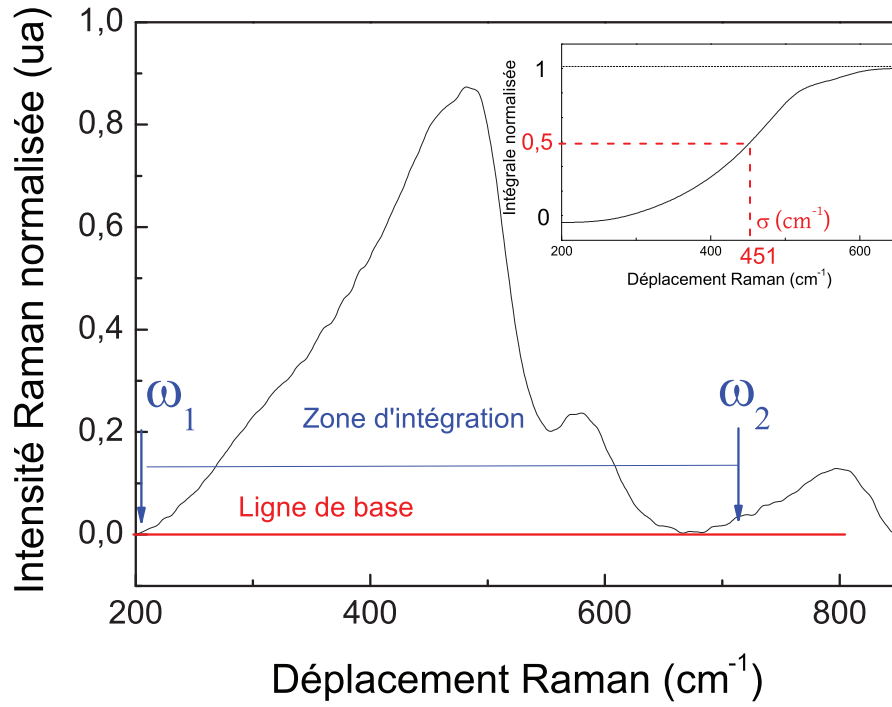


FIGURE B.1 – Principe de la détermination graphique de σ pour le verre 7512 (verre d'albite) à pression atmosphérique.

La détermination du centre de gravité σ a été utilisée en complément de celle du maximum ou dans certain cas comme un paramètre plus fiable car présentant moins d'erreur. Nous allons décrire ici la méthode développée par T. Deschamps dans la référence [161] permettant de déterminer la position de ce centre de gravité appelé σ . Afin de déterminer σ une ligne de base est tout d'abord soustraite dans la zone d'intérêt entre ω_1 et ω_2 . L'aire sous la courbe est ensuite normalisée. On détermine alors σ comme étant la valeur du déplacement Raman lorsque l'aire sous la courbe entre ω_1 et ω_2 a atteint la moitié de sa valeur maximale :

$$\frac{1}{2} = \frac{\int_{\omega_1}^{\sigma} I(\omega) d\omega}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} I(\omega) d\omega} \quad (\text{B.1})$$

Dans le cas de l'exemple de la figure B.1, on trouve $\sigma=451\text{cm}^{-1}$.

Bibliographie

- [1] L. Bressel, D. de Ligny, C. Sonnevile, V. Martinez, V. Mizeikis, R. Buividas, and S. Juodkazis. Femtosecond laser induced density changes in GeO₂ and SiO₂ glasses : fictive temperature effect [Invited]. *Optical materials express*, 1(4) :605–613, 2011.
- [2] L. Bressel, D. de Ligny, C. Sonnevile, V. Martinez-Andrieux, and S. Juodkazis. Laser-induced structural changes in pure GeO₂ glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, 357(14, SI) :2637–2640, 2011.
- [3] P. W. Bridgman. The compressibility of several artificial and natural glasses. *Am. J. Sci.*, 10(58) :359–367, 1925.
- [4] FS El’kin, VV Brazhkin, LG Khvostantsev, OB Tsiok, and AG Lyapin. In situ study of the mechanism of formation of pressure-densified SiO₂ glasses. *Jetp Lett.*, 75(7) :342–347, 2002.
- [5] Charles Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao. High-pressure X-Ray diffraction of glass. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1387–1390, 1992.
- [6] K. Kondo, S. Lio, and A. Sawaoka. Non-linear pressure-dependence of the elastic-moduli of fused quartz up to 3 GPa. *J. Appl. Phys.*, 52(4) :2826–2831, 1981.
- [7] K. Suito and al. *High Pressure Research : Application to Earth and Planetary Sciences*, page 219. 1992.
- [8] M. Grimsditch. Polymorphism in Amorphous SiO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :2379–2381, 1984.
- [9] C. S. Zha, R. J. Hemley, H. K. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade. Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. *Phys. Rev. B*, 50 :13105–13112, 1994.
- [10] C. L. Babcock, S. W. Barber, and K. Fajans. Coexisting structures in vitreous silica. *Industrial and engineering chemistry*, 46(1) :161–166, 1954.
- [11] L Huang and J Kieffer. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies. *Phys. Rev. B*, 69 :224203, 2004.
- [12] M. Grimsditch. Annealing and relaxation in the high-pressure phase of amorphous SiO₂. *Phys. Rev. B*, 34 :4372–4373, 1986.
- [13] Daniel J. Lacks. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4629–4632, 2000.

