HAL
open science

Etude structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques

Babacar Diallo

To cite this version:

Babacar Diallo. Etude structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE3014 . tel-03101872

HAL Id: tel-03101872

https://theses.hal.science/tel-03101872v1

Submitted on 7 Jan 2021

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

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

Université d'Orléans
École doctorale
Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers
Conditions Extrêmes et Matériaux Haute Température et Irradiations

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

de l'université d'Orléans

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue par

Babacar DIALLO

Etude Structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques

---

Thèse dirigée par **Nadia PELLERIN**

Soutenue le :17 Décembre 2018

Composition du jury:

Rapporteur :	***Caurant Daniel, chargé de recherches, ENSCP, Paris***
Rapporteur :	***Montagne Lionel, Professeur des universités, UCCS C7-CNRS, Villeneuve d'Ascq***
Directrice de thèse :	***Pellerin Nadia, Maître de conférence HDR, CEMHTI- CNRS, Orléans***
Examinatrice :	***Comte Monique, Chercheuse, CORNING SAS***
Examinateur :	***De Ligny Dominique, Professeur des universités, FAU, Erlangen***
Examinateur :	***Massiot Dominique, Directeur de recherches, CEMHTI-CNRS, Orléans***

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Je voudrais tout d'abord remercier grandement ma directrice de thèse, Nadia PELLERIN « Madame », pour toute son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de ces trois années. Je remercie également tous les membres de la direction du laboratoire CEMHTI pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire. Mais c'est surtout vers l'ensemble des permanents rencontrés que se tourne ma gratitude.

Il m'est impossible d'oublier Vincent SAROU-KANIAN (TONTON Vince) pour son aide précieuse tout au long de ma thèse et pour toutes l'expertise et la formation dont il a pu me faire bénéficier dans le domaine de la spectroscopie RMN. Il a toujours fait tout son possible pour m'aider. Je tiens à remercier particulièrement Franck FAYON, Dominique MASSIOT et Pierre FLORIAN pour toutes nos discussions et leurs conseils qui m'ont accompagné tout au long de ces trois années ainsi que toutes l'aide qu'il m'ont apporté pour la mise en place de toutes les expériences RMN complexes.

J'exprime ma gratitude à Manuel VERON, Sandra ORY, Cécile GENEVOIS, Mathieu ALLIX, pour leur aide précieuse sur l'ensemble des expériences en DRX, MEB, MET et DSC. Merci à Laurent CORMIER, Thibaut CHARPENTIER, Jean-Michel GUINIER, pour toutes les expériences en diffusion des neutrons, RMN, et microscopie électronique qu'ils m'ont permis de faire.

Je remercie également, Daniel CAURANT et Lionel MONTAGNE m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie. Je tiens à remercier Dominique MASSIOT, Monique CONTE, Dominique DELIGNY pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse ainsi que le temps qu'ils ont consacré à ma recherche.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse. Merci à mon enseignant préféré M. WATT pour tous ce qu'il m'a appris et pour tous les conseils qu'il m'a donnés tout au long de mes études. Merci à mes amis MLS, PABLO, GUIDOH, POPO, NEVER, TANTI, BAPTOU FRAGILE… pour leur présence et les conseils qui m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Un grand *big up* à toute la communauté GREEEEN en particulier THE_K, et DYMO pour les moments de détente quand LNST ☺ (*we got this bro* : BOUDOUM-BIM-BAM-BOUM)

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

A ma petite** Peiteun **et à toute ma famille !!!

Je vous aime !!!

Introduction Générale

Le terme « verre », dérivé du terme latin « *vitrum »*, est utilisé pour se référer à un matériau transparent. La transparence du verre et sa durabilité à l'atmosphère, étaient probablement les propriétés les plus significatives du verre exploitées à l'origine de son usage (environ 3500 ans avant J.C au moyen orient). Ce matériau autrefois considéré comme un matériau de la vie quotidienne est devenu, de nos jours, un élément indispensable dans des domaines tels que les communications optiques, l'optique photonique, l'énergie par l'intermédiaire des cellules photovoltaïques, les équipements électroniques, les matériaux de construction, la pharmacie, l'environnement…

Cependant, malgré son ancienneté, le verre a longtemps été traité de façon empirique. Ce n'est que depuis très peu de temps (à partir du XXème siècle) que l'on a commencé à comprendre, par une approche scientifique, certaines propriétés de ce matériau en lien avec son élaboration, sa structure et les phénomènes de démixtion et de cristallisation permettant de mieux définir son domaine de stabilité. Ainsi, en sciences des matériaux, le terme « verre » est généralement défini dans un champ beaucoup plus large que la notion commune « de matériau inorganique diélectrique, dur, fragile et transparent ». Il comprend tout solide qui possède une structure non cristalline et qui présente un phénomène de transition vitreuse lorsqu'il est chauffé jusqu'à l'état liquide [1-4].

La structure non cristalline, qui renvoie à la notion d'isotropie et de désordre est l'un des aspects majeurs qui pilote les potentielles applications de ce matériau. Une seconde source majeure d'applications est liée aux phénomènes de démixtion. Ils correspondent à la formation d'une séparation de phases dans le verre lors de la fusion, de la trempe, ou de toute autre opération de traitement thermique secondaire. Cette décomposition, présente pour certains systèmes chimiques, modifie l'homogénéité et les propriétés physico-chimiques du verre à l'état liquide et peut rendre délicates les opérations de mise en forme du verre. Les recherches sur les phénomènes de démixtion ou séparation de phases ou encore immiscibilité liquide-liquide dans les liquides en fusion, ont été initiées par J.W. Greig dans les années 1920 [5] et se poursuivent encore aujourd'hui. Ces phénomènes de séparation de phases dans les verres ont particulièrement retenu l'attention grâce à leurs intérêts en ce qui concerne les études sur la formulation du verre et la synthèse de matériaux composites telles que les vitrocéramiques.

Les vitrocéramiques sont des matériaux composites obtenus par une cristallisation partielle et contrôlée du verre. Ces matériaux peuvent constituer une alternative intéressante aux technologies « monocristal » ou « céramique polycristalline » pour certains matériaux optiques où l'aspect coût est déterminant. De plus les vitrocéramiques présentent des avantages au niveau du procédé de type verrier (relativement simple), de la forme et des dimensions des échantillons (variété beaucoup plus large). Toutefois, la cristallisation des verres est un phénomène complexe, difficilement maîtrisable (cristallisation en surface, distribution des tailles des cristallites etc.). Au contraire, la démixtion dans les verres conduit souvent à des domaines de dimensions régulières répartis dans l'ensemble de la matrice qui peuvent être mis à profit d'une cristallisation sous l'effet d'un traitement thermique adapté. Les cristaux obtenus, dans le cas où les domaines de démixtion sont cristallisés conservent les dimensions des domaines d'origine [6]. Ainsi, pour exploiter les microstructures induites par la séparation de phases, un meilleur contrôle de ces démixtions est souhaitable, ce qui nécessite une meilleure compréhension des modifications structurales engendrées par la séparation de phases.

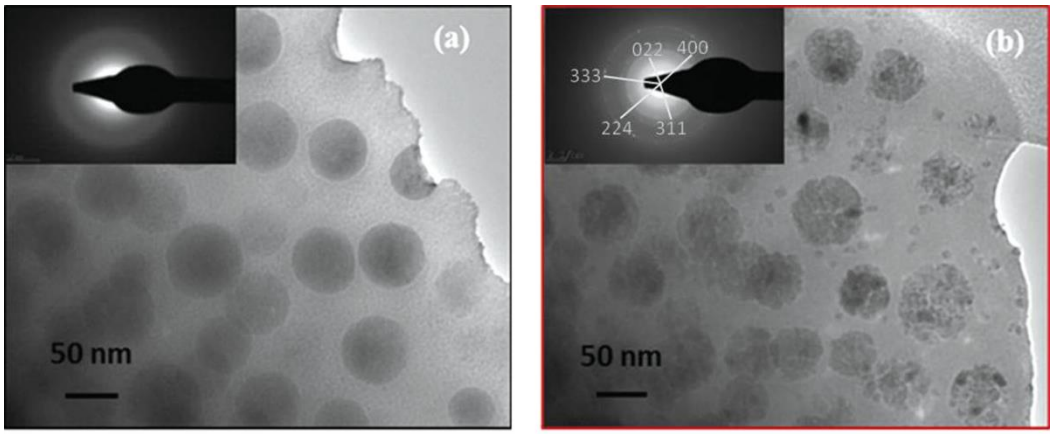


Figure 1: Images MET en champ clair du verre de composition $80GeO_2$-$10ZnO$-$10Ga_2O_3$ (+$2.5Na_2O$) (a) et de la vitrocéramique correspondante (b). Dans l'encart : figures de diffraction électronique correspondantes aux zones observées [6].

Historiquement, les recherches sur les phénomènes de démixtion ont commencé avec l'observation d'une microstructure hétérogène dans certains matériaux vitreux. Les premières publications dans ce domaine de recherche portèrent ainsi sur les microstructures résultant de la séparation de phases grâce à l'utilisation des microscopes électroniques comme outils de diagnostic. Les prémices des études sur les phénomènes de séparation de phases portèrent ainsi sur l'observation et l'étude de la microstructure hétérogène du solide. L'application de la théorie de la séparation de phases liquide-liquide pour expliquer la microstructure et les données expérimentales n'a été établie que plus tard. La prise en compte de la théorie des phases dans les études des phénomènes de séparation de phases a été notée pour la première fois dans les publications de Roy en 1960 et Hinz et Kunth en 1961. La toute première publication est celle de Roy en 1960 [7] dont l'objectif était d'attirer l'attention sur la formation de deux phases liquides non miscibles dans des systèmes capables de former des verres. Ensuite vint la publication de Hinz et Kunth en 1961, qui ont étudié la formation de vitrocéramiques et de verres opalescents du point de vue des diagrammes de phases, montrant des régions d'immiscibilité.

Enfin, les potentialités offertes à l'investigateur par l'utilisation de diagrammes de phases dans des études de verres présentant une séparation de phases liquide-liquide ont été démontrées à partir de verres de borosilicate de sodium par Galakhov et al. en 1962. Ces documents ont non seulement présenté une découverte antérieure sous un jour nouveau, mais ont également influencé les recherches ultérieures lorsque les données de la théorie des équilibres de phases ont été appliquées à l'étude de microstructures hétérogènes du verre [8].

Néanmoins de nombreuses questions subsistent encore quand à la nature de l'homogénéité du verre, de la notion d'ordre/désordre dans le verre, de l'évolution de la structure au cours de la démixtion, des phases accessibles dans un système donné soumis à une séparation de phases ou à une cristallisation, des propriétés optiques non linéaires dans des échantillons amorphes démixés.

Ces différentes questions font l'objet de cette thèse. L'objectif est d'étudier la démixtion au niveau structural : quel est l'état physico-chimique du verre homogène (environnement atomique/ordre local) au voisinage de la démixtion (effet de la composition), quelles sont les propriétés structurales et les dimensions des domaines séparés dans des systèmes permettant de précipiter des phases non centro-symétriques pour l'optique non linéaire ? Les mécanismes de démixtion/cristallisation sont analysés par une approche multi spectroscopique et microscopique DRX/MEB/MET/RMN. L'étude structurale

est en très grande partie développée à partir de la résonance magnétique nucléaire du solide qui est un outil extraordinaire pour explorer la structure vitreuse.

L'investigation au cours de cette thèse se concentre volontairement sur des systèmes chimiques « simples » à 3 ou 4 oxydes de type aluminosilicates La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, Borosilicates La_2O_3-B_2O_3-SiO_2; SiO_2-B_2O_3-BaO ; SiO_2-B_2O_3-Na_2O-BaO, aluminoborosilicates SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3 de façon à approfondir la description structurale. L'oxyde de lanthane et de baryum ont été choisis pour leur intérêt optique et leur aptitude à engendrer des séparations de phases.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le **chapitre I** expose un état de l'art sur les généralités concernant les verres et les systèmes vitreux (formulation, structure, propriétés), la séparation de phases (séparations de phases liquide-liquide, aspects thermodynamiques), les vitrocéramiques et l'optique non linéaire dans les vitrocéramiques. Le **chapitre II** porte sur les méthodes de synthèses et les techniques expérimentales de caractérisations microstructurales et structurales mises en œuvres pour mener à bien cette thèse, en particulier des expériences RMN de corrélation homonucléaires et hétéronucléaires pour des noyaux quadripolaires. Le **chapitre III** propose une étude bibliographique détaillée sur les modèles structuraux des verres dans les systèmes silicatés, aluminosilicatés, borosilicatés et aluminoborosilicatés dont on se servira pour discuter les résultats des analyses structurales. Le **chapitres IV** est dédié aux résultats obtenus à partir des études menées sur le système aluminosilicate de lanthane LaAS. On y propose également une méthode de simulation des spectres RMN MAS ^{29}Si qui a fait l'objet d'une publication. Le **chapitre V** expose les résultats obtenus à partir des systèmes borosilicate de lanthane LaBS et baryum BaBS. Pour finir, les études mener sur le système aluminoborosilicate de lanthane LaABS sont présentée dans le **Chapitre VI**.

Références :

[1] L. Wondraczek, H. Behrens, Y. Yue, J. Deubener, and G. W. Scherer, "Relaxation and Glass Transition in an Isostatically Compressed Diopside Glass," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 90, pp. 1556-1561, 2007.

[2] Y. Yue, "The iso-structural viscosity, configurational entropy and fragility of oxide liquids," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 355, pp. 737-744, 2009/05/01/ 2009.

[3] A. Monaco, A. I. Chumakov, Y. Z. Yue, G. Monaco, L. Comez, D. Fioretto, W. A. Crichton, and R. Rüffer, "Density of Vibrational States of a Hyperquenched Glass," *Physical Review Letters,* vol. 96, p. 205502, 2006.

[4] Y. Yue and C. A. Angell, "Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses," *Nature,* vol. 427, p. 717, 2004.

[5] J. W. Greig, "Immiscibility in silicate melts; Part I," *American Journal of Science,* vol. Series 5 Vol. 13, pp. 1-44, January 1, 1927 1927.

[6] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, "Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics," *Advanced Optical Materials,* vol. 2, pp. 364-372, 2014.

[7] R.roy, *J. American Chemical Society,* vol. 43, p. 670, 1960.

[8] D. R. Neuivlle, L. Cormier, L. D. Caurant , and L. Montagne, *Du verre au cristal: nucleation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, 2013.

Chapitre I : Etat de l'art : Verres–Démixtion–Vitrocéramiques

I.1. Généralités sur les verres d'oxydes inorganiques I-1

I.1.1. La structure du verre I-4

I.1.2. Le verre et la transition vitreuse I-5

I.1.3. Les propriétés des verres I-6

I.2. La cristallisation dans les verres : Approche théorique I-7

I.2.1. Théorie de la cristallisation I-7

I.2.2. La nucléation I-7

I.2.2.a. TCN : Considération thermodynamique I-8

I.2.2.b. TCN : La nucléation homogène et la nucléation hétérogène I-9

I.2.2.c. Les agents nucléants I-12

I.2.3. La croissance cristalline I-12

I.3. La séparation de phases dans les verres : approche théorique I-13

I.3.1. Approche thermodynamique I-13

I.3.1.a. Miscibilité dans les solutions idéales I-13

I.3.1.b. Immiscibilité dans les solutions régulières I-15

I.3.1.c. Systèmes vitreux binaire I-16

I.3.1.d. Systèmes vitreux ternaires I-17

I.3.2. Modes de démixtion et morphologie de la séparation de phases I-18

I.4. Généralités sur les vitrocéramiques I-21

I.4.1. Quelques propriétés remarquables I-21

I.4.2. Les vitrocéramiques transparentes I-22

I.4.2.a. Conditions de transparence I-22

I.4.2.b. Vitrocéramique transparente : Approche par démixtion I-24

I.4.2.b.a. GeO_2-ZnO-Ga_2O_3 ($ZnGa_2O_4$) I-24

I.4.2.b.b. SiO_2-Na_2O-ZnO-Ga_2O_3 ($ZnGa_2O_4$) I-24

I.5. L'optique non linéaire I-26

I.5.1. Réponse optique linéaire et non linéaire d'un matériau I-26

I.5.2. La non linéarité d'ordre 2 ..... I-28

I.5.2.a. Génération de seconde harmonique I-29

I.5.2.b. L'effet pockels I-29

I.5.3. L'optique non linéaire et les vitrocéramiques I-30

I.5.3.a. B_2O_3-BaO (β-BBO) I-30

I.5.3.b. B_2O_3-BaO-TiO_2 (β-BBO- $BaTiO_3$) I-30

I.5.3.c. BaO-TiO_2-GeO_2 ($Ba_2TiGe_2O_8$) I-31

I.5.3.d. SiO_2-Nb_2O_5-Li_2O-K_2O ($LiNbO_3$) I-31

I.5.3.e. La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 ($LaBGeO_5$) **I-32**
I.5.3.f. $8Sm_2O_3$–42BaO– $50B_2O_3$ (β-BBO) **I-32**
Conclusion **I-34**
Liste des figures **I-35**
Références : **I-37**

I.1. Généralités sur les verres d'oxydes inorganiques

Dans l'introduction générale nous avons donné une définition scientifique du verre « *solide qui possède une structure non cristalline et qui présente le phénomène de transition vitreuse lorsqu'il est chauffé jusqu'à l'état liquide* » [1-4] . Le solide non cristallin à une température en dessous de la température de transition vitreuse appelée T_g, est défini comme étant l'état de « solide amorphe » et est métastable par rapport à une structure cristalline. Nous nous proposons d'approfondir cette définition du verre dans cet première section en commençant par quelques généralités qui dresserons un panorama assez large des caractéristiques essentielles du verre. Les modèles structuraux retenus aujourd'hui dans le cadre des familles de verres étudiées dans ma thèse sont décrit bien en détail dans le **chapitre III**.