- [14] B. Champagnon, C. Martinet, C. Coussa, and T. Deschamps. Polyamorphism : Path to new high density glasses at ambient conditions. *J. of Non-Cryst. Solids*, 353(44-46) :4208, 2007.
- [15] B. Champagnon, C. Martinet, M. Boudeulle, D. Vouagner, C. Coussa, T. Deschamps, and L. Grosvalet. High pressure elastic and plastic deformations of silica : In situ diamond anvil cell Raman experiments. *J. of Non-Cryst. Solids*, 354(2-9) :569–573, 2008.
- [16] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Taniguchi. Compression behavior of densified SiO₂ glass. *Phys. Rev. B*, 84 :144103, 2011.
- [17] C. Sonnevile, T. Deschamps, C. Martinet, D de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon. Polyamorphic transitions in silica glass. *J. of Non-Cryst. Solids*, In press, 2013.
- [18] P. F. McMillan. Polyamorphic transformations in liquids and glasses. *Journal of Materials Chemistry*, 14(10), 2004.
- [19] B. Stephanidis. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2008.
- [20] L Brillouin. Light diffusion by a homogeneous transparent body. *Comptes Rendus de l'académie des sciences*, 158 :1331–1334, 1914.
- [21] E Gross. Change of wave-length of light due to elastic heat waves at scattering in liquids. *Nature*, 126 :201–202, 1930.
- [22] L Landau and E. Lifchitz. *Physique théorique - tome 8 - Electrodynamique des milieux continus 2è édition*. 1990.
- [23] J.R.R. Sandercock. *Trends in Brillouin scattering : studies of opaque materials,supported films, and central modes*. 1990.
- [24] D Heiman, DS Hamilton, and RW Hellwarth. Brillouin-scattering measurements on optical-glasses. *Phys. Rev. B*, 19(12) :6583–6592, 1979.
- [25] K Weishaupt, H Krbecek, M Pietralla, HD Hochheimer, and P Mayr. Pressure-dependence of the elastic-constants of poly(methyl methacrylate). *Polymer*, 36(17) :3267–3271, 1995.
- [26] SM Lindsay, MW Anderson, and JR Sandercock. Construction and alignment of a high-performance multipass vernier tandem Fabry-Perot-interferometer. *Review of scientific instruments*, 52(10) :1478–1486, 1981.
- [27] B Hillebrands. Progress in multipass tandem fabry-perot interferometry : I. a fully automated, easy to use, self-aligning spectrometer with increased stability and flexibility. *Review of scientific instruments*, 70(3) :1589–1598, 1999.
- [28] R Mock, B Hillebrands, and J.R Sandercock. Construction and performance of a Brillouin-scattering set-up using a triple-pass tandem Fabry-Perot-interferometer. *Journal of physics e-scientific instruments*, 20(6, Part 1) :656–659, 1987.
- [29] J.R Sandercock. *Tandem Fabry-Perot Interferometer- Operator Manual*. 1999.
- [30] T. H. Tran. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Montpellier 2, 2010.
- [31] P Hariharan and D Sen. Double-passed Fabry-Perot interferometer. *J. Opt. Soc. Am.*, 51(4), 1961.

- [32] S. Sirotkin. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2010.
- [33] C. V. Raman and K. S. Krishnan. *Indian Journal of Physics*, 3 :399, 1928.
- [34] A. Céreyon. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2008.
- [35] CR Natoli and M Benfatto. A unifying scheme of interpretation of X-Ray absorption-spectra based on the multiple-scattering theory. *Journal de physique*, 47(C-8) :11–23, 1986.
- [36] F. C. Brown, R. Z. Bachrach, and M. Skibowski. L_{2,3} threshold spectra of doped silicon and silicon compounds. *Phys. Rev. B*, 15 :4781–4788, 1977.
- [37] A. Thomson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.J. Kim, and al. 2001.
- [38] T. Regier, J. Paulsen, G. Wright, I. Coulthard, K. Tan, T. K. Sham, and R. I. R. Blyth. Commissioning of the Spherical Grating Monochromator soft X-Ray spectroscopy beamline at the Canadian Light Source. In *Synchrotron Radiation Instrumentation, Pts 1 and 2*, volume 879 of *AIP conference proceedings*, pages 473–476, 2007.
- [39] Y. F. Hu, L. Zuin, R. Reininger, and T. K. Sham. VLS-PGM beamline at the Canadian Light Source. In *Synchrotron Radiation Instrumentation, Pts 1 and 2*, volume 879 of *AIP conference proceedings*, pages 535–538, 2007.
- [40] S De Wispelaere, D Cabaret, C Levelut, S Rossano, AM Flank, P Parent, and F Farges. Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses : influence of the glass surface. *Chem. Geol.*, 213(1-3) :63–70, 2004.
- [41] B Ravel and M Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, 12(Part 4) :537–541, 2005.
- [42] T. Deschamps. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2008.
- [43] G.J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of pressure-dependence of R1 ruby fluorescence line to 195 kBar. *J. Appl. Phys.*, 46(6) :2774–2780, 1975.
- [44] S Klotz, J-C Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413, 2009.
- [45] A. Perriot. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université de Paris IV, 2005.
- [46] J. Zarzycki. *Les verres à l'état vitreux*. 1982.
- [47] SR Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*, 354(6353) :445–452, 1991.
- [48] BE Warren. X-ray determination of the structure of liquids and glass. *J. Appl. Phys.*, 8(10) :645–654, 1937.
- [49] WJ Malfait, WE Halter, and R Verel. Si-29 NMR spectroscopy of silica glass : T-1 relaxation and constraints on the Si-O-Si bond angle distribution. *Chem. Geo.*, 256 (3-4) :269–277, 2009.
- [50] Wei Jin, Rajiv K. Kalia, Priya Vashishta, and Jose P. Rino. Structural transformation in densified silica glass : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 50 :118–131, 1994.

- [51] F. L. Galeener and J. C. Mikkelsen. Vibrational dynamics in ^{18}O -substituted vitreous SiO_2 . *Phys. Rev. B*, 1981.
- [52] FL Galeener. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Phys. Rev. B*, 19 :4292–4297, 1979.
- [53] WH Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc*, 54 :3841–3851, 1932.
- [54] E. Duval, A. Mermet, and L. Saviot. Boson peak and hybridization of acoustic modes with vibrations of nanometric heterogeneities in glasses. *Phys. Rev. B*, 75 :024201, 2007.
- [55] E Duval, A Boukenter, and T Achibat. Vibrational dynamics and the structure of glasses. *J. Phys. Cond. Matter*, 2(51) :10227–10234, 1990.
- [56] J Schroeder, WM Wu, JL Apkarian, M Lee, LG Hwa, and CT Moynihan. Raman scattering and boson peaks in glasses : temperature and pressure effects. *J. of Non-Cryst. Solids*, 349 :88–97, 2004.
- [57] C. Levelut, R. Le Parc, A. Faivre, R. Bruning, B. Champagnon, V. Martinez, J-Pl Simon, F. Bley, and J-L Hazemann. Density fluctuations in oxide glasses investigated by small-angle X-ray scattering. *J. Appl. Crystallogr.*, 40(1) :S512–S516, 2007.
- [58] F. Léonforte, A. Tanguy, J. P. Wittmer, and J.-L. Barrat. Inhomogeneous elastic response of silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :055501, 2006.
- [59] E. Rat, M. Foret, G. Massiera, R. Vialla, M. Arai, R. Vacher, and E. Courtens. Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. I. Brillouin scattering from densified silica. *Phys. Rev. B*, 72 :214204, 2005.
- [60] P McMillan. Structural studies of silicate-glasses and melts - applications and limitations of Raman-spectroscopy. *Am. Min.*, 69(7-8) :622–644, 1984.
- [61] SK Sharma, JF Mammone, and MF Nicol. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature*, 292(5819) :140–141, 1981.
- [62] P. N. Sen and M. F. Thorpe. Phonons in AX_2 glasses : From molecular to band-like modes. *Phys. Rev. B*, 15 :4030–4038, 1977.
- [63] A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hubner. Optical phonons in amorphous-silicon oxides .1. calculation of the density of states and interpretation of lo-to splittings of amorphous SiO_2 . *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 117(2) :689–698, 1983.
- [64] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. S. Henderson. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 . *J. Phys. Cond. Matter*, 18(45) :R753–R784, 2006.
- [65] BE Warren. The diffraction of X-Rays in glass. *Phys. Rev.*, 45(10) :0657–0661, 1934.
- [66] J. Zarzycki. Verres et réfractaires. 11(3), 1957.
- [67] A.J. Leadbetter and A.C. Wright. Diffraction studies of glass structure III. Limitations of the Fourier method for polyatomic glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, 7(2) :141–155, 1972.
- [68] SK Sharma, D Virgo, and I Kushiro. Relationship between density, viscosity and structure of GeO_2 melts at low and high-pressures. *J. of Non-Cryst. Solids*, 33(2) :235–248, 1979.