Une différence évidente entre le verre et les autres matières condensées est l'existence d'un état intermédiaire de liquide surfondu entre l'état liquide fondu et l'état solide. Cette propriété du verre est différente des états solide cristallin, liquide et gazeux observés pour d'autres matériaux.

La Figure 1 montre une représentation schématique des fonctions de distribution radiale $\boldsymbol{g(R)}$ ainsi que les schémas structuraux des gaz, liquides, solides amorphes et cristallins. Les fonctions de distributions radiales décrivent la variation de densité en fonction de la distance par rapport à un atome de référence. En partant d'un atome origine choisi arbitrairement dans une structure, si la quantité $\boldsymbol{dN(R)}$ représente le nombre d'atomes situés dans une couronne sphérique centrée sur l'atome d'origine et de rayons $\boldsymbol{R}$ et $\boldsymbol{R + dR}$, la fonction de corrélation de paires $\boldsymbol{g(R)}$ est définie telle que $\boldsymbol{dN(R) = 4\pi\rho R^2 g(R) dR}$ où ρ est la densité.

Les cristaux présentent une fonction de distribution radiale $\boldsymbol{g(R)}$ caractérisée par des pics étroits situés aux différentes distances interatomiques (Figure 1d), tandis que les gaz (Figure 1a) ont une fonction de distribution radiale $\boldsymbol{g(R)}$ linéaire et constante. Les fluctuations des atomes sont infinies et la fonction de corrélation est une droite avec $\boldsymbol{g(R) = 1}$ ce qui caractérise l'absence totale de corrélation d'une molécule gazeuse à l'autre.

Pour les liquides et les verres, le graphique de $\boldsymbol{g(R)}$ présente des pics larges dans la région des distances $\boldsymbol{R}$ courte, et tend vers une valeur constante à moyenne et longue distance. Les deux premiers pics sont généralement bien définis et correspondent aux premiers voisins comme on peut le voir sur la Figure 1b. Le liquide présente donc l'ordre local du cristal en ce qui concerne les deux premières sphères de coordination c'est-à-dire que les premiers voisins d'un atome donné conservent, dans le liquide, à peu près, mais pas exactement, les positions qu'ils auraient dans le cristal. Il existe donc une corrélation entre l'atome central et les atomes des deux premières sphères de coordination ce qui est typique d'un ordre à courte distance. C'est ce type de situation que l'on rencontre dans un verre dont la structure est souvent décrite comme proche de celle d'un liquide.

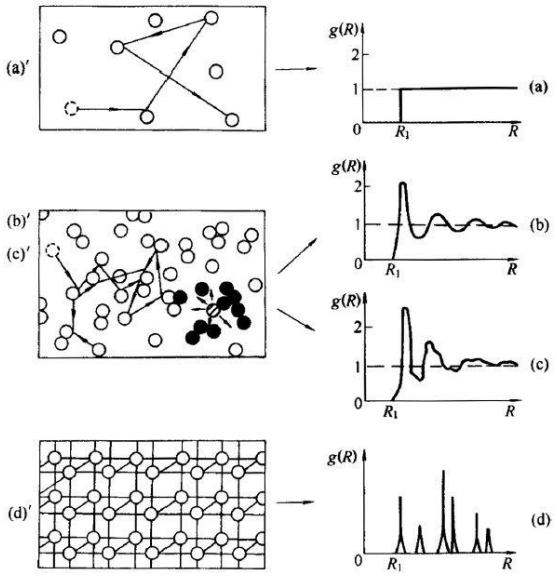


Figure 1: Représentation schématique de la structure des : (a) ' gaz; (b)' liquides, (c)' verres et (d)' cristaux et de la fonction de distribution radiale g(R) correspondant en (a) gaz ; (b) liquide ; (c) verres et (d) cristaux [5]

Une étude en diffraction des rayons X [6] permet également d'observer les différences structurales entre ces différents états de la matière condensée Figure 2. Pour les gaz, la diffusion est très intense aux petits angles et décroît continuellement avec $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$. Pour les liquides, la diffusion aux petits angles reste élevée mais est beaucoup plus faible que celle des gaz, et des pics larges sont observés. Pour les cristaux, des pics fins et intenses apparaissent pour les petits et les grands angles caractéristiques de la diffraction engendrée par l'organisation structurale. A noter que le diffractogramme caractéristique des verres ressemble davantage à celui des liquides qu'à celui des cristaux. Ces deux expériences comparatives des différents états de la matière condensée alimentent l'un des tous premiers modèles structuraux du verre énoncé par Tammann comme nous le présentons dans la suite.

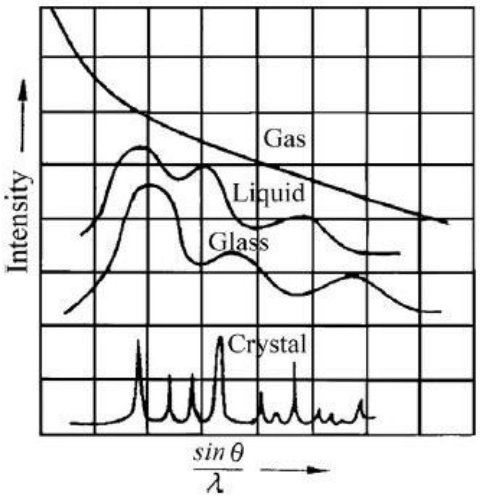


Figure 2: Distribution de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de sin(θ)/λ de divers états de la matière condensée [7].

Une autre différence essentielle entre le verre et les solides cristallins ou les liquides, est l'état thermodynamique métastable du verre. Ceci entraîne une tendance à l'évolution vers un état thermodynamique plus stable lorsqu'on lui apporte de l'énergie thermique par exemple. Cependant, le verre à la température ambiante ne peut pas atteindre l'équilibre en raison de sa viscosité très élevée qui empêche ou limite la diffusion atomique. Quand on parle de la structure des verres, on doit également prendre en compte les considérations cinétiques. Des verres préparés avec différentes vitesses de trempe ont des structures différentes [8] figure 3.

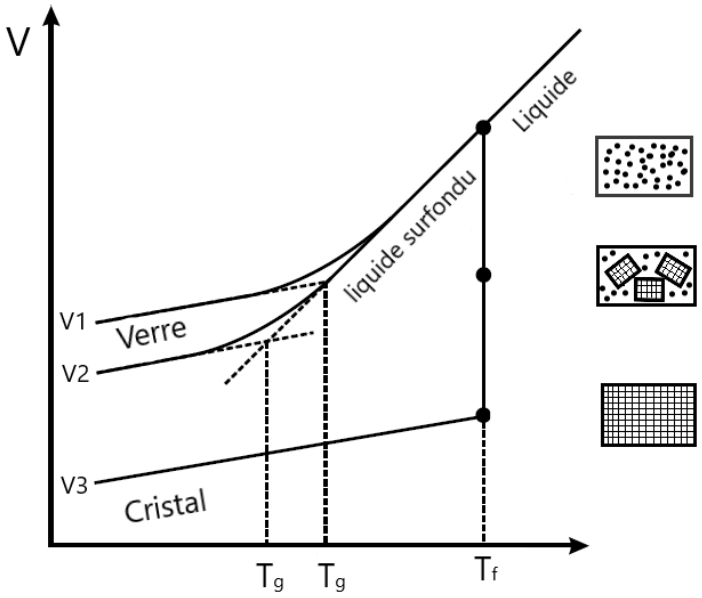


Figure 3: Effet de la température sur le volume spécifique d'un liquide solidifiant sous forme de verre ou cristal. V1 trempe rapide ; V2 trempe moins rapide que V1 ; V3 refroidissement lent dans le cas d'une cristallisation.

Ainsi, la soi-disant structure du verre devrait inclure toute la gamme des états vitreux, allant des arrangements faiblement ordonnés des liquides aux arrangements ordonnés proches de ceux des cristaux. En raison d'un large éventail d'états et du caractère métastable, il est difficile de décrire la structure du verre avec un seul modèle structural. De ce fait, plusieurs modèles structuraux ont été développés au cours du XXIème siècle et ont permis d'avoir aujourd'hui une meilleure vision de la structure de ce matériau.

Tammann fut l'un des tous premiers à avoir proposé un modèle de structure du verre au début du XXème siècle (1903). Ce modèle considère les verres comme des liquides rapidement refroidis. Dans une certaine mesure, ceci est en accord avec des interprétations ultérieures utilisant des données de diffraction des rayons X comme nous venons de le voir ci-dessus. Le modèle d'une structure figée de l'état liquide de Tammann, assez semblable à celle du liquide était très général, mais représentait un modèle préliminaire intéressant. Tammann a également été le premier à étudier des verres modèles à point de fusion bas, des verres organiques obtenus par refroidissement rapide de pipéridine fondue, salicine, phénolphtaléine, sucres, etc. Ces recherches ont abouti à des informations fondamentales sur la nucléation et la cristallisation des verres [7].

Goldschmidt, considéré comme le père fondateur de la chimie moderne des cristaux, a pu déduire de ses études des règles empiriques sur la formation du verre [7]. Tout comme dans le cas de la structure cristalline, il considéra les relations de taille ionique comme décisives dans son modèle de verre [7].

Goldschmidt postula qu'un rapport du rayon du cation (r_c) sur le rayon de l'anion (r_a) de 0,2 à 0,4 est la condition de formation du verre. Cette condition est remplie pour les oxydes simples SiO_2, B_2O_3, P_2O_5... (tableau 1)

Tableau 1: rapport des rayons rc/ra des formateurs de verres classiques

composant	Rapport des rayons (r_c/r_a)
SiO_2	r_{Si}/r_O = 0,39 Å / 1,4 Å = 0,28
B_2O_3	r_B/r_O = 0,20 Å / 1,4 Å = 0,15
P_2O_5	r_P/r_O = 0,34 Å / 1,4 Å = 0,25
GeO_2	r_{Ge}/r_O = 0,44 Å / 1,4 Å = 0,31
BeF_2	r_{Be}/r_F = 0,34 Å / 1,36 Å = 0,25

Dans les années 1930, Zachariasen a proposé une théorie du réseau aléatoire basée sur les données de Goldschmidt sur la chimie des cristaux [9, 10]. L'hypothèse du réseau aléatoire, renforcée par les expériences en diffraction des rayons X de Warren, représente une des avancées les plus importantes en ce qui concerne la compréhension de la structure des verres. Ceci s'illustre très bien avec le verre SiO_2. Dans le verre de silice pure, on retrouve les mêmes unités tétraédriques SiO_4 que l'on retrouve dans le cristal de quartz qui sont connectées de manière irrégulière pour former un réseau tridimensionnel (chapitre II). La formation d'un réseau infini désordonné à trois dimensions à partir d'unités structurales de faible nombre de coordination (par exemple 4 dans des tétraèdres $Si0_4$, ou 3 dans des triangles $B0_3$) explique de façon convaincante l'énorme augmentation de la viscosité au refroidissement du liquide. De plus, ce modèle structural du verre a permis de classer les différents éléments oxyde rencontrés dans les verres inorganiques en différentes catégories qu'on explicite dans la section ci-dessous.

I.1.1. La structure du verre

Le premier modèle structural du verre qui s'appuie sur des principes chimiques ainsi que les rôles des éléments oxyde a été proposé en 1932 par Zachariasen [9] et complété par la suite par d'autre auteurs [11]. De manière générale et de façon simplifiée, les oxydes précurseurs des verres peuvent être divisés en trois groupes :

- Les formateurs de réseau
- Les intermédiaires
- Les modificateurs de réseau

Les formateurs sont les cations des oxydes capables de former un réseau vitreux à eux seuls en créant des liaisons covalentes. La silice SiO_2, le trioxyde de bore B_2O_3 le dioxyde de germanium GeO_2, et le pentoxyde de phosphore P_2O_5 sont des exemples d'oxyde formateur de réseau. Les cations de ces différents oxydes ont quelques caractéristiques communes qui les permettent de jouer ce rôle de formateur :

- ✓ La contribution ionique limitée aux liaisons avec l'oxygène, rend les liaisons assez fortes avec une enthalpie moyenne de dissociation > 376.560 J/mol
- ✓ Faible coordination (3,4)
- ✓ Electronégativité élevée (>1,90 dans l'échelle de Pauling)[1]

A partir de la liaison forte et de la viscosité élevée de la masse fondue, la formation d'un réseau vitreux totalement polymérisé est garantie avec des vitesses de trempe modérées.

Les intermédiaires sont des cations d'oxydes ne pouvant pas former de réseau vitreux à eux seuls, mais pouvant se comporter comme des formateurs de réseaux lorsqu'ils sont combinés avec d'autres cations d'oxydes formateurs. Le plus connu de ces cations intermédiaires est l'aluminium (Al^{3+}), sous sa forme oxyde Al_2O_3 plus connu sous le nom d'alumine. Les liaisons formées par le cation Al^{3+} sont plus faible (209.200 – 292.880 J/mol) et plus ioniques que celles formées par les cations formateurs cités ci-dessus. De même l'aluminium peut se présenter avec des coordinences plus élevées (4-5-6). L'ajout d'aluminium dans certains systèmes permet d'abaisser la température de synthèse et d'élargir le domaine de vitrification.

Les modificateurs de réseaux sont des cations métalliques électropositifs (électronégativité < 1,3 sur l'échelle de Pauling). Ils forment des liaisons très ioniques et se présentent dans le verre avec des coordinances élevées (> 4). Les cations modificateurs les plus courants sont les alcalins et alcalino-terreux. On peut citer l'oxyde de sodium (Na_2O), l'oxyde de potassium (K_2O), l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de calcium(CaO), l'oxyde de baryum (BaO) … Mais également des oxydes de terre rare tels que le trioxyde de lanthane (La_2O_3). De façon générale, les propriétés physiques du verre dépendent fortement de la nature et de la quantité d'oxydes modificateurs incorporés dans le réseau.

I.1.2. Le verre et la transition vitreuse

Pour introduire les propriétés thermodynamiques du verre, il convient de considérer la méthode de synthèse généralement utilisée pour produire les verres : la fusion/trempe. Elle consiste à porter à la fusion le mélange des précurseurs oxydes puis de refroidir le liquide formé avec une vitesse suffisamment importante pour éviter les phénomènes de cristallisation. On peut ainsi faire une représentation de l'évolution du volume spécifique (dérivée première de l'énergie de Gibbs à température constante) $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ ou de l'entropie $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ au cours de ce processus de refroidissement et le comparer avec les variations observées au cours d'un processus de cristallisation Figure 3.

[1] L'échelle de Pauling est une échelle de l'électronégativité. Elle fut originellement développée par Linus Pauling en 1932. Dans cette échelle, l'élément le plus électronégatif, le fluor, a une valeur de 4 et l'élément le moins électronégatif, le francium, a une valeur de 0,7.

On observe alors deux phénomènes :

i) Soit une diminution du volume très importante est observée (courbe V3) à partir de Tf la température de fusion et c'est la cristallisation qui se produit spontanément
ii) soit le liquide montre une diminution de volume progressive « figeage progressif » [12] qui caractérise le passage par l'état de liquide surfondu sans discontinuité ce qui est la signature d'un état d'équilibre métastable.

A une certaine température T_g appelée température de transition vitreuse, qui correspond à une augmentation importante de la viscosité du liquide, la variation du volume présente un changement de pente. Le système passe d'un état d'équilibre thermodynamique métastable à un système hors équilibre. Il est alors instable thermodynamiquement et c'est ce qui caractérise l'état vitreux. Cependant, c'est un état que l'on peut qualifier de « persistant » et son évolution naturelle sera la cristallisation au bout d'un temps plus ou moins long selon le degré de stabilisation du verre. Cette « persistance » de l'état vitreux provient du fait que le temps de relaxation du verre, vers l'état thermodynamiquement stable qui est l'état cristallin, devient très important comparé au temps de l'observation. Dans cette description, la température de transition vitreuse dépendra de la vitesse de refroidissement et elle disparaîtra, tout au moins théoriquement, lors d'un refroidissement infiniment lent. Cette approche permet de considérer l'état vitreux comme un solide obtenu par figeage d'un liquide dans un état hors d'équilibre.