- [69] GS Henderson and ME Fleet. The structure of glasses along the Na₂O-GeO₂ join. *J. of Non-Cryst. Solids*, 134(3) :259–269, 1991.
- [70] L Giacomazzi, P Umari, and A Pasquarello. Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 95(7), 2005.
- [71] FL Galeener, AE Geissberger, GW Ogar, and RE Loehman. Vibrational dynamics in isotopically substituted vitreous GeO₂. *Phys. Rev B*, 28(8) :4768–4773, 1983.
- [72] FL Galeener and G Lucovski. Longitudinal optical vibrations in glasses - GeO₂ and SiO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 37(22) :1474–1478, 1976.
- [73] FL Galeener. The Raman-spectra of defects in neutron bombarded and Ge-rich vitreous GeO₂. *J. of Non-Cryst. Solids*, 40(1-3) :527–533, 1980.
- [74] Dan J. Durben and George H. Wolf. Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in GeO₂ glass. *Phys. Rev. B*, 43 :2355–2363, 1991.
- [75] B. Mysen and P. Richet. *Chap. 8 : Alumino silicate systems*. 2005.
- [76] G. N. Greaves and S. Sen. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in physics*, 56(1) :1–166, 2007.
- [77] GN Greaves, A Fontaine, P Lagarde, D Raoux, and SJ Gurman. Local-structure of silicate-glasses. *Nature*, 293(5834) :611–616, 1981.
- [78] GN Greaves. EXAFS and the structure of glass. *J. of Non-Cryst. Solids*, 71(1-3) :203–217, 1985.
- [79] GN Greaves, W Smith, E Giulotto, and E Pantos. Local structure, microstructure and glass properties. *J. of Non-Cryst. Solids*, 222 :13–24, 1997.
- [80] AN Cormack and JC Du. Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, 293 :283–289, 2001.
- [81] RL McGreevy and P Zetterstrom. Reverse Monte Carlo modelling of network glasses : useful or useless? *J. of Non-Cryst. Solids*, 293 :297–303, 2001.
- [82] GH Frischat, JF Poggemann, and G Heide. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. *J. of Non-Cryst. Solids*, 345 :197–202, 2004.
- [83] P Jund, W Kob, and R Jullien. Channel diffusion of sodium in a silicate glass. *Phys. Rev. B*, 64(13), 2001.
- [84] E Sunyer, P Jund, and R Jullien. Matrix-controlled channel diffusion of sodium in amorphous silica. *J. Phys. Cond. Matter*, 15(26) :L431–L437, 2003.
- [85] A Meyer, J Horbach, W Kob, F Kargl, and H Schober. Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 93(2), 2004.
- [86] BO Mysen, D Virgo, and FA Seifert. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Mineral.*, 70(1-2) :88–105, 1985.
- [87] L. Raphaëly-Veslin. *Thèse de Doctorat*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2009.

- [88] J Arndt and W Hummel. The general refractivity formula applied to densified silicate-glasses. *Phys Chem Minerals*, 15(4) :363–369, 1988.
- [89] F Seifert, BO Mysen, and D Virgo. 3-Dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *Am. Mineral.*, 67(7-8) :696–717, 1982.
- [90] P MCMillan and B Piriou. The structures and vibrational-spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *J. of Non-Cryst. Solids*, 53(3) :279–298, 1982.
- [91] SK Sharma, JA Philpotts, and DW Matson. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses - a raman-spectroscopic study. *J. of Non-Cryst. Solids*, 71(1-3) :403–410, 1985.
- [92] FL Galeener. Planar rings in vitreous silica. *J. of Non-Cryst. Solids*, 49(1-3) :53–62, 1982.
- [93] L Cormier, D Ghaleb, DR Neuville, JM Delaye, and G Calas. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study. *J. of Non-Cry. Solids*, 332(1-3) :255–270, 2003.
- [94] ZY Wu, C Romano, A Marcelli, A Mottana, G Cibir, G Della Ventura, G Giuli, P Courtial, and DB Dingwell. Evidence for Al/Si tetrahedral network in aluminosilicate glasses from AlK-edge X-Ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 60(13) :9216–9219, 1999.
- [95] PF MCMillan, B Poe, P Gillet, and P Reynard. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman-spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(17), 1994.
- [96] DR Neuville and BO Mysen. Role of aluminium in the silicate network : In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(10) :1727–1737, 1996.
- [97] C Le Losc, D. R. Neuville, P. Florian, and D. Massiot. Role of Al^{3+} on the structure and rheology of soda-silicate melts. To be published, 2013.
- [98] BO MYSEN, D VIRGO, and FA SEIFERT. The structure of silicate melts - implications for chemical and physical-properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*, 20(3) :353–383, 1982.
- [99] D Massiot, F Fayon, M Capron, I King, S Le Calve, B Alonso, JO Durand, B Bujoli, ZH Gan, and G Hoatson. Modelling one- and two-dimensional solid-state nmr spectra. *Magnetic resonance in chemistry*, 40(1) :70–76, 2002.
- [100] XY Xue and JF Stebbins. NA-23 NMR chemical-shifts and local na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Physics and chemistry of minerals*, 20(5) :297–307, 1993.
- [101] DR Neuville, L Cormier, AM Flank, RJ Prado, and P Lagarde. Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses. *Eur. J. Mineral.*, 16(5) :809–816, 2004.
- [102] AM George and JF Stebbins. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Phys. Chem. Miner.*, 199.