I.1.3. Les propriétés des verres

Le verre est un matériau isotrope à l'échelle macroscopique. Cela signifie que les propriétés physiques du verre ne dépendent pas d'une direction ou orientation préférentielle. La conductivité thermique lorsque le verre est chauffé aussi bien que la propagation des ondes sonores dans le verre s'effectue de la même façon dans n'importe quelle direction du matériau. De même les propriétés physiques du verre ne sont pas affectées par la présence de joints de grains comme ça peut être le cas dans les matériaux polycristallins tels que les métaux ou les céramiques. Les propriétés du verre dépendent très fortement de la composition et varient souvent de façon linéaire avec cette dernière dans les systèmes simples tels que les binaires par exemple. Ainsi elles peuvent être prédites dans une certaine mesure et ajustées en fonction de l'application visée. La propriété la plus importante des verres est sans doute leur transparence en ce qui concernent les verres d'oxydes inorganiques dans le spectre visible de la lumière. Du point de vue des applications modernes, les principales propriétés physiques d'intérêts des verres sont: l'indice de réfraction, les propriétés optiques non linéaires, la dureté, la température de transition vitreuse, la dilatation thermique et résistance chimique. Ces propriétés en font des matériaux de choix en optique et photonique, en matière d'emballage alimentaire ou médical et de confinement de déchets hautement dangereux (radionucléides, métaux lourds).

I.2. La cristallisation dans les verres : Approche théorique

Nous traiterons ici des céramiques polycristallines et des vitrocéramiques obtenues par cristallisation totale ou partielle du verre. La nature et la microstructure de la phase ou des phases cristallines influencent directement les propriétés spécifiques (thermique, mécanique, électrique, biologique, photonique…) du matériau. Par conséquent, la maîtrise du phénomène de cristallisation mène à l'élaboration de matériaux céramiques ou vitrocéramiques avec diverses propriétés et donc une large gamme d'applications techniques. Ce résultat est obtenu à partir du contrôle de la composition chimique initiale du verre parent et du contrôle de la nature et microstructure des phases cristallines (taille, morphologie et quantité) pendant la cristallisation. Il est donc important de comprendre les mécanismes de cristallisation dans les verres. Cette section présente les différents aspects théoriques liés à la cristallisation dans les verres et en particulier elle traite de la théorie la plus connue qui est celle de théorie classique de nucléation.

I.2.1. Théorie de la cristallisation

La cristallisation est définie comme étant un traitement thermique en deux étapes : la nucléation, qui se déroule généralement à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), suivie de la croissance cristalline à une température généralement plus élevée. Ces deux événements peuvent avoir lieu selon des intervalles de température séparés (Figure 4) ou se chevauchent partiellement (dans ce cas la température de nucléation est égale à celle de la cristallisation).

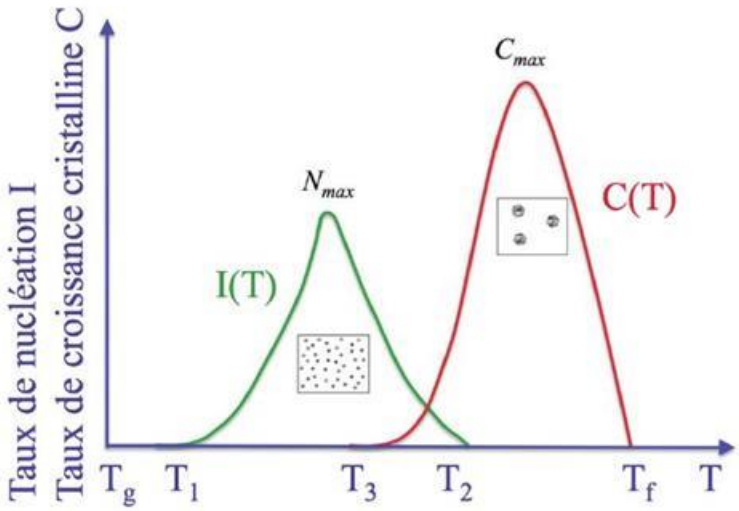


Figure 4: Cristallisation en deux étapes avec une séparation des événements de nucléation et de croissance cristalline [13]

I.2.2. La nucléation

La nucléation est une étape très importante, car elle contrôle la voie de la cristallisation globale. Différentes approches ont été proposées pour décrire le phénomène de cristallisation. La plus connue et la plus simple pour modéliser l'étape de nucléation est la théorie classique de la nucléation (TCN). Elle a d'abord été proposée par Gibbs [14] et Arrhenius en 1875, développée par Volmer, Weber et Farkas en 1927 [15] puis modifiée en 1935 par Becker et Döring [16]. Cette théorie classique de nucléation est principalement basée sur deux hypothèses :

i) Les germes sont de forme sphérique, avec un rayon r et une interface minimisant l'énergie de surface.
ii) Les grandeurs physiques associées au germe sont considérées identiques à celles du cristal macroscopique, ce qui suppose les mêmes propriétés, valeurs thermodynamiques, structure, composition et densité.

La théorie classique de nucléation montre des limitations en raison de désaccords entre ses prévisions et les données expérimentales réelles sur certains systèmes [13]. Elle représente qualitativement mais pas quantitativement les phénomènes physiques observés. Par conséquent, d'autres théories ont été proposées et discutées en détail dans d'autres publications [13, 17].

I.2.2.a. TCN : Considération thermodynamique

Au cours de la transformation de phase d'un système, on observe une variation de l'énergie libre de Gibbs qui tend à être minimale à l'équilibre thermodynamique. Lorsqu'on est au-dessus de la température de fusion (T_f pour un corps pur et $T_{liquidus}$ pour un mélange), la phase stable minimisant l'énergie libre de Gibbs correspond à la phase liquide. L'état cristallin n'est donc pas stable dans ce cas (Figure 5a). Lorsque la température diminue à $T < T_f$, la phase solide cristalline a une énergie libre inférieure à celle du liquide surfondu et est donc plus stable que la phase liquide. On définit la différence d'énergie libre volumique par $\Delta G_v = G_{cristal} - G_{liquide}$ par unité de volume.

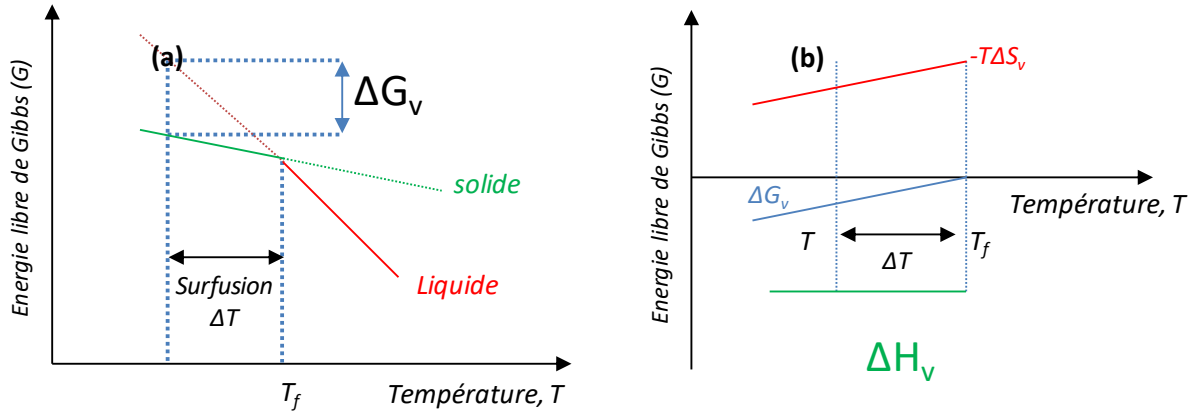


Figure 5: (a) variation de l'énergie libre en fonction de la température montrant la variation d'énergie libre associée à la cristallisation, ΔGv, et le degré de surfusion, ΔT. (b) Variation de l'énergie libre volumique (ΔGV) et de ses composantes enthalpiques (ΔHv) et entropiques (ΔSv) en fonction de la température. Figure reproduite à partir de la référence [13].

Dans un liquide surfondu, la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG_v également appelée force motrice thermodynamique, conduisant à la formation d'un cristal, est d'autant plus forte que le degré de surfusion $(\Delta T = T_f - T)$ est important. La force motrice thermodynamique conduisant à la formation d'un cristal peut également être donnée en fonction du changement d'enthalpie volumique ΔH_v[2] et de la variation d'entropie associée $(\mathbf{\Delta S_v} = S_{cristal} - S_{liquide} < \mathbf{0})$ (Figure 5b). L'expression de ΔG_v est alors donnée par :

$$(\Delta G_v) = \Delta H_v - T\Delta S_v \qquad (1)$$

[2] **ΔH_v** est l'opposé de la chaleur latente **($\Delta H_v = -L_v < 0$)**

La chaleur latente étant constante, la variation de l'énergie d'énergie libre volumique dépend alors uniquement du second terme de l'équation (1) associé au terme entropique ($-T\Delta S_v$). Ainsi, à la température de fusion, $\Delta G_v(T_f)$ est nulle car le liquide et le cristal on la même énergie libre. On peut alors déterminer l'expression de ΔG_v uniquement en fonction de la variation d'enthalpie ΔH_v et du degré de surfusion ΔT :

$$(\Delta G_v) = \Delta H_v . \frac{\Delta T}{T_f} \qquad (2)$$

Dans le cas d'une cristallisation à partir du verre, deux types de nucléation sont pris en considération. Il s'agit de la nucléation homogène et hétérogène.

I.2.2.b. TCN : La nucléation homogène et la nucléation hétérogène

Au cours de la nucléation homogène, la phase cristallisée se développe spontanément, avec la même probabilité en tout point donné du matériau, en raison de fluctuations de densité et de l'énergie cinétique en fonction de la température. La nucléation homogène correspond à la transformation d'un germe d'un état métastable (verre) à un état plus stable (cristal), favorisée par la baisse de l'énergie libre volumique du système (Figure 6a).

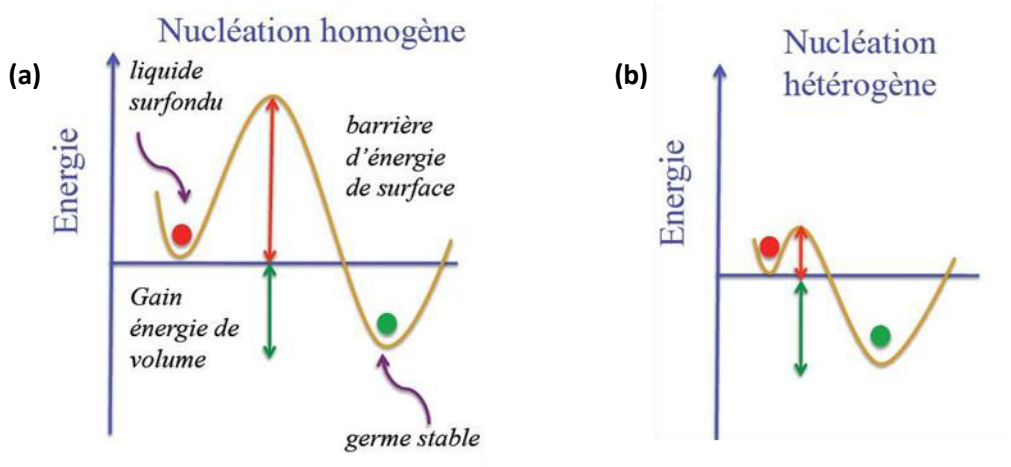


Figure 6: Schéma représentant la barrière énergétique de la nucléation homogène (a) et hétérogène (b) reproduit à partir de la référence [13]

La transformation du verre en cristal par le processus de nucléation nécessite le franchissement d'une certaine barrière énergétique donnée par l'équation suivante :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + \Delta G_E \qquad (3)$$

W est la barrière d'énergie, r est le rayon du germe, γ est la tension superficielle germe / liquide, ΔG_V est la variation d'énergie libre volumique entre le cristal et le liquide ($\Delta G_V = G_{cristal} - G_{liquide}$) et ΔG_E représente la variation d'énergie élastique (qui peut être négligée). La dérivée première de l'équation (3) donne le travail minimum W^* requis pour franchir la barrière énergétique pour un germe de rayon critique r^* (r^* correspond à la solution de l'équation $\frac{\partial W}{\partial r} = 0$)

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad \rightarrow W^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{\Delta G_v{}^2} \tag{4}$$

- Pour $r < r^*$, W est dominé par l'énergie de surface. Le germe n'est pas stable et se dissout après son apparition, permettant de diminuer l'énergie libre du système (Figure 7).
- Pour $r > r^*$ le germe, qualifié de supercritique peut croître puisqu'une augmentation de son rayon r entraîne une diminution de W et donc de l'énergie libre du système (Figure 7).

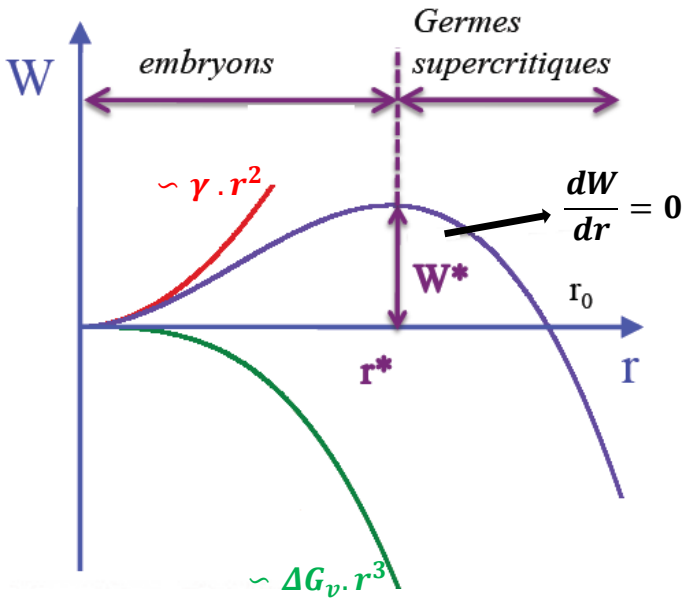


Figure 7: Variation du travail de formation d'un germe sphérique de rayon r et de ses deux composantes surfaciques et volumiques en fonction de r reproduit à partir de la ref [13].

La croissance des germes est donc propice à une diminution de l'énergie libre du système. Notons que l'énergie interfaciale γ est difficile à déterminer expérimentalement et représente une inconnue majeure dans la théorie. De grandes valeurs de γ traduisent des difficultés à former un cristal et un système plus propice à la formation d'un verre et à l'inverse, de faibles valeurs de γ favorisent la nucléation.

Quand on parle de nucléation, il convient également de mentionner le taux de nucléation (I(T)), l'état d'équilibre qui représente le nombre de germes supercritiques formés par unité de volume du verre et par unité de temps, représenté par l'équation suivante :

$$I(T) \propto \frac{h}{3\pi {d_\lambda}^3 \eta} e^{(-\frac{W^*}{k_B T})} \tag{5}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, d_λ la distance de saut et η la viscosité.

Le terme pré-exponentiel représente le facteur cinétique. Le terme exponentiel représente le facteur thermodynamique. C'est la température du système qui détermine la prédominance du terme cinétique ou thermodynamique.

D'autre part, la nucléation hétérogène (Figure 6b) est initiée par des sites de nucléation spécifiques tels que des bulles, des impuretés, des défauts de surface ou des interfaces. Elle est aussi appelée nucléation catalysée. La nucléation hétérogène est liée au fait que la force d'entraînement pour former des germes à partir des sites de nucléation précédemment cités est supérieure à celle du verre parent. Cela introduit l'angle de contact θ entre le substrat (ou catalyseur) et le liquide en surfusion. Dans ce cas, toutes les formes de tension de surface doivent être considérées (substrat-cristal, cristal-liquide et liquide-substrat). Par conséquent, le travail requis pour la formation d'un germe par nucléation hétérogène (W_{het}) par rapport au travail par nucléation homogène (W_{hom}) est donné par :

$$W_{het} = W_{hom} \times f \tag{6}$$

f est une fonction de l'angle θ et est donnée par l'expression suivante :

$$f(\theta) = \frac{(2 + cos\theta)(1 - cos\theta)^2}{4} \quad (f \leq 4) \tag{7}$$

i. Le taux de nucléation hétérogène est toujours supérieur au taux de nucléation homogène.
ii. Le même rayon r^* critique existe à la fois pour les processus de nucléation homogène et hétérogène.
iii. L'angle de contact (θ) joue un rôle majeur dans la détermination du taux de nucléation hétérogène ; pour $\theta = \pi, f = 1$ et donc on revient à la nucléation homogène. Plus la valeur de l'angle de contact est grande, plus le mécanisme de nucléation est proche de la nucléation homogène.

En raison des limites quantitatives de la théorie classique de la nucléation, des modifications [18, 19] ou même de nouvelles approches plus complexes ont été développées [20, 21]. Cependant, même les

théories récemment développées restent incomplètes, et font de la recherche d'une théorie générale complète de la nucléation un sujet toujours d'actualité.

I.2.2.c. Les agents nucléants

La nucléation hétérogène est bien plus fréquente que la nucléation homogène. Des agents de nucléation, généralement sous la forme d'éléments métalliques (Au, Ag, Pt, Pd) ou des oxydes (ZrO_2, TiO_2, P_2O_5, CeO_2, ZnO_2, etc.), peuvent être ajoutés pour produire une nucléation hétérogène en volume [22, 23]. La présence d'agents nucléants augmente le taux de nucléation et par conséquent conduit à l'obtention de matériaux avec de meilleures propriétés de cristallisation car la nucléation est mieux contrôlée.

I.2.3. La croissance cristalline

La croissance cristalline commence lorsque les germes atteignent une taille critique définie par le rayon critique r^* précédemment décrit. Cependant, lors du refroidissement du liquide surfondu, la croissance cristalline peut commencer avant même la fin de la nucléation, ou les deux processus peuvent être totalement séparés. Au cours de la cristallisation, la vitesse de croissance est régie par la diffusion des éléments de la matrice vitreuse vers l'interface des cristaux. Deux modèles peuvent être envisagés pour décrire le taux de croissance du cristal suivant que l'on est une cristallisation de surface ou de volume. Ces modèles permettent de déterminer la vitesse de croissance de cristaux à partir de la fréquence de saut qui est liée au coefficient de diffusion et à la distance de saut. Les détails concernant ces mécanismes de diffusion ne sont pas exposés dans ce manuscrit. Toutefois on peut référer aux références [17] et [13] qui ont particulièrement exposé toute la théorie de ces machinismes.

I.3. La séparation de phases dans les verres : approche théorique

Les phénomènes de démixtion ont longtemps été étudiés de manière empirique. Ce n'est qu'au début du *XX*^{ème} siècle que l'on a pu relier la chimie et la thermodynamique à l'étude de la démixtion. Les premières théories sur les mécanismes de démixtion émergèrent dans les années vingt et on peut citer entre autre, les travaux de Greg en 1927 sur l'immiscibilité des silicates fondus par approche thermodynamique [24]. En effet, L'approche thermodynamique est particulièrement bien adaptée pour décrire le processus de démixtion qui trouve son origine dans la séparation de phases des liquides. L'expression des lacunes de miscibilité (binode) et des domaines de stabilité des phases séparées (nucléation croissance, décomposition spinodale) en fonction de la température permet de définir les limites des domaines vitrifiables [13].

La démixtion dans les verres peut ainsi être décrite selon des considérations thermodynamiques et cinétiques : c'est le cas des premiers modèles proposés par Volmer [25], Borelius [26, 27] , et Canh et Hilliard [28]. Même si ces derniers modèles sont incomplets car ils reproduisent mal les processus de diffusion aux interfaces, ils rendent bien compte des processus de diffusion dans le sens (down hill) ou en sens inverse (up hill) du gradient de concentration et sont toujours d'actualité.

Les phénomènes de démixtion peuvent également être décrits selon des considérations d'ordre structurales : c'est le cas des modèles structuraux proposés par Warren et Pincus [29], Block et Levin [30] ou plus récemment Hess, Hudon et Baker [31] qui discutent ainsi des lacunes de miscibilité dans les verres silicatés et borosilicatés.

I.3.1. Approche thermodynamique

L'apparition d'hétérogénéités dans les verres est souvent associée à une séparation de phases liquide-liquide du liquide en surfusion qui va former le verre. En effet, la probabilité d'observer une démixtion dans un liquide en surfusion d'un système donné peut être estimée à partir de l'allure des liquidus dans le diagramme de phases du système correspondant. Ainsi, cette problématique est directement liée à la théorie de la thermodynamique des systèmes hétérogènes, développée par Gibbs, Van der Waals et d'autres auteurs [32]. Avant d'explorer le comportement énergétique des systèmes réguliers, à l'origine thermodynamique des phénomènes de démixtion, passons tout d'abord en revue la notion d'immiscibilité dans les solutions idéales.

I.3.1.a. Miscibilité dans les solutions idéales

La solubilité est utilisée pour décrire le comportement d'une espèce chimique appelée soluté vis à vis d'une autre espèce chimique appelé solvant. Elle indique la capacité d'une espèce chimique à se dissoudre ou non dans un solvant dans des conditions de température, de pression et de compositions chimiques données. On dit que deux liquides (A) et (B) sont miscibles, s'ils se mélangent entièrement peu importe la concentration de l'un dans l'autre. La formation de ce type de mélange est caractérisée par l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m) donnée par l'expression suivante :

$$(\Delta G_m) = G_m - G_{tot} = n_A(\bar{\mu}_A - \bar{G}_A^0) + n_B(\bar{\mu}_B - \bar{G}_B^0) \quad (8)$$

$$\text{Avec } G_{tot} = n_A \bar{G}_A^0 + n_B \bar{G}_B^0 \tag{9}$$

$$\text{Et } G_m = n_A \bar{\mu}_A + n_B \bar{\mu}_B \tag{10}$$

ΔG_m est l'enthalpie libre de mélange, n_A et n_B sont respectivement le nombre de moles des composants A et B du mélange, $\bar{\mu}_A$ et $\bar{\mu}_B$ sont les énergies libres partielles molaires des composants A et B. G_{tot} représente l'enthalpie libre totale de la solution avant mélange et G_m l'enthalpie libre après mélange.

La solution obtenue à partir d'un tel mélange est dit Idéale si les variations de volume ΔV_m et la variation d'enthalpie ΔH_m sont nulles. Ainsi, la variation d'enthalpie libre du mélange (ΔG_m) ne dépend que de la concentration des constituants dans le mélange.

$$(\Delta G_m) = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{11}$$

$$\Delta S_m = -R[X_A lnX_A + (1 - X_A)\ln(1 - X_A)] \tag{12}$$

$$\Delta G_m = -RT[X_A lnX_A + (1 - X_A)\ln(1 - X_A)] \tag{13}$$

X_A est la fraction molaire du corps A. L'enthalpie libre varie, entre les composés A et B, de manière monotone avec la composition comme indiqué sur la figure 8. Quelle que soient les proportions d'A et de B, la solution stable en tout point conduit à des valeurs d'enthalpie libre de mélange (ΔGm) plus faibles que celles des corps purs A et B.

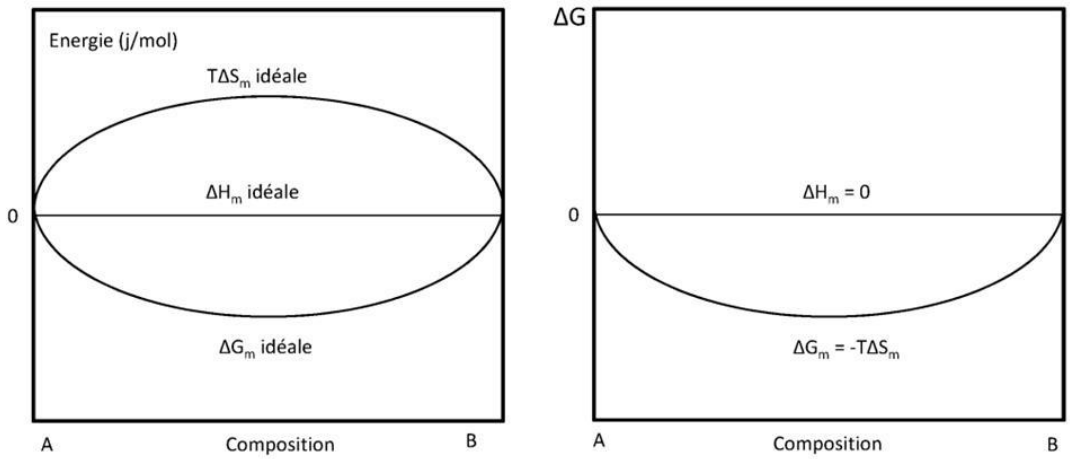


Figure 8: (a) Variation de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange au cours d'un mélange idéal de deux composés purs A et B. (b) Evolution de l'enthalpie libre de mélange d'une solution idéale [13].

I.3.1.b. Immiscibilité dans les solutions régulières

L'immiscibilité dans les verres est décrite à partir du modèle des solutions régulières par opposition au modèle des solutions idéales qui est décrit ci-dessus. Dans un mélange liquide de solutions régulières de deux composants, A et B, on peut s'attendre à ce que la compatibilité diminue avec la température. L'énergie libre d'un tel mélange peut être décrite par $(\Delta G_m) = \Delta H_m - T\Delta S_m$

où ΔG_m est l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, T la température absolue et ΔS_m l'entropie de mélange. De façon schématique, à température constante, le terme d'enthalpie de mélange ΔH_m dépendra de la relation d'A-A, B-B aux liaisons A-B. Il prend en compte les paramètres caractéristiques de l'énergie d'interaction, Λ, entre les atomes A et B et s'écrit alors sous la forme donnée par l'équation 14 :

$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B \tag{14}$$

$$\text{Avec } \Lambda = -ZN_a\left[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})\right] \tag{15}$$

X désigne les fractions molaires, Z est la coordinence des atomes dans le mélange, N_a est le nombre d'Avogadro, E_{AB} est l'énergie des hétéro-interactions entre les composants A et B, E_{AA} et E_{BB} sont les énergies d'homo-interactions des composants AA et BB.

Si $\Delta H_m < 0$ le processus de mélange des deux phases est exothermique et favorise la miscibilité des composants A et B. Les atomes d'une espèce préfèrent s'entourer de ceux de l'autre espèce et conduisent à la formation d'une solution stable sur toute l'échelle de concentrations.

Si $\Delta H_m > 0$, le processus de mélange est endothermique et s'oppose donc à la miscibilité des constituants A et B. La solution n'est pas stable et conduit à un mélange favorisant le rapprochement des atomes identiques. C'est donc le cas où $\Delta H_m > 0$ qui favorise le phénomène de démixtion.

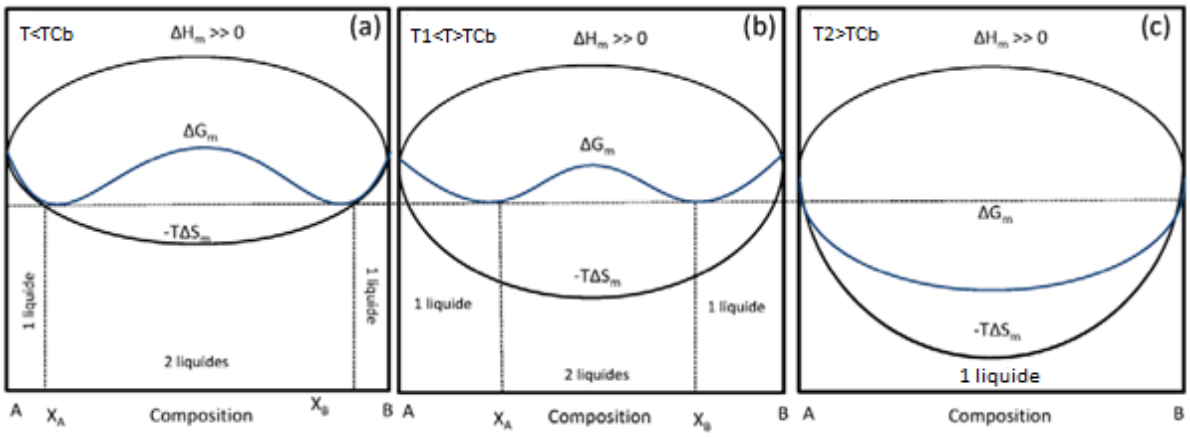


Figure 9: Variation de ΔG_m en fonction de la variation de l'entropie dépendante de la température, (a), (b) à des températures basses où l'entropie est minimum, (c) à des températures élevées dans le cas où l'entropie est maximale. T_{cb} est défini comme étant la température de consolution (température au-dessus de laquelle on obtient un liquide homogène La figure provient de [13].

D'une part ΔH_m favorise la démixtion lorsque $\Delta H_m > 0$, et d'autre part la variation d'entropie ΔS_m favorise le mélange, les phénomènes de démixtion sont donc finalement décrits par les variations de la fonction d'enthalpie libre ΔG_m donnée par l'équation 16 :

$$\Delta G_m = \Lambda X_A X_B - RT[X_A lnX_A + X_B lnX_B] \quad (16)$$

Sur la figure 9, on peut voir que la température à un rôle très déterminant sur les phénomènes de démixtion. Nous détaillons l'effet de la température dans la section suivante. Le modèle de solution régulière est bien adapté à l'étude des phénomènes d'immiscibilité dans les verres. Néanmoins, les interactions entre les constituants du mélange sont souvent plus complexes et la forme des courbes enthalpique et entropique est loin d'être aussi symétrique.

I.3.1.c. Systèmes vitreux binaire

Dans les verres, on devra considérer la variation d'énergie libre de mélange (ΔG_m) associée aux mécanismes de démixtion comme une fonction de la température, **$\Delta G_m(T)$**. La minimisation de l'enthalpie libre du système au cours de cette transformation est initiée par des variations thermiques (approche de Volmer-Becker) ou chimiques (approche de Borelius) à l'origine de la nucléation de phases au sein du liquide surfondu [33]. La Figure 10 représente une démixtion dans un diagramme de phase binaire température-composition.

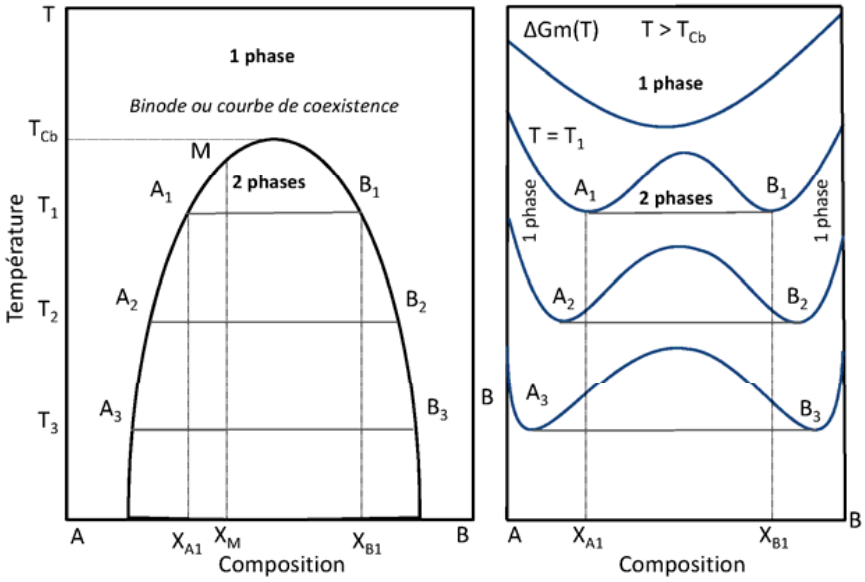


Figure 10: Schématisation d'une courbe de coexistence dans un diagramme composition-température binaire et évolution de l'enthalpie libre associée en fonction de T [13]

Cette démixtion se traduit par l'existence de deux liquides de compositions distinctes délimitées par une courbe de coexistence (binode) qui définit en fonction de la température, l'étendue de la lacune d'immiscibilité. Au-dessus d'une température critique T_{Cb}, également appelée température de consolution, la phase stable est le liquide et l'enthalpie libre du mélange $\Delta G_m(T)$ ne présente qu'un seul minimum. Ceci se traduit par un mélange homogène. La diminution de la température à une valeur inférieure à T_{Cb} conduit à une variation d'enthalpie libre qui présente dans ce cas deux minimums à l'origine de la démixtion (présence de deux phases). À une température donnée $T_1 < T_{Cb}$, les

compositions des phases à l'équilibre A_1 et B_1 issues de la séparation d'un mélange M de composition X_M, sont déterminées par les deux points de la courbe d'enthalpie libre admettant la même valeur de la dérivée (tangente). Celle-ci représente la force motrice maximale pour précipiter ces deux phases. Leurs compositions d'équilibre ainsi que leurs quantités évoluent en fonction de la température (T_2, T_3,…) jusqu'à la température de transition vitreuse. A la température T_i, la proportion relative des phases en présence (XA_i et XB_i), peut être déduite par la relation suivante dite règle des leviers inverses donnée par l'équation 17 :

$$\frac{X_M - XB_i}{XA_i - X_M} = \frac{MB_i}{MA_i} = \frac{fA_i}{fB_i} \tag{17}$$

Avec fA_i et fB_i les proportion relative d'A et B. Lorsque le mélange M a une composition proche de 100 % d'A, il se décompose en une phase contenant majoritairement A et une faible quantité de B. A l'inverse, lorsque sa composition est proche de 100 % de B, il se décompose en une phase contenant majoritairement B et une faible quantité de A.