- [103] SK Lee and JF Stebbins. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses : A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(9) :1699–1709, 2003.
- [104] D Li, GM Bancroft, and ME Fleet. Coordination of Si in Na₂O-SiO₂-P₂O₅ glasses using Si K- and L-edge XANES. *Am. Mineral.*, 81(1-2) :111–118, 1996.
- [105] D Li, GM Bancroft, M Kasrai, ME Fleet, RA Secco, XH Feng, KH Tan, and BX Yang. X-RAY-absorption spectroscopy of silicon dioxide (SiO₂) polymorphs - the structural characterization of opal. *Am. Mineral.*, 79(7-8) :622–632, 1994.
- [106] D Li, GM Bancroft, M Kasrai, ME Fleet, XH eng, KH Tan, and BX Yang. High-resolution Si k-edge and L_{2,3}-edge XANES of alpha-quartz and stishovite. *Solid state communications*, 87(7) :613–617, 1993.
- [107] B Poe, F Seifert, T Sharp, and Z Wu. ELNES spectroscopy of mixed Si coordination minerals. *Phys. Chem. Miner.*, 24(7) :477–487, 1997.
- [108] B. Poe, C. Romano, and G. Henderson. Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. *J. of Non-Cryst. Solids*, 341(1-3), 2004.
- [109] I Davoli, E Paris, S Stizza, M Benfatto, M Fanfoni, A Gargano, A Bianconi, and F Seifert. Structure of densified vitreous silica - silicon and oxygen XANES spectra and multiple-scattering calculations. *Phys. Chem. Miner.*, 19(3) :171–175, 1992.
- [110] DA Keen and MT Dove. Local structures of amorphous and crystalline phases of silica, SiO₂, by neutron total scattering. *J. Phys. Cond. Matter*, 11(47) :9263–9273, 1999.
- [111] DE Li, GM Bancroft, ME Fleet, XH Feng, and Y Pan. Al K-EDGE XANES spectra of aluminosilicate minerals. *Am. Mineral.*, 80(5-6) :432–440, 1995.
- [112] D McKeown. Aluminum X-Ray absorption near-edge spectra of some oxide minerals - calculation versus experimental-data. *Phys. Chem. Miner.*, 16(7) :678–683, 1989.
- [113] D Cabaret, P Saintavit, P Ildefonse, and AM Flank. Full multiple-scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge. *J. Phys. Cond. Matter*, 8(20) :3691–3704, 1996.
- [114] P Ildefonse, Rj Kirkpatrick, B Montez, G Calas, AM Flank, and P Lagarde. Al-27 MAS NMR and aluminum X-Ray-absorption near-edge structure study of imogolite and allophanes. *Clays Clay Miner.*, 42(3) :276–287, 1994.
- [115] D Andrault, DR Neuville, AM Flank, and Y Wang. Cation sites in Al-rich MgSiO₃ perovskites. *Am. Mineral.*, 83(9-10) :1045–1053, 1998.
- [116] DR Neuville, L Cormier, and D Massiot. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses : A Al-27 MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(24) :5071–5079, 2004.
- [117] C. Weigel, G. Calas, L. Cormier, L. Galois, and G. S. Henderson. High-resolution Al L(2,3)-edge X-Ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses : coordination number and bonding information from edge components. *J. Phys. Cond. Matter*, 20(13), 2008.

- [118] C. M. Teodorescu, A. El Affif, J. M. Esteva, and R. C. Karnatak. Na 1s excitations in vapor and solid sodium halides. *Phys. Rev. B*, 63 :233106, 2001.
- [119] L Cormier and DR Neuville. Ca and Na environments in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses : influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.*, 213(1-3) :103–113, 2004.
- [120] D McKeown, G Waychunas, and G Brown. EXAFS and XANES study of the local coordination environment of sodium in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system. *J. of Non-Cryst. Solids*, 74(2-3) :325–348, 1985.
- [121] D. R. Neuville, L. Cormier, A. M. Flank, and P. Lagarde. A XANES study at the Na and Al K-edge of soda-lime aluminosilicate glasses and crystals. *Phys. Scr.*, T115 :316–317, 2005.
- [122] N Jiang and JCH Spence. Interpretation of Oxygen K pre-edge peak in complex oxides. *Ultramicroscopy*, 106(3) :215–219, 2006.
- [123] G S. Henderson, D. Neuville, and L Cormier. An O K-edge XANES study of glasses and crystals in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) system. *Chem. Geol.*, 259(1-2, SI) :54–62, 2009.
- [124] G S. Henderson, D R. Neuville, and L Cormier. An OK-edge XANES study of calcium aluminates. *Canadian journal of chemistry-revue canadienne de chimie*, 85(10) :801–805, OCT 2007.
- [125] Paul F. McMillan and Martin C. Wilding. High pressure effects on liquid viscosity and glass transition behaviour, polyamorphic phase transitions and structural properties of glasses and liquids. *J. of Non-Cryst. Solids*, 355(10-12) :722–732, 2009.
- [126] E Rapoport. Model for melting-curve maxima at high pressure. *J. Chem. Phys.*, Year = 1967, Volume = 46, Number = 8, Pages = 2891-8, DOI = 10.1063/1.1841150, ISSN = 0021-9606, Unique-ID = ISI :A19679413600006,.
- [127] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. Melting ice-I at 77-K and 10-kBar - a new method of making amorphous solids. *Nature*, 310(5976) :393–395, 1984.
- [128] Tetsuya Morishita. High Density Amorphous Form and Polyamorphic Transformations of Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :055503, 2004.
- [129] MC Wilding and PF McMillan. Polyamorphic transitions in Yttria-Alumina liquid. *J. of Non-Cryst. Solids*, 293 :357–365, 2001.
- [130] G. E. Walrafen and P. N. Krishnan. Raman-spectrum of pressure compacted fused-silica. *J. Chem. Phys.*, 74(9) :5328–5330, 1981.
- [131] A. Polian and M. Grimsditch. Room-temperature densification of aSiO₂ versus pressure. *Phys. Rev. B*, 41 :6086–6087, 1990.
- [132] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen. Raman Spectroscopy of SiO₂ Glass at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :747–750, 1986.
- [133] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda, and A. Moréac. Poisson’s ratio and the densification of glass under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :225501, 2008.

- [134] S. Susman, K. J. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann. Intermediate-range order in permanently densified vitreous SiO₂ : A neutron-diffraction and molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 43, 1991.
- [135] R. A. B. Devine and J. Arndt. Si-O bond-length modification in pressure-densified amorphous SiO₂. *Phys. Rev. B*, 35 :9376–9379, 1987.
- [136] C. J. Benmore, E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee, and J. L. Yarger. Structural and topological changes in silica glass at pressure. *Phys. Rev. B*, 81 :054105, 2010.
- [137] Y Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo. Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass : Molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*.
- [138] John S. Tse, Dennis D. Klug, and Yvon Le Page. High-pressure densification of amorphous silica. *Phys. Rev. B*, 46 :5933–5938, 1992.
- [139] CH Polsky, KH Smith, and GH Wolf. Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO₂ and GeO₂ glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, 248(2-3) :159–168, 1999.
- [140] S Sugai and A Onodera. Medium-range order in permanently densified SiO₂ and GeO₂ class. *Phys. Rev. Lett.*, 77(20) :4210–4213, 1996.
- [141] P Richet, G Hovis, and B Poe. Energetics of pressure-induced densification in GeO₂ glass. *Chem. Geol.*, 213(1-3) :41–47, 2004.
- [142] CE Stone, AC Hannon, T Ishihara, N Kitamura, Y Shirakawa, R Sinclair, N Umesaki, and AC Wright. The structure of pressure-compacted vitreous germania. *J. of Non-Cryst. Solids*, 293 :769–775, 2001.
- [143] J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine, and H. Tolentino. Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :398–401, 1989.
- [144] X. Hong, G. Shen, V B. Prakapenka, M. Newville, M. L. Rivers, and S. R. Sutton. Intermediate states of GeO₂ glass under pressures up to 35GPa. *Phys. Rev. B*, 75 :104201, 2007.
- [145] G. Lelong, L. Cormier, G. Ferlat, V. Giordano, G. S. Henderson, A. Shukla, and G. Calas. Evidence of fivefold-coordinated Ge atoms in amorphous GeO₂ under pressure using inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 85(13), 2012.
- [146] J.W. E. Drewitt, P. S. Salmon, A. C. Barnes, S. Klotz, H. E. Fischer, and W. A. Crichton. Structure of GeO₂ glass at pressures up to 8.6 GPa. *Phys. Rev. B*, 81 :014202, 2010.
- [147] M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Xu, J. L. Yarger, D. D. Klug, J. S. Tse, H-k. Mao, and R. J. Hemley. Formation and structure of a dense octahedral glass. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :115502, 2004.
- [148] M. Vaccari, G. Aquilanti, S. Pascarelli, and O. Mathon. A new EXAFS investigation of local structural changes in amorphous and crystalline GeO₂ at high pressure. *J. Phys. Cond. Matter*, 21(14), 2009.