I.3.1.d. Systèmes vitreux ternaires

Dans les systèmes ternaires, les domaines de démixtion en fonction de la température sont représentés par des volumes délimités par des surfaces (Figure 11). À une température $\mathbf{T_1}$, la décomposition d'un mélange de composition $\mathbf{X_M}$ se fait par le plan tangent (défini par le ternaire **ABC**) le long des lignes de conjugaison appelées conodes. Pour une température donnée, l'équilibre est atteint lorsque le verre se sépare en deux phases aux deux points de la conode $\mathbf{A_i}$ et $\mathbf{B_i}$.

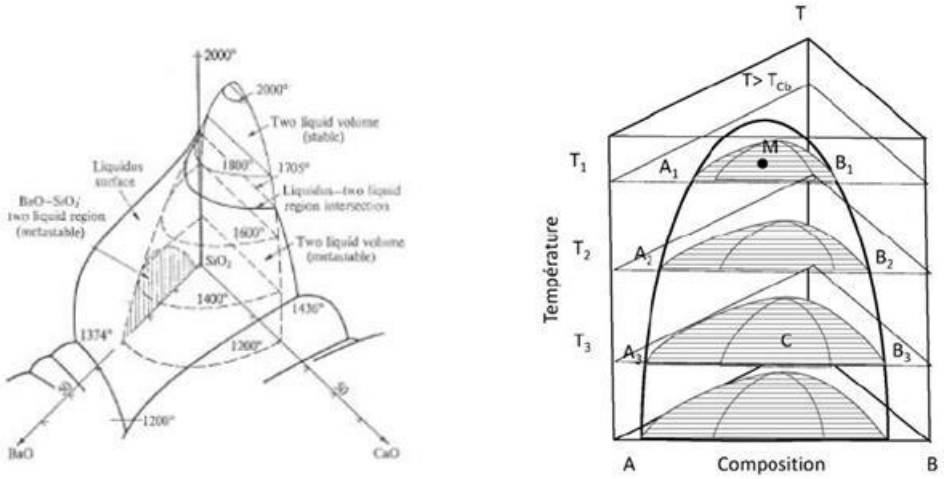


Figure 11: Représentation d'un volume d'immiscibilité en fonction de la Température dans un système ternaire [13]

Sur le diagramme température-composition, il est aisé de remarquer que lorsque la température augmente, le domaine d'immiscibilité se réduit et disparait à la température critique de séparation de phases $\mathbf{T_{Cb}}$. À l'inverse lorsque la température diminue, l'étendue du volume d'immiscibilité devient plus importante.

I.3.2. Modes de démixtion et morphologie de la séparation de phases

Les processus menant à la séparation de phases peuvent être décrits par la variation d'enthalpie libre comme nous l'avons décrit ci-dessus. Elle permet de déterminer deux régions où les mécanismes de démixtion mènent à des microstructures différentes (Figure 12).

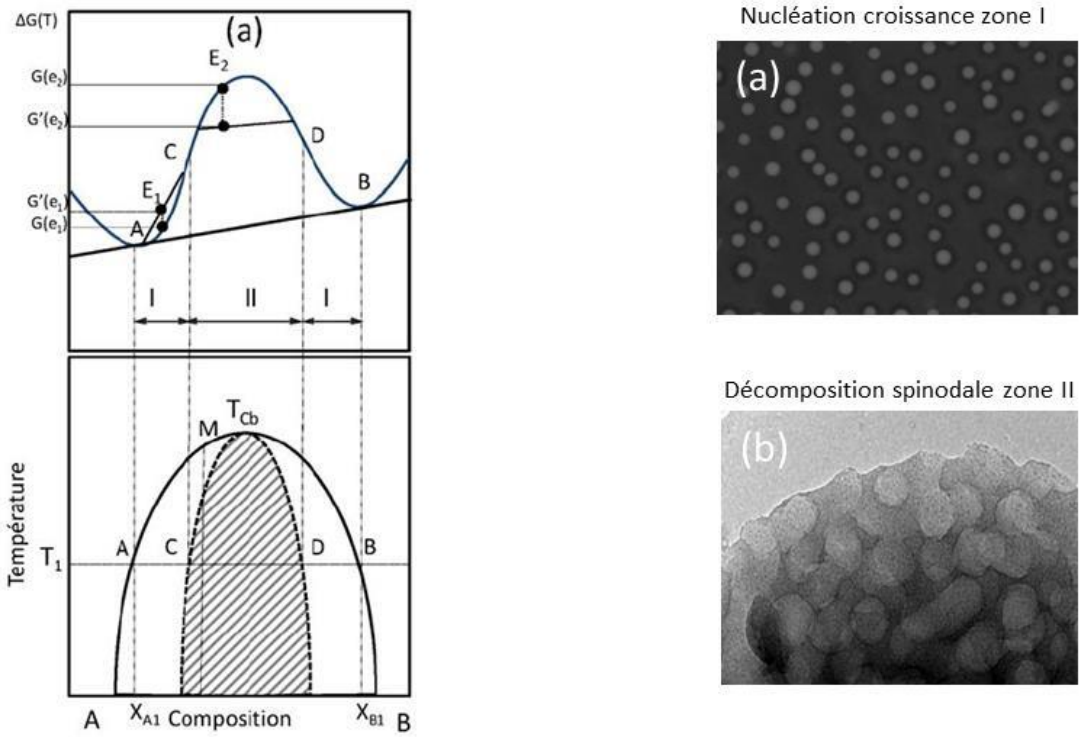


Figure 12: (a) Évolution de la fonction G(T) lors d'une variation de composition infinitésimale (ΔC_0), autour de la composition E1 dans la zone de nucléation croissance I (stable) et autour de la composition E2 dans la zone de décomposition spinodale II (instable [33]. b) Micrographie MEB de phases séparées formées par nucléation et croissance dans un verre borate de calcium contenant de l'oxyde de lanthane. c) Micrographie MET de phases formées par décomposition spinodale d'un verre aluminosilicate de lanthane.

Les point d'inflexion (C, D) sur les courbes ont été interprétés pour la première fois par Gibbs [34]. Grâce à la variation de la dérivée seconde de l'enthalpie libre du système, Gibbs définit les conditions de stabilité de la démixtion :

$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$; correspond au point d'inflexion C et D appelés points spinodaux.

$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$; correspond à la région de démixtion stable.

$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$; correspond à la région de démixtion métastable ou instable.

Une approche plus détaillée peut être faite en considérant les variations d'enthalpie libre (dérivée première de la fonction d'enthalpie libre) associées aux fluctuations locales de composition Δc_0 autour de la concentration initiale c_0. La relation entre δG et G'' issue du développement en série de Taylor, permet de déterminer le sens de variation d'enthalpie libre ainsi que les régions de stabilité des phases

séparées pour une température donnée. La dépendance de G'' au signe de δG est donnée par les expressions suivantes :

$$G'' = \frac{1}{2}\,[G(c_0 + \Delta c) + G(c_0 - \Delta c) - G(c_0)] \tag{18}$$

$$\partial G = \frac{1}{2} G''(c_0)\Delta c_0^2 \tag{19}$$

À une température constante, si on considère une fluctuation de composition autour de la composition E_1 (un micro-domaine volumique est enrichi en B et l'autre appauvri) de teneur se situant entre les points A et C (Figure 12a), dans la partie concave de la courbe d'enthalpie libre (G'' > 0), l'enthalpie libre totale est donnée par la droite qui relie les fluctuations de composition.

L'enthalpie libre au point E_1, $G(e_1)$, augmente sous l'effet d'une faible variation de composition pour atteindre $G'(e_1) > G(e_1)$. Le système est stable vis-à-vis d'une faible fluctuation de composition et il faut apporter une énergie supplémentaire pour obtenir la séparation de phases. Ceci impose une décomposition par nucléation croissance.

Si on considère maintenant le point E_2 situé entre C et D (Figure 12a), partie convexe de la courbe d'enthalpie libre (G'' < 0), sous l'effet d'une faible variation de composition, l'enthalpie libre du système diminue ($G'(e_2) < G(e_2)$). Le système évolue alors spontanément vers son état d'équilibre, la séparation de phases se produisant par un mécanisme dit de décomposition spinodale très différent du mécanisme de nucléation croissance précédent.

Les points C et D sont les points spinodaux. Ils correspondent aux points d'inflexion pour lesquels la dérivée seconde de l'enthalpie libre s'annule (G'' = 0). Dans l'espace température-composition, la pression étant considérée comme constante, le lieu géométrique de ces points défini une courbe appelée spinode. Cette courbe, nécessairement intérieure à la courbe de coexistence stable (binode ou courbe de *solvus*), lui est tangente au point critique (T_{Cb}). Elle partage ainsi le champ de démixtion entre la région (I) où les processus s'initient par nucléation croissance et la région (II) où la séparation de phases s'opère par décomposition spinodale (Figure 12a).

La température critique de séparation de phases, T_{Cb}, correspond à la limite au-delà de laquelle la différence entre les deux régions ne peut plus être faite. Dans ce cas, les deux points d'inflexion C et D se confondent et l'enthalpie libre du mélange présente un seul extremum pour lequel $\frac{\partial^3 G}{\partial c^3}$ = 0 (à pression et température constante).

La connaissance de la fonction d'enthalpie libre de mélange donnée par l'équation (20) permet de calculer la température critique de séparation de phases T_{cs}, grâce à l'annulation des dérivées premières et secondes (équation (22), (23), (24)).

$$\Delta G_m = \Lambda X_A X_B - RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] \quad (20)$$

$$\text{Avec } \Lambda = -ZN_A(E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})) \quad (21)$$

$$\frac{\partial G}{\partial X_A} = \Lambda(1 - 2X_A) - RT[\ln X_A - \ln(1 - X_A)] = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A^2} = -2\Lambda - RT\left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{1 - X_A}\right] = 0 \quad (23)$$

$$T_{cb} = \frac{2\Lambda}{R} * X_A(1 - X_A) \quad (24)$$

Dans le cas des solutions régulières, la température critique de séparation de phases peut être écrite de façon plus simple car la symétrie du champ de démixtion impose X_A=0.5 pour la composition critique. Il vient alors :

$$T_{cb} = \frac{\Lambda}{2R} \quad (25)$$

Malgré toutes ces études, le processus de démixtion dans les verres reste encore mal connu car les moyens expérimentaux ne permettent pas toujours de valider ces modèles théoriques. Toutefois, avec le développement des nouvelles méthodologies sur la caractérisation structurale en RMN haute résolution et microstructurale en HRTEM, ainsi que le développement des techniques in situ (MEBE, µ-tomographie X…) de nouvelles perspectives sont offertes sur la compréhension de ces processus de démixtion.

I.4. Généralités sur les vitrocéramiques

Découvertes accidentellement dans les années 1950 par Donald Stookey de la société Corning®, les vitrocéramiques ont très vite enthousiasmé les scientifiques et ont donné lieu à de nombreux travaux portant sur la compréhension des mécanismes de cristallisation dans les verres. Un des résultats très intéressant de ces investigations est la Théorie Classique de la Nucléation (TNC) que nous avons décrite dans la section I.2.2. Les propriétés des vitrocéramiques étant liées intrinsèquement à la microstructure des cristaux (nature, taille, morphologie, quantité…), la compréhension de ces phénomènes de nucléation et de croissance est une étape importante dans la conception et le développement des vitrocéramiques. Nous allons voir qu'en jouant sur la composition du verre initial, mais aussi sur la nature et la microstructure des phases cristallines, il est possible d'induire diverses propriétés (optiques, (thermo)mécaniques, bioactivité...) permettant d'accéder à un large panel d'applications techniques des vitrocéramiques.

I.4.1. Quelques propriétés remarquables

Les vitrocéramiques sont aujourd'hui des matériaux produits par de grandes compagnies (Corning, Saint-Gobain, Schott, Nippon, Ivoclar...). Le principal intérêt des vitrocéramiques réside dans l'association des avantages du verre (procédés d'élaboration et de formage de type verrier, absence de porosité, transparence) avec ceux des céramiques (propriétés physiques des matériaux cristallisés éventuellement plus intéressantes que celles du verre).

- ✓ **Propriétés thermiques :**

Les vitrocéramiques basées sur le système LAS (aluminosilicates de lithium) dont la phase majoritaire est le β-quartz présentent une excellente résistance aux chocs thermiques du fait de leur coefficient de dilatation nul ou très proche de zéro [27, 35]. Cette propriété ainsi que leur transparence en font le matériau idéal pour les plaques de cuisson, les vitres pare-feu et les miroirs de télescope [36].

- ✓ **Propriétés-électriques :**

Certaines vitrocéramiques isolantes électriquement comme les vitrocéramiques de disilicate de lithium (Corning) sont utilisées dans les disques durs [17, 37]. D'autres vitrocéramiques dans le système $LiTi_2(PO_4)_3$ sont conductrices et peuvent être utilisées comme électrolytes solides dans les batteries au lithium [37].

- ✓ **Résistance mécanique et biocompatibilité**

Les verres sont des matériaux fragiles alors que les vitrocéramiques ont de meilleures propriétés mécaniques dues aux cristaux qu'elles contiennent. Comme exemple, citons les vitrocéramiques constituées de la phase cristalline $Ca_5(PO_4)_3F$ élaborées à partir des verres de SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-CaO-CaF_2 et qui sont utilisées comme prothèses osseuses et pour les reconstructions dentaires : biocompatibilité et bonnes propriétés mécaniques [38, 39].

- ✓ **Propriétés luminescentes**

Les vitrocéramiques de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) émettent dans le jaune lorsqu'elles sont dopées par les ions Ce^{3+} et irradiées par une lumière bleue. Cette propriété de luminescence en fait de bons candidats

pour les diodes électroluminescentes blanches [40]. Un autre type de vitrocéramiques luminescentes est constitué par les vitrocéramiques de mullite dopées aux ions chrome, utilisées comme concentrateur solaire [17].

I.4.2. Les vitrocéramiques transparentes

La transparence est l'une des propriétés les plus rechercher dans les vitrocéramiques. Néanmoins celle-ci n'est pas facile à obtenir. Avant de montrer quelques exemples de vitrocéramique transparentes et leur application passons d'abord en revue les conditions permettant à ces matériaux d'être transparent.

I.4.2.a. Conditions de transparence

Au cours du processus de cristallisation, la transparence de la vitrocéramique obtenue peut être totalement ou partiellement conservée voire totalement perdue. Il existe différents facteurs qui peuvent atténuer l'intensité lumineuse lorsqu'un faisceau de lumière traverse le matériau : la diffusion, l'absorption et la réflexion (Figure 13).

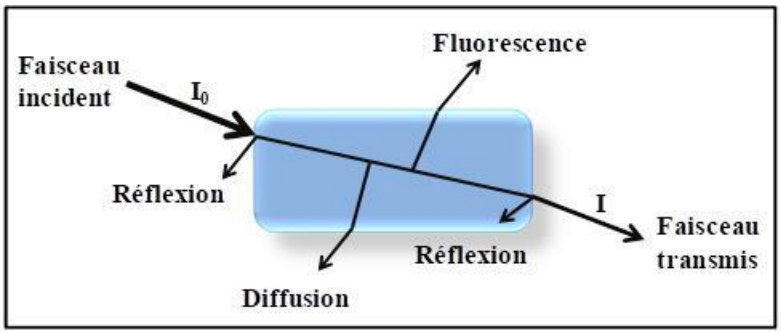


Figure 13: interactions lumière matériaux (vitrocéramique)

L'intensité transmise lors de la traversée de l'échantillon par un faisceau lumineux peut-être décrite par l'équation (26):

$$I = I_0\,(1-R)^2 e^{[-(\beta+S)x]} \tag{26}$$

Où I_0 représente l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, β le coefficient d'absorption linéaire, S est le coefficient de diffusion, x la longueur de chemin optique, $R = \left(\frac{(n-1)}{(n+1)}\right)^2$ désigne la réflexion avec n l'indice de réfraction du matériau. La diffusion et l'absorption limitent ainsi la transparence.

Deux modèles basés sur la taille des cristaux existent dans la littérature pour expliquer la diffusion élastique dans les vitrocéramiques :

1. Le model de la diffusion de Rayleigh [41] est appliqué aux vitrocéramiques ayant des cristaux de taille au moins dix fois inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente,
2. Le model de la diffusion de Mie appliqué aux vitrocéramiques avec des cristaux de taille plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Cependant, dans le cas des vitrocéramiques transparentes, des cristallites de dimension nanométrique sont plus fréquentes et donc le modèle de Rayleigh-Gans est généralement considéré. L'intensité diffusée à partir du model de Rayleigh est donnée par l'équation (27):

$$I = \frac{(1 + cos^2\theta)}{L^2} \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1}\right]^2 I_0 \qquad (27)$$

Où I représente l'intensité de la lumière diffusée, I_0 l'intensité de la lumière incidente, θ l'angle de diffusion, r le rayon de la particule, L la distance entre deux centres de diffusion et M le rapport de l'indice de réfraction des cristallites sur celui de la matrice vitreuse environnante.

L'équation (27) impose qu'au moins une des deux conditions suivantes soit remplie pour obtenir la transparence car mène à une intensité de diffusion négligeable:

i. $M \approx 1$, Les indices de réfraction des cristaux et de la matrice vitreuse doivent être sensiblement égaux. $n_c \approx n_m$
ii. $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$, La taille des cristallites doit être beaucoup plus petite que la longueur d'onde rayon incident.

La condition $M \approx 1$, dépend fortement de la composition et du système du verre parent et est difficilement maitrisable. Toutefois quelques systèmes permettent d'obtenir cette faible différence d'indice entre la matrice vitreuse et les cristallites. On cherche donc à obtenir la transparence dans la majeur partie des système à partir de la conditions ii $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$,sur la taille des cristallite. Il donc être capable de prévoir la taille limite des cristallites permettant de conserver la transparence du verre parent. Pour ce faire, on peut modéliser la turbidité (équation 28) à partir du modèle de Rayleigh-Gans qui prévaut lorsque dans le cas de centre de diffusion fortement éloignés les uns des autres.

$$\sigma \approx NV.k^4.r^3(n.\Delta n)^2 \qquad (28)$$

N est la densité de particules, V représente le volume de particules $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, n est l'indice de réfraction du verre et Δn représente la différence d'indice entre le cristal et la matrice vitreuse. D'après ce modèle, pour qu'une vitrocéramique soit transparente dans le domaine visible, la taille des cristaux doit être inférieure à 15 nm avec une différence d'indice de réfraction acceptée entre phases cristalline et vitreuse de 0,1 [42]. Toutefois dans la pratique, la turbidité observée est souvent inférieure à celle prédite par le modèle. Ceci semble être lié à de fortes corrélations spatiale entre les centres de diffusion qui seraient responsables d'interférence que le modèle ne prend pas en compte [43]. Différents modèles quasi-continuum ont alors été proposés et on peut citer entre autre le modèle d'Hoper ou σ est donnée par l'expression 29 :

$$\sigma \approx \left[\left(\frac{2}{3} * 10^{-3}\right).k^4.r\theta^3\right](n.\Delta n)^2 \; avec \; \theta = a + \frac{L}{2} \quad (29)$$

L représente la distance inter-particule. Ce modèle propose qu'une taille des cristallites de 30 nm et une différence d'indices de réfraction de 0,3 peuvent être acceptées pour l'obtention d'une vitrocéramique transparente [43, 44].

I.4.2.b. Vitrocéramique transparente : Approche par démixtion

I.4.2.b.a. GeO_2-ZnO-Ga_2O_3 ($ZnGa_2O_4$)

Des matériaux vitrocéramiques à base de gallogermanates-nanostructurés présentant une transparence élevée dans les régions visibles et infrarouges ont été synthétisés récemment dans le système GeO_2-ZnO-Ga_2O_3 par Chenu et al. [45] par fusion-trempe classique. Ces matériaux peuvent être élaborés sur une large gamme de compositions d'oxydes et présentent une séparation de phases à l'échelle nanométrique, sous la forme de gouttelettes bien séparées de la matrice germanate (Figure 1). La taille des nodules peut être contrôlée en fonction de la composition. Un seul traitement thermique permet alors la cristallisation sélective de la seule phase vitreuse correspondant aux gouttelettes. La croissance cristalline est limitée par la taille de la première séparation de phases. Les matériaux vitrocéramiques résultant présentent des nanostructures et des transparences similaires à celles des verres de départ. La grande variété de compositions accessibles combinées avec le contrôle précis de la nanostructure offrent une excellente occasion de concevoir de nouveaux matériaux vitrocéramiques nanostructurés très transparents avec un large éventail de propriétés optiques accordables [45].

I.4.2.b.b. SiO_2-Na_2O-ZnO-Ga_2O_3 ($ZnGa_2O_4$)

Des matériaux vitrocéramiques hautement transparents contenant la phase cristalline spinelle $ZnGa_2O_4$ ont également été élaborés à partir du système SiO_2-Na_2O-ZnO-Ga_2O_3 par un simple traitement thermique d'un verre parent de composition $55SiO_2$-$5Na_2O$-17ZnO-$23Ga_2O_3$, qui présente une séparation de phases spinodale nanométrique [3]. Pour décrire le processus de cristallisation et la haute transparence observée, Chenu et al. ont étudié les nanostructures des verres et vitrocéramiques par HRTEM couplée avec la DRX in situ et des mesures optiques. Comme il a été décrit plus haut, la haute transparence de ces vitrocéramiques s'explique par la taille des cristallites de $ZnGa_2O_4$ (comprises entre 15 et 45 nm) Figure 14. En effet, selon la théorie de Rayleigh-Gans-Debye, une taille suffisamment petite de cristaux conduit à la minimisation de la diffusion de la lumière (une taille maximale de 70 nm est généralement nécessaire pour une bonne transparence dans le domaine visible). Une parfaite maîtrise de la taille des cristallites est donc nécessaire pour assurer une bonne transparence.

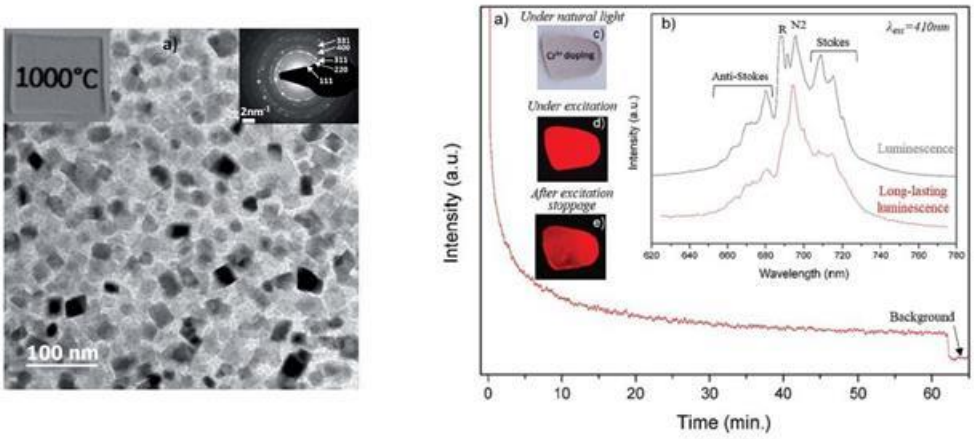


Figure 14: (a) Image MET en champ clair du matériau vitrocéramique $55SiO_2$-$5Na_2O$-$17ZnO$-$23Ga_2O_3$ obtenu après une cristallisation à 1000° C sur une durée de 10 mn (b) Intensité d'émission en luminescence à 696 nm en fonction du temps pour la vitrocéramique $55SiO_2$-$5Na_2O$-$17ZnO$-$23Ga_2O_3$ dopée au Cr^{3+}.

Ces vitrocéramiques ont été dopées au Cr^{3+} et ont également montré une excellente propriété de luminescence sur un temps très long, sous une excitation laser de longueur d'onde λ=410 nm. L'émission se fait à la longueur d'onde λ = 696 nm (couleur rouge) (Figure 14d).

Les deux systèmes présentés ci-dessus sont des exemples convaincants de contrôle de la microstructure de la démixtion pour l'obtention des vitrocéramiques et ouvrent un vaste champ d'investigation pour aller vers de nouveaux systèmes précipitant des phases à propriétés optiques d'intérêt. Quelques exemples de phases avec des propriétés optiques non linéaires intéressantes sont présentés à la section I.5.3.

I.5. L'optique non linéaire

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cette réponse linéaire n'est plus vérifiée pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers. Les propriétés optiques peuvent donc varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente. Il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL).

Afin de répondre à une demande toujours croissante dans le domaine des radio-télécommunications, ou du transport ultra – rapide d'informations, de nombreuses recherches ont porté sur le développement de systèmes « tout optique » ou électro-optiques pour la détection, le stockage et le transfert de l'information. Les dispositifs électroniques actuels souffrent de leur temps de réponse « long » (10^{-9} à 10^{-10} s) par rapport à d'autres dispositifs mettant en jeu des phénomènes d'optique non linéaire dont les temps de réponse se mesurent en picosecondes (10^{-12} s) voire en femtosecondes (10^{-15} s). Les processus non linéaires peuvent apporter la possibilité de combiner deux ondes du rayonnement incident pour donner un doublage de fréquence qui est effectivement à la base de nombreuses applications.

Les premiers effets optiques non linéaires ont été observés en 1961 (lié à l'avènement du laser dans les années 60) dans un cristal de quartz par Franken et al.. Ils ont réalisé une expérience de génération de seconde harmonique dans ce cristal soumis à une onde lumineuse de λ= 694,3 nm. Par la suite de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires dans les matériaux.

Dans cette section, nous rappelons les principes de l'optique non linéaire et en particulier nous nous intéresserons à la Génération de Seconde Harmonique (GSH), qui permet d'induire les propriétés de doublement de fréquence. Puis nous ferons le lien direct avec les matériaux composites vitrocéramiques et présenterons les différentes techniques pour induire du signal de GSH dans les vitrocéramiques.

I.5.1. Réponse optique linéaire et non linéaire d'un matériau

Les équations de Maxwell qui relient entre eux les champs électrique et magnétique décrivent la propagation de la lumière ou des ondes électromagnétiques. Au cours de l'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau, seules l'action du champ électrique est considérée. Celle du champ magnétique est négligeable voire nulle pour des matériaux optiques. Lorsque le champ électrique $\vec{E}(\omega)$associé à l'onde se propage dans le matériau, il se produit des interactions avec les atomes du matériau et en particulier avec les électrons de valence faiblement liés.

Si l'intensité de l'onde est faible, il se produit un déplacement des électrons par rapport à leur position d'équilibre. Ceci conduit à l'apparition d'un moment dipolaire microscopique $\vec{\mu}^{(1)}$ qui entre en oscillation forcée à la même fréquence que le champ électrique local $\vec{F}(\omega)$:

$$\vec{\mu}^{(1)} = \alpha\vec{F}(\omega) \qquad (30)$$

Avec α la polarisabilité moléculaire du premier ordre.

Ainsi, le moment dipolaire résultant pour une molécule est la somme du moment dipolaire permanent $\vec{\mu}^{(0)}$ et du moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = \vec{\mu}^{(0)} + \vec{\mu}^{(1)} \tag{31}$$

Dans ce cas, la polarisation induite à l'échelle macroscopique est la somme de tous les moments dipolaires microscopiques induits et est ainsi proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{P}^{induite} = \sum \vec{\mu}_i \tag{32}$$

$$\vec{P}^{induite} = \sum \alpha_i \vec{F}(\omega) \tag{33}$$

$$\vec{P}^{induite} = \sum \alpha_i f_\omega \vec{E}(\omega) \tag{34}$$

$$\vec{P}^{induite} = \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) \tag{35}$$

$\vec{\mu}_i$: Moment dipolaire microscopique induit

$\chi^{(1)}$: Susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1 (grandeur complexe, sans unité)

f_ω : Facteur de correction de champ local supposé identique en tout point du matériau

La polarisation macroscopique $\vec{P}$ résultante pour ce milieu est également donnée par la somme de la polarisation permanente $\vec{P}^{(0)}$ et de la polarisation induite $\vec{P}^{induite}$.

Si l'intensité des ondes devient plus intense, en particulier si l'intensité du champ électrique est proche de celle qui assure la cohésion entre les noyaux des atomes et leurs électrons (10^6 V.m^{-1}), la vibration des électrons autour de leur position d'équilibre devient anharmonique. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la non linéarité optique. Dans ce cas, au niveau microscopique, le moment dipolaire résultant est donnée par un développement en série en fonction du champ électrique local.

$$\vec{p} = \vec{\mu}^{(0)} + \vec{\mu}^{(1)} + \vec{\mu}^{(nl)} \tag{36}$$

$$\vec{p} = \vec{\mu}_0 + \varepsilon_0 \alpha \vec{F}(\omega) + \varepsilon_0 \left[\frac{1}{2} \beta \vec{F}(\omega)\vec{F}(\omega) + \frac{1}{6} \gamma \vec{F}(\omega)\vec{F}(\omega)\vec{F}(\omega) + \cdots \right] \tag{37}$$

$\vec{\mu}^{(0)}$: Moment dipolaire permanent de la molécule,

$\vec{\mu}^{(1)}$: Moment dipolaire linéaire induit,

$\vec{\mu}^{(nl)}$: Moment dipolaire non linéaire induit,

$\vec{F}(\omega)$: Champ local,

α : Polarisabilité moléculaire de premier ordre,

β et γ désignent les hyperpolarisabilités d'ordre deux et trois respectivement [46]

La polarisation macroscopique résultante est la somme des polarisations permanentes et de toutes les polarisations induites localement. Son expression peut donc être développée en fonction des puissances croissantes du champ appliqué $\vec{E}$ [47].

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi^{(3)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \cdots) \quad (38)$$

$$\vec{P} = (\vec{P}^{l} + \vec{P}^{nl}) \quad (39)$$

Avec $\vec{P}^{nl} = f\sum \vec{\mu}_i^{\,nl}$ pourquoi le facteur f?

$\vec{P}^{l}$: Polarisation linéaire,

$\vec{P}^{nl}$: Polarisation non linéaire,

$\chi^{(n)}$: Susceptibilités diélectriques d'ordre n éventuellement complexes (tenseur de rang n+1).

La susceptibilité d'ordre deux, $\chi^{(2)}$ et celle d'ordre trois $\chi^{(3)}$ décrivent respectivement la non linéarité quadratique et cubique.

Cette équation 38 est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'ondes impliquées sont loin de toute résonance, se situant donc loin d'une bande intrinsèque du matériau. Par ce phénomène d'optique non linéaire, le milieu peut alors réémettre des ondes de manière cohérente et de façon quasi-instantanée à des fréquences multiples de la fréquence incidente ω / 2π.

I.5.2. La non linéarité d'ordre 2

La susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}(-\omega 3;\omega 1,\omega 2)$ est un tenseur de rang 3 dans le cas d'un mélange de fréquence. Le terme $\omega 3 = \omega 1 \pm \omega 2$ est la fréquence résultant du mélange de fréquences (somme ou différence des fréquences des ondes incidentes $\omega 1$ et $\omega 2$). La polarisation non linéaire du deuxième ordre s'écrit de manière simplifiée selon l'équation suivante :

$$P_i(\omega 3) = \varepsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega 3;\omega 1,\omega 2)E_j(\omega 1)E_k(\omega 2) \quad (40)$$

Cette équation ne tient pas compte des dégénérescences dans l'espace des fréquences (les indices *ijk* sont relatifs aux projections des états de polarisation dans le repère xyz choisi). Ainsi, un matériau a la

capacité de répondre à une fréquence $\omega 3$ différente de celles associées aux ondes excitatrices $\omega 1$ et $\omega 2$, en respectant cependant les deux règles fondamentales : la conservation de l'énergie ($E = h\omega/2\pi$) et la conservation de l'impulsion $\vec{p} = h\vec{k}/2\pi$ où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde.

I.5.2.a. Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique permet le doublage de la fréquence d'une onde se propageant dans le milieu non-linéaire considéré. Les deux ondes fondamentales possèdent alors la même fréquence $\omega = \omega 1 = \omega 2$ et s'ajoutent pour produire un rayonnement cohérent à 2ω. La première observation de génération de seconde harmonique a été réalisée par Franken et ses collaborateurs, peu de temps après l'invention du Laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis [48]. Le rendement de conversion du faisceau incident (694,3nm) en un rayonnement de second harmonique (~347,1 nm) était alors très faible soit de l'ordre de 10^{-8} [48].

I.5.2.b. L'effet pockels

Il correspond à un effet électro-optique. Il s'agit de combiner un champ électrique statique ou modulé avec un champ électrique associé à une onde lumineuse. Ainsi, on obtient une réponse du matériau qui se traduit par une modification d'indice de réfraction et donc une biréfringence proportionnelle au champ électrique. Cet effet permet dans les télécommunications de moduler l'amplitude du signal. Un matériau présentant un fort indice non-linéaire de second ordre est par conséquent susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif en tant que modulateur ou commutateur optique [49].