- [149] M. Baldini, G. Aquilanti, H-k. Mao, W. Yang, G. Shen, S. Pascarelli, and W. L. Mao. High-pressure EXAFS study of vitreous GeO₂ up to 44 GPa. *Phys. Rev. B*, 81 :024201, 2010.
- [150] T. Li, S. Huang, and J. Zhu. The structure and void analysis of pressure-induced amorphous GeO₂ : Molecular dynamics simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 471(4-6) :253–257, 2009.
- [151] SK Lee. Structure of silicate glasses and melts at high pressure : Quantum chemical calculations and solid-state NMR. *J. Phys. Chem. B*, 108(19) :5889–5900, 2004.
- [152] S K Lee, Y S Yi, G D. Cody, K Mibe, Yi Fei, and B O. Mysen. Effect of Network Polymerization on the Pressure-Induced Structural Changes in Sodium Aluminosilicate Glasses and Melts : Al-27 and O-17 Solid-State NMR Study. *J. Phys. Chem. C*, 116(3, SI) :2183–2191, 2012.
- [153] JL Yarger, KH Smith, RA Nieman, J Diefenbacher, GH Wolf, BT Poe, and PF MCMillan. Al coordination changes in high-pressure aluminosilicate liquids. *Science*, 270(5244) :1964–1967, 1995.
- [154] XY Xue, JF Steebins, M Kanzaki, PF MCMillan, and B Poe. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural-changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa - NMR, Raman, and infrared-spectroscopy. *Am. Mineral.*, 76(1-2) :8–26, 1991.
- [155] K. Trachenko, M. T. Dove, V. Brazhkin, and F. S. El’kin. Network Rigidity and Properties of Glasses under Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :135502, 2004.
- [156] D. de Ligny, D.R. Neuville, L. Cormier, J. Roux, G.S. Henderson, G. Panczer, S. Shoval, A.-M. Flank, and P. Lagarde. Silica polymorphs, glass and melt : An in situ high temperature XAS study at the Si K-edge. *J. of Non-Cryst. Solids*, 355(18-21) :1099–1102, 2009.
- [157] T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, and B. Champagnon. Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure : In-situ Raman study. *J. of Non-Cryst. Solids*, 355(18-21) :1095–1098, 2009.
- [158] T. Deschamps, C. Martinet, D.R. Neuville, D. de Ligny, C. Coussa-Simon, and B. Champagnon. Silica under hydrostatic pressure : A non continuous medium behavior. *J. of Non-Cryst. Solids*.
- [159] L. P. Huang and J. Kieffer. Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential : Phase transformation and structural disorder. *J. Chem. Phys.*, 118(3) :1487–1498, 2003.
- [160] D. Vandembroucq, T. Deschamps, C. Coussa, A. Perriot, E. Barthel, B. Champagnon, and C. Martinet. Density hardening plasticity and mechanical ageing of silica glass under pressure : a Raman spectroscopic study. *J. Phys.-Condes. Matter*, 20(48), 2008.
- [161] T. Deschamps, A. Kassir-Bodon, C. Sonnevile, J. Margueritat, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon. Permanent densification of compressed silica glass : a Raman-density calibration curve. *J. Phys. Cond. Matter*, 25(2), 2013.
- [162] B. Mantisi, A. Tanguy, G. Kermouche, and E. Barthel. Atomistic response of a model silica glass under shear and pressure. *Eur. Phys. J. B*, 85(9), 2012.