I.5.3. L'optique non linéaire et les vitrocéramiques

I.5.3.a. B_2O_3-BaO (β-BBO)

Les premières vitrocéramiques transparentes avec des propriétés optiques non linéaires ont vu le jour dans les années 90 grâce à Kao et al. [50]. Ces vitrocéramiques étaient élaborées à partir de la matrice vitreuse B_2O_3-BaO. La phase non centro-symétrique β-BBO est considérée comme un excellent matériau pour l'optique non linéaire sous forme de monocristal. Cependant, le système B_2O_3-BaO peut également former un verre avec une masse volumique d'environ 3,9 g / cm^3, une transition vitreuse d'environ 525°C, un début de cristallisation vers 560°C, une cristallisation maximale à 585°C et un indice de réfraction de 1,59. La vitrocéramique élaborée contient des cristallites sphériques submicroniques de β-BaB_2O_4 d'après la diffraction des rayons X et la microscopie électronique (Figure 15). Ces vitrocéramiques présentent un seuil de coupure UV à 220 nm, un indice de réfraction de 1,61 et un rendement à la génération de seconde harmonique de l'ordre de 0,01-0,12 pmV^{-1} pour la valeur de $\chi^{(2)}$. Cette réponse à la GSH faible ainsi que la faible durabilité chimique de ces verres, ont fait évoluer les études vers d'autres systèmes.

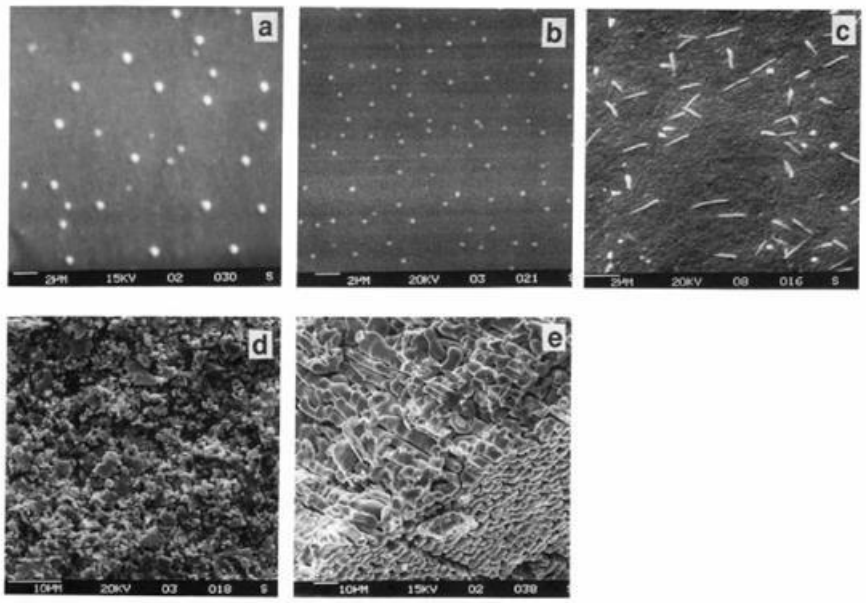


Figure 15: Images MEB des vitrocéramiques du système B2O3-BaO cristallisées en surface, obtenues avec différents traitements thermiques : (a) 550 ° C pendant 30 h; (b) 575 ° C pendant 5h (c) 600 ° C pendant 10 h, (d) 800 ° C pendant 1 h et (e) 900 ° C pendant 1 h [50].

I.5.3.b. B_2O_3-BaO-TiO_2 (β-BBO- $BaTiO_3$)

La matrice vitreuse B_2O_3-BaO-TiO_2 étudiée la même année (1994) par Ding et al. a permis d'améliorer les performances lors de la précipitation de β-BBO et augmenter le signal de la seconde harmonique à 1pmV^{-1} [33], attribué à l'orientation préférentielle des cristaux. La cristallisation était toujours surfacique dans ces vitrocéramiques élaborées à partir du verre de composition 40BaO-15TiO_2-45B_2O_3. La nucléation a été initiée par un traitement par ultrasons dans une solution aqueuse contenant des particules de β-BBO, ceci a conduit au dépôt d'une couche mince et dense de β-BBO à la surface du verre (Figure 16). Le traitement ultrasonique a permis d'augmenter ainsi le taux de cristallisation et la réponse à la non linéarité d'ordre 2 qui s'élève dans ces vitrocéramiques à $\chi^{(2)}$ = 1 pmV^{-1} et l'ajout de TiO_2 dans le système BaO-B_2O_3 améliore la durabilité chimique des verres.

D'autres équipes ont également étudié la cristallisation de la phase β-BBO dans les matrices B_2O_3-BaO, B_2O_3-TiO_2-BaO [51-54], ainsi que dans d'autres matrices telles que B_2O_3-TeO_2-BaO [55] et B_2O_3-SiO_2-BaO [56]. Le système B_2O_3-TiO_2-BaO a également permis de précipiter la phase $BaTiO_3$. Narazaki et al. ont obtenu dans cette vitrocéramique une réponse à la seconde harmonique de l'ordre de $\chi^{(2)}$ = 3,65 pmV^{-1} pour une couche cristallisée de 3.64 µm [57]. On peut ainsi observer une augmentation progressive de l'efficacité de la réponse non linéaire du second ordre.

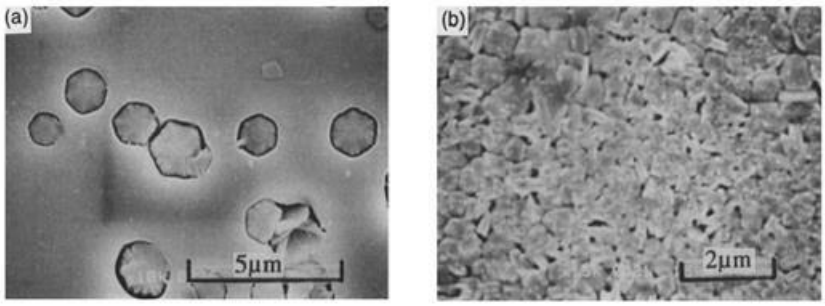


Figure 16: images MEB de la surface des échantillons traités thermiquement à 620°C pendant 1h : (a) sans modification de surface, (b) surface exposée aux vibrations ultrasoniques dans une solution aqueuse de β-BBO avant le traitement thermique [58]

I.5.3.c. BaO-TiO_2-GeO_2 ($Ba_2TiGe_2O_8$)

L'équipe de Takahashi a étudié le système BaO – TiO_2 – GeO_2 dans les années 2000 [59-61] et plus particulièrement la composition de 30BaO-15TiO_2-55GeO_2. Dans cette composition, une vitrocéramique présentant une cristallisation de surface de la phase $Ba_2TiGe_2O_8$ de type Fresnoite appartenant au groupe d'espace P4bm sur une épaisseur de 9 microns a été obtenue. Cette vitrocéramique est particulièrement intéressante car elle présente une réponse de non linéarité de second ordre très élevée de l'ordre de $\chi^{(2)}$ = 22 pmV^{-1}. Les vitrocéramiques transparentes contenant la phase cristalline $Ba_2TiGe_2O_8$ avec des grains orientés à la surface ont été élaborées au moyen de traitements thermiques (690 à 750 °C, 3 h). L'intensité de SH des vitrocéramiques transparentes avec des couches cristallines de l'ordre de 10 µm d'épaisseur en « bulk » est comparable à celle d'une coupe de mono cristal α-quartz d'une épaisseur de 0,6 mm et l'intensité de la seconde harmonique de cristaux $Ba_2TiGe_2O_8$ (à l'état de poudre) préparés par réaction à l'état solide est d'environ 130 fois plus grande que celle de la phase α-quartz [60]. Ceci montre que la phase $Ba_2TiGe_2O_8$ est un très bon candidat pour l'obtention de vitrocéramiques transparentes pour l'optique non linéaire.

I.5.3.d. SiO_2-Nb_2O_5-Li_2O-K_2O ($LiNbO_3$)

Le monocristal de niobate de lithium ($LiNbO_3$) qui possède une valeur de susceptibilité d'ordre 2 très élevée ($\chi^{(2)}$ = 69 pmV^{-1}) serait un excellent candidat *a priori* pour l'obtention d'une vitrocéramique transparente avec une très bonne réponse d'ordre 2. Cependant, des études montrent que cette phase cristalline perd de son efficacité quand elle est précipitée en surface ou en volume dans une matrice vitreuse par rapport au monocristal.

Ding et al. ont élaboré des vitrocéramiques transparentes contenant la phase $LiNbO_3$ dans le système 35SiO_2-30Nb_2O_5-(35-x)Li_2O-xK_2O (0<x<35). La cristallisation est surfacique sur une épaisseur de 1.30 µm et les grains sont orientés perpendiculairement à la surface du verre. Les mesures de susceptibilité effectuées donnent une valeur de $\chi^{(2)}$ = 12.8 pmV^{-1} soit 5 fois inférieure à celle du cristal [62].

I.5.3.e. La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 ($LaBGeO_5$)

Les vitrocéramiques contenant la phase cristalline $LaBGeO_5$ sont beaucoup étudiées d'après la littérature. Elles sont souvent élaborées à partir du système La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 et du verre de composition $25La_2O_3$-$25B_2O_3$-$50GeO_2$ identique à la composition stœchiométrique du cristal LaBGeO5, ce qui limite les problèmes d'opacité des échantillons car les indices de réfraction de la matrice vitreuse et du cristal sont identiques [63-66]. Ainsi, Takahashi et al. ont élaborés des vitrocéramiques de cette composition ($25La_2O_3$-$25B_2O_3$-$50GeO_2$) avec une cristallisation en surface de la phase ferroélectrique de type stillwellite $LaBGeO_5$ présentant une génération de seconde harmonique. Les vitrocéramiques ont été préparées grâce à deux étapes de traitement thermique sous air (670°C, 3h + 750°C, 5h). La température du taux de nucléation maximale a été déterminée à 670°C à partir d'analyses thermiques différentielles. Cette température correspond également à la température de transition vitreuse du verre parent. Il a été trouvé que la phase cristalline $LaBGeO_5$ s'est formée sur une épaisseur d'environ 60µm à la surface du verre et que les grains sont plus orientés à l'intérieur. L'intensité de seconde harmonique à la surface de la vitrocéramique est de l'ordre de 1/100 par rapport à celle du quartz α-SiO_2 [66]. Cette intensité est décevante, néanmoins cela ouvre un champ de possibilités pour l'exploration de vitrocéramiques contenant cette phase, une cristallisation en volume permettant certainement d'avoir une meilleure réponse.

La cristallisation par photo-précipitation par laser continu ou femtoseconde [15] , semble être un moyen très efficace pour le contrôle de la microstructure cristalline (inscription de guide d'onde) dans les vitrocéramiques transparentes dans ce système. En 2010, Stone et al. ont étudié la photo-précipitation dans les verres de ce système avec ces deux types de lasers. Ils ont réussi à cristalliser la phase $LaBGeO_5$ avec un laser femtoseconde de λ=800 nm et un taux de répétition de 250 kHz. Ils ont également observé le comportement de la cristallisation avec différentes profondeurs de focales et ont trouvé que même si le verre et la phase cristalline ont la même composition, une phase non stœchiométrique non identifiée apparait lorsqu'on concentre l'intensité en profondeur à l'intérieur du verre. La photo-précipitation leur a permis également d'inscrire des lignes, et des différences notables ont été trouvées dans la structure des lignes et des taux de croissance cristalline en fonction du laser. Avec le laser femtoseconde, la cristallisation laser nécessite des vitesses d'écriture beaucoup plus élevées.

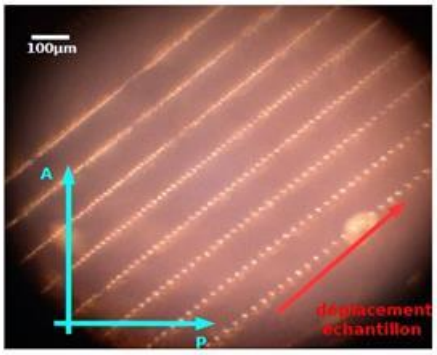


Figure 17: Photo-précipitation de la Phase LaBGeO5 dans le verre $25La_2O_3$-$25B_2O_3$-$25GeO_2$

I.5.3.f. $8Sm_2O_3$–$42BaO$– $50B_2O_3$ (β-BBO)

Des cristaux β-BaB_2O_4 (β-BBO) présentant des propriétés d'optique non linéaire ont été élaborés à la surface du verre $8Sm_2O_3$-$42BaO$-$50B_2O_3$ par irradiation laser (laser Yb: YVO_4 avec une longueur d'onde 1080 nm, une puissance 0,8 W, et une vitesse de balayage de 4 µm/s) [67]. L'état

d'orientation des cristaux β-BBO a été examiné à partir de l'imagerie de biréfringence obtenue par microscopie optique de polarisation (Figure 18).

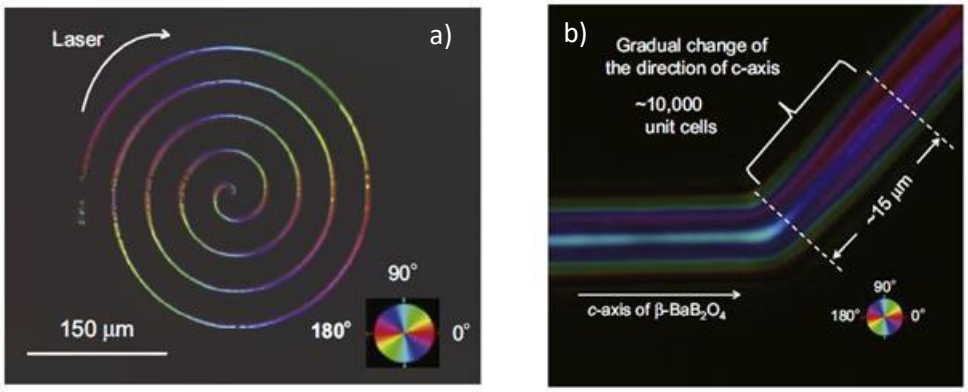


Figure 18: Images obtenues par microscopie optique de polarisation. La longueur d'onde du laser d'écriture est de λ=546 nm [67]

Sur la figure 18 a), différentes couleurs telles que le bleu, le vert, le jaune, le rose et le violet sont observées et elles changent progressivement et de façon régulière en fonction de la courbure. Ce résultat suggère que la direction de l'axe c des cristaux de β-BBO change progressivement le long de la direction du balayage laser et que l'orientation des cristaux de β-BBO est donc maintenue à chaque partie de la ligne courbe. Sur la figure 18b), le même phénomène est observé. La couleur change progressivement, pas soudainement, du bleu au violet. Cela signifie que la direction de l'axe lent change progressivement au point de flexion. En d'autres termes, la direction de l'axe *c* des cristaux de β-BBO change progressivement au point de flexion. La distance du changement de couleur graduel est évaluée à environ 15 µm.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les généralités sur les caractéristiques des différentes classes de matériaux étudiés dans ma thèse, les généralités sur la séparation de phases dans les système vitreux d'oxyde inorganique ainsi que quelques aspects concernant la physique de l'optique non linéaire. Cet état de l'art permet de dégager les axes d'intérêts de cette étude.