- [163] L Huang and J Kieffer. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II. Irreversible transitions and densification limit. *Phys. Rev. B*, 69 :224204, 2004.
- [164] Y Inamura, Y Katayama, W Utsumi, and K Funakoshi. Transformations in the intermediate-range structure of SiO₂ glass under high pressure and temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 93(1), 2004.
- [165] T. Sato and N. Funamori. Sixfold-Coordinated Amorphous Polymorph of SiO₂ under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 101(25), 2008.
- [166] H. Fukui, M. Kanzaki, N. Hiraoka, and Y. Q. Cai. Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa : An X-Ray Raman scattering study at the silicon L edge. *Phys. Rev. B*, 78(1), 2008.
- [167] Q Williams and R Jeanloz. Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate-glasses and melts. *Science*, 239(4842) :902–905, 1988.
- [168] Liping Huang and John Kieffer. Anomalous thermomechanical properties and laser-induced densification of vitreous silica. *Appl. Phys. Lett.*, 89(14), 2006.
- [169] A. Polian and M. Grimsditch. Sound velocities and refractive index of densified SiO₂ to 25GPa . *Phys. Rev. B*, 47 :13979–13982, 1993.
- [170] C. Sonnevile, A. Mermet, B. Champagnon, C. Martinet, J. Margueritat, D. de Ligny, T. Deschamps, and F. Balima. Progressive transformations of silica glass upon densification. *J. Chem. Phys.*, 137(12), 2012.
- [171] A. V. Anan’ev, V. N. Bogdanov, B. Champagnon, M. Ferrari, G. O. Karapetyan, L. V. Maksimov, S. N. Smerdin, and V. A. Solovyev. Origin of Rayleigh scattering and anomaly of elastic properties in vitreous and molten GeO₂. *J. of Non-Cryst. Solids*, 354(26) :3049–3058, 2008.
- [172] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. 1978.
- [173] M. Micoulaut, X. Yuan, and L. W. Hobbs. Coordination and intermediate-range order alterations in densified germania. *J. of Non-Cryst. Solids*, 353(18-21) :1961–1965, 2007.
- [174] Dario Marrocchelli, Mathieu Salanne, and Paul A. Madden. High-pressure behaviour of GeO₂ : a simulation study. *J. Phys. Cond. Matter*, 22(15), 2010.
- [175] M. Grimsditch, R. Bhadra, and Y. Meng. Brillouin scattering from amorphous materials at high pressures. *Phys. Rev. B*, 38 :7836–7838, 1988.
- [176] VN NOVIKOV, E Duval, A Kisliuk, and AP Sokolov. A model of low-frequency raman-scattering in glasses - comparison of Brillouin and Raman data. *J. Chem. Phys.*, 102(11) :4691–4698, 1995.
- [177] S. N. Tkachev, M. H. Manghnani, and Q. Williams. In situ brillouin spectroscopy of a pressure-induced apparent second-order transition in a silicate glass. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :057402, 2005.
- [178] C. Sanchez-Valle and J. D. Bass. Elasticity and pressure-induced structural changes in vitreous MgSiO₃-enstatite to lower mantle pressure. *Earth and planetary science letter*, 295(3-4) :523–530, 2010.

- [179] RJ Hemley, HK Mao, and ECT Chao. Raman-spectrum of natural and synthetic stishovite. *Phys. Chem. Miner.*, 13(5) :285–290, 1986.
- [180] F Kargl and A Meyer. Inelastic neutron scattering on sodium aluminosilicate melts : sodium diffusion and intermediate range order. *Chem. Geol.*, 213(1-3) :165–172, 2004.
- [181] M Bauchy and M Micoulaut. From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates. *Phys. Rev. B*, 83(18), 2011.
- [182] NS Bagdassarov, J Maumus, B Poe, AB Slutskiy, and VK Bulatov. Pressure dependence of T-g in silicate glasses from electrical impedance measurements. *Physics and chemistry of glasses*, 45(3) :197–214, 2004.
- [183] BO Mysen, A Lucier, and GD Cody. The structural behavior of Al³⁺ in peralkaline melts and glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. *Am. Mineral.*, 88, 2003.
- [184] A. Tarantola. *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. 2005.
- [185] PF McMillan, GH Wolf, and BT Poe. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chem. Geol.*, 96(3-4) :351–366, 1992.
- [186] JF Stebbins. Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics Si²⁹ NMR results. *J. of Non-Cryst. Solids*, 106(1-3) :359–369, 1988.
- [187] FA Seifert, BO Mysen, and D Virgo. Structural similarity of glasses and melts relevant to petrological processes. *Geochim. Cosmochi. Acta*, 45(10) :1879–1884, 1981.
- [188] P Ildefonse, D Cabaret, P Saintavit, G Calas, AM Flank, and P Lagarde. Aluminium X-Ray absorption near edge structure in model compounds and Earth’s surface minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 25(2) :112–121, 1998.
- [189] SK Lee, GD Cody, YW Fei, and BO Mysen. Nature of polymerization and properties of silicate melts and glasses at high pressure. *Geochim. Cosmochi. Acta*, 68(20) :4189-4200, 2004.