Liste des figures

Figure 1: Représentation schématique de la structure des : (a) ' gaz; (b)' liquides, (c)' verres et (d)' cristaux et de la fonction de distribution radiale g(R) correspondant en (a) gaz ; (b) liquide ; (c) verres et (d) cristaux [5] I-2

Figure 2: Distribution de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de sin(θ)/λ de divers états de la matière condensée [7] I-2

Figure 3: Effet de la température sur le volume spécifique d'un liquide solidifiant sous forme de verre ou cristal. V1 trempe rapide ; V2 trempe moins rapide que V1 ; V3 refroidissement lent dans le cas d'une cristallisation. I-3

Figure 4: Cristallisation en deux étapes avec une séparation des événements de nucléation et de croissance cristalline [13] I-7

Figure 5: (a) variation de l'énergie libre en fonction de la température montrant la variation d'énergie libre associée à la cristallisation, ΔGv, et le degré de surfusion, ΔT. (b) Variation de l'énergie libre volumique (ΔGV) et de ses composantes enthalpiques (ΔHv) et entropiques (ΔSv) en fonction de la température. Figure reproduite à partir de la référence [13]. I-8

Figure 6: Schéma représentant la barrière énergétique de la nucléation homogène (a) et hétérogène (b) reproduit à partir de la référence [13]..... I-9

Figure 7: Variation du travail de formation d'un germe sphérique de rayon r et de ses deux composantes surfaciques et volumiques en fonction de r reproduit à partir de la ref [13]..... I-10

Figure 8: (a) Variation de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange au cours d'un mélange idéal de deux composés purs A et B. (b) Evolution de l'enthalpie libre de mélange d'une solution idéale [13]. I-14

Figure 9: Variation de ΔG_m en fonction de la variation de l'entropie dépendante de la température, (a), (b) à des températures basses où l'entropie est minimum, (c) à des températures élevées dans le cas où l'entropie est maximale. T_{cb} est défini comme étant la température de consolution (température au-dessus de laquelle on obtient un liquide homogène La figure provient de [13]. I-15

Figure 10: Schématisation d'une courbe de coexistence dans un diagramme composition-température binaire et évolution de l'enthalpie libre associée en fonction de T [13]..... I-16

Figure 11: Représentation d'un volume d'immiscibilité en fonction de la Température dans un système ternaire [13] I-17

Figure 12: (a) Évolution de la fonction G(T) lors d'une variation de composition infinitésimale (ΔC_0), autour de la composition E1 dans la zone de nucléation croissance I (stable) et autour de la composition E2 dans la zone de décomposition spinodale II (instable [33]. b) Micrographie MEB de phases séparées formées par nucléation et croissance dans un verre borate de calcium contenant de l'oxyde de lanthane. c) Micrographie MET de phases formées par décomposition spinodale d'un verre aluminosilicate de lanthane. I-18

Figure 13: interactions lumière matériaux (vitrocéramique)..... I-22

Figure 14: (a) Image MET en champ clair du matériau vitrocéramique $55SiO_2$-$5Na_2O$-17ZnO-$23Ga_2O_3$ obtenu après une cristallisation à 1000° C sur une durée de 10 mn (b) Intensité d'émission en luminescence à 696 nm en fonction du temps pour la vitrocéramique $55SiO_2$-$5Na_2O$-17ZnO-$23Ga_2O_3$ dopée au Cr^{3+}. I-25

Figure 15: Images MEB des vitrocéramiques du système B2O3-BaO cristallisées en surface, obtenues avec différents traitements thermiques : (a) 550 ° C pendant 30 h; (b) 575 ° C pendant 5h (c) 600 ° C pendant 10 h, (d) 800 ° C pendant 1 h et (e) 900 ° C pendant 1 h [50]. I-30

Figure 16: images MEB de la surface des échantillons traités thermiquement à 620°C pendant 1h : (a) sans modification de surface, (b) surface exposée aux vibrations ultrasoniques dans une solution aqueuse de β-BBO avant le traitement thermique [58] I-31

Figure 17: Photo-précipitation de la Phase LaBGeO5 dans le verre $25La_2O_3$-$25B_2O_3$-$25GeO_2$ I-32

Figure 18: Images obtenues par microscopie optique de polarisation. La longueur d'onde du laser d'écriture est de λ=546 nm [67] I-33

Références :

[1] L. Wondraczek, H. Behrens, Y. Yue, J. Deubener, and G. W. Scherer, "Relaxation and Glass Transition in an Isostatically Compressed Diopside Glass," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 90, pp. 1556-1561, 2007.

[2] Y. Yue, "The iso-structural viscosity, configurational entropy and fragility of oxide liquids," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 355, pp. 737-744, 2009/05/01/ 2009.

[3] A. Monaco, A. I. Chumakov, Y. Z. Yue, G. Monaco, L. Comez, D. Fioretto, W. A. Crichton, and R. Rüffer, "Density of Vibrational States of a Hyperquenched Glass," *Physical Review Letters,* vol. 96, p. 205502, 2006.

[4] Y. Yue and C. A. Angell, "Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses," *Nature,* vol. 427, p. 717, 2004.

[5] Q.-Y. Z. Zhong-Hong Jiang, "The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach," *Progress in Materials Science,* vol. 61, pp. 144-215, Décembre 5 2013

[6] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. J. Gurman, "Local structure of silicate glasses," *Nature,* vol. 293, p. 611, 1981.

[7] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2 ed.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.

[8] Z. Jiang and L. Hu, "Phase diagram structure model of glass," *Science in China Series E: Technological Sciences,* vol. 40, pp. 1-11, February 01 1997.

[9] W. H. Zachariasen, "THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 54, pp. 3841-3851, 1932/10/01 1932.

[10] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, 1991.

[11] J. E. STANWORTH, "Oxide Glass Formation from the Melt," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 54, pp. 61-63, 1971.

[12] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, 1982.

[13] L. C. Daniel R. Neuville, Daniel Caurant, Lionel Montagne, *Du verre au cristal*, 2013.

[14] J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances," *American Journal of Science,* vol. Series 3 Vol. 16, pp. 441-458, December 1, 1878 1878.

[15] A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, "Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LaBGeO5 glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 356, pp. 3059-3065, 2010.

[16] R. Becker, Döring, W., "Kinetic treatment of germ formation in supersaturated

vapour," *Ann. Phys. (Leipzig),* vol. 24, p. 719, 1935.

[17] G. B. B. W.Holand, *Glass-ceramic technology*, 2012.

[18] J. W. P. Schmelzer, A. R. Gokhman, and V. M. Fokin, "Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 272, pp. 109-133, 2004.

[19] S. Sen and T. Mukerji, "A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 246, pp. 229-239, 1999.

[20] L. Gránásy, T. Börzsönyi, and T. Pusztai, "Nucleation and Bulk Crystallization in Binary Phase Field Theory," *Physical Review Letters,* vol. 88, p. 206105, 2002.

[21] L. Gránásy, "Diffuse interface model of volume nucleation in glasses," *Thermochimica Acta,* vol. 280–281, pp. 83-100, 1996.

[22] M. Ghasemzadeh, A. Nemati, and S. Baghshahi, "Effects of nucleation agents on the preparation of transparent glass–ceramics," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 32, pp. 2989-2994, 2012.

[23] L. Cormier, O. Dargaud, N. Menguy, G. S. Henderson, M. Guignard, N. Trcera, and B. Watts, "Investigation of the Role of Nucleating Agents in MgO-SiO2-Al2O3-SiO2-TiO2 Glasses and Glass-Ceramics: A XANES Study at the Ti K- and L2,3-Edges," *Crystal Growth and Design,* vol. 11, pp. 311-319, 2011 2011.

[24] J. W. Greig, "Immiscibility in silicate melts; Part I," *American Journal of Science,* vol. Series 5 Vol. 13, pp. 1-44, January 1, 1927 1927.

[25] M. V. A.Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Phys. Chem,* vol. 119, pp. 277 - 301, 1926.

[26] G. Borelius, "Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen. V Schwankungen und Kernbildung in unterkühlten Phasen," *Annalen der Physik,* vol. 425, pp. 517-531, 1938.

[27] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State* Cambridge Solid State Science Series, 1991.

[28] J. W. Cahn, "On spinodal decomposition," *Acta Metallurgica,* vol. 9, pp. 795-801, 1961/09/01/ 1961.

[29] B. E. Warren and A. G. Pincus, "ATOMIC CONSIDERATION OF IMMISCIBILITY IN GLASS SYSTEMS*," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 23, pp. 301-304, 1940.

[30] S. Block and E. M. LEVIN, "Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: II, Coordination Principles Applied to Immiscibility," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 40, pp. 113-118, 1957.

[31] P. Hudon and D. R. Baker, "The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 303, pp. 299-345, 2002/06/01/ 2002.

[32] M. M. Shul’ts, "Some Thermodynamic Aspects of Phase-Separation Phenomena," Boston, MA, 1973, pp. 23-27.

[33] D. R. Neuivlle, L. Cormier, L. D. Caurant , and L. Montagne, *Du verre au cristal: nucleation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, 2013.

[34] J. W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs*. New Haven: Yale University Press, 1948.

[35] W. Höland, V. Rheinberger, and M. Schweiger, "Nucleation and Crystallization Phenomena in Glass-Ceramics," *Advanced Engineering Materials,* vol. 3, pp. 768-774, 2001.

[36] L. M. HU A.-M., MAO D.-L., *Crystallization of spodumene-diopside in the las glass ceramics with CaO and MgO addition* vol. 90. Dordrecht, PAYS-BAS: Springer, 2007.

[37] E. D. Zanotto, "A bright future for glass-ceramics," *American Ceramic Society,* vol. 89, p. 19, 2010.

[38] L. Wondraczek and P. Pradeau, "Transparent Hafnia-Containing β-Quartz Glass Ceramics: Nucleation and Crystallization Behavior," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 91, pp. 1945-1951, 2008.

[39] X.-z. Guo, h. Yang, M. Cao, C. Han, and F.-f. Song, "Crystallinity and crystallization mechanism of lithium aluminosilicate glass by X-ray diffractometry," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* vol. 16, pp. 593-597, 2006.

[40] S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto, and S. Tanabe, "YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development," 2005, pp. 594111-594111-7.

[41] J. W. Strutt and J. W. Strutt, *On the Transmission of Light through an Atmosphere containing Small Particles in Suspension, and on the Origin of the Blue of the Sky*

Scientific Papers: Cambridge University Press, 2009.

[42] M. Clara Gonçalves, L. F. Santos, and R. M. Almeida, "Rare-earth-doped transparent glass ceramics," *Comptes Rendus Chimie,* vol. 5, pp. 845-854, 2002.

[43] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, and M. A. Newhouse, "Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications," *Journal of Applied Physics,* vol. 78, pp. 6367-6374, 1995.

[44] A. Sakamoto and S. Yamamoto, "Glass–Ceramics: Engineering Principles and Applications," *International Journal of Applied Glass Science,* vol. 1, pp. 237-247, 2010.

[45] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, "Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics," *Advanced Optical Materials,* vol. 2, pp. 364-372, 2014.

[46] R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, "Nonlinear refractive index of optical crystals," *Physical Review B,* vol. 39, pp. 3337-3350, 1989.

[47] B. P. C. D.;. (1990). *The elements of non linear optics*.

[48] H. Vigouroux, "Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence

" PhD, Sciences et Technologies Bordeaux I, 2012.

[49] W. Nie, "Optical Nonlinearity:Phenomena, applications, and materials," *Advanced Materials,* vol. 5, pp. 520-545, 1993.

[50] Y.-H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J. D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, and J. W. Perry, "Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 167, pp. 247-254, 1994/02/01 1994.

[51] C. A. C. Feitosa, V. R. Mastelaro, A. R. Zanatta, A. C. Hernandes, and E. D. Zanotto, "Crystallization, texture and second-harmonic generation in TiO2–BaO–B2O3 glasses," *Optical Materials,* vol. 28, pp. 935-943, 2006.

[52] P. P. S. E. A. Aronne, "Structure and nonisothermal crystallisation of glasses in the BaO–B2O3–TiO2 system," *Phys. Chem. Glasses,,* vol. 39, pp. 222–227, 1998.

[53] S. Gu, Q. Yu, H. Tao, J. Zhang, X. Han, and X. Zhao, "Second harmonic generation of the 4TiO2·46BaO·50B2O3 transparent crystallized glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 356, pp. 2295-2298, 2010.

[54] A. L. Martinez, R. Lebullenger, C. A. C. Feitosa, and A. C. Hernandes, "Semi-transparent barium borate surface crystallization for second harmonic generation," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 351, pp. 1372-1376, 2005.

[55] G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the BaO–B2O3–TeO2 system," *Applied Physics Letters,* vol. 85, pp. 3405-3407, 2004.

[56] A. Aronne, S. Esposito, and P. Pernice, "Structure and nonisothermal crystallisation of glasses in the BaO–B2O3–SiO2 system," *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 39, pp. 4-8, 1998.

[57] A. Narazaki, K. Tanaka, and K. Hirao, "Optical second-order nonlinearity of transparent glass-ceramics containing BaTiO3 precipitated via surface crystallization," *Journal of Materials Research,* vol. 14, pp. 3640-3646, 1999.

[58] Y. Ding, A. Osaka, and Y. Miura, "Enhanced Surface Crystallization of β-Barium Borate on Glass Due to Ultrasonic Treatment," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 77, pp. 749-752, 1994.

[59] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Optical second order nonlinearity of transparent Ba2TiGe2O8 crystallized glasses," *Applied Physics Letters,* vol. 81, pp. 223-225, 2002.

[60] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Formation mechanism of ferroelastic Ba2TiGe2O8 and second order optical non-linearity in transparent crystallized glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 316, pp. 320-330, 2003.

[61] T. Komatsu, Y. Takahashi, Y. Benino, and T. E. D. S. A. Fujiwara, "Fabrication and optical second order nonlinearity of transparent Ba2TiGe2O8 crystallized glasses," in *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications*, Wailea, Maui, Hawaii, 2002, p. WE19.

[62] Y. Ding, Y. Miura, S. Nakaoka, and T. Nanba, "Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 259, pp. 132-138, 1999.

[63] P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, O. Kanert, and R. Kuechler, "Structural evolution of LaBGeO5 transparent ferroelectric nano-composites," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 349, pp. 291-298, 2004.

[64] Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "LaBGeO5 single crystals in glass and second-harmonic generation," *Materials Science and Engineering: B,* vol. 120, pp. 155-160, 2005.

[65] V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, P. D. Sarkisov, A. Marotta, and P. Pernice, "Non-isothermal crystallization of La2O3·B2O3·2GeO2 glasses," *Thermochimica Acta,* vol. 286, pp. 25-31, 1996/09/01 1996.

[66] Y. Takahashi, Y. Benino, V. Dimitrov, and T. Komatsu, "Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO5 crystals," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 260, pp. 155-159, 1999.

[67] K. Ogawa, T. Honma, and T. Komatsu, "Birefringence imaging and orientation of laser patterned β-BaB2O4 crystals with bending and curved shapes in glass," *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 207, pp. 6-12, 2013.

Chapitre II : Techniques de caractérisations

II.1. Méthodes de synthèse II-1

II.1.1. Elaboration des verres II-1

II.1.1.a. Fusion trempe II-1

II.1.1.b. Lévitation aérodynamique et chauffage laser II-2

II.1.1.c. Echantillon enrichis en ^{29}Si II-3

II.1.2. Elaboration des vitrocéramiques II-3

II.2. L'analyse thermique II-3

II.3. La microscopie électronique II-6

II.3.1. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) II-6

II.3.1.a. Principe II-6

II.3.1.b. Imagerie en contraste de densité électronique (*BSE mode*) II-7

II.3.1.c. Analyse semi-quantitative par EDX II-8

II.3.2. La Microscopie Electronique en transmission (MET) II-8

II.3.2.a. Principe II-8

II.3.2.b. Le mode Image : II-10

II.3.2.b.a. Mode image en champ clair II-10

II.3.2.b.b. Mode image en champ sombre II-11

II.3.2.b.c. Imagerie en EFTEM (Energy-filtered transmission electron microscopy) II-12

II.3.2.b.d. Imagerie en STEM-HAADF II-13

II.3.2.c. Le mode diffraction II-14

II.4. La Diffraction des Rayons X sur poudre à Température ambiante II-14

II.5. La Diffraction des Rayons X à haute Température II-16

II.6. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) II-17

II.6.1. Historique II-17

II.6.2. Principes de base de la RMN II-18

II.6.2.a. Le magnétisme des noyaux atomiques II-18

II.6.2.b. Quantification du moment cinétique de spin, du moment magnétique nucléaire et de l'hamiltonien de Zeeman II-20

II.6.3. Résonance et Précession de Larmor II-22

II.6.3.a. Modèle énergétique II-22

II.6.3.b. Approche semi classique : Model vectoriel II-22

II.6.3.b.a. Le référentiel tournant II-24

II.6.3.b.b. Les impulsions II-25

II.6.3.c. Population de spin et la loi statistique de Boltzmann II-26

II.6.3.d. Retour à l'équilibre et relaxation : Equation de Bloch II-28

II.6.4. Le signal RMN II-31

II.6.5. Les principales interactions en RMN II-31
II.6.5.a. L'interaction de déplacement chimique II-32
II.6.5.a.a. Notion de blindage et débinage II-32
II.6.5.b. Le couplage j (couplage indirect) II-34
II.6.5.c. L'interaction dipolaire (couplage direct) II-35
II.6.5.d. L'interaction quadripolaire II-36
II.6.6. Résumé sur les différentes interactions internes en RMN II-40
II.7. Les expériences haute résolution en RMN du solide II-41
II.7.1.a. La rotation à l'angle magique : MAS II-41
II.7.1.b. Réglage de l'angle magique II-42
II.7.1.c. Préparation d'une expérience RMN II-44
II.7.2. Les expériences RMN MAS 1D II-45
II.7.2.a. Les spins ½ : cas du noyau ^{29}Si II-45
II.7.2.b. Les noyaux quadripolaires II-45
II.7.2.c. Les expériences MQMAS II-46
II.7.3. Simulation des spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B II-48
II.7.4. Le recouplage dipolaires en MAS II-48
II.7.4.a. Recouplage dipolaire homonucléaire : Expérience $R212$ II-49
II.7.4.a.a. Recouplage dipolaire hétéronucléaire D-HMQC II-50
II.7.5. Corrélation homonucléaire par le J : INADEQUATE refocalisé II-50
Conclusion II-52
Références II-53

Ce chapitre présente les méthodes de synthèses des verres et vitrocéramiques élaborées, les techniques de caractérisation et la méthodologie RMN utilisées pour caractériser la structure des verres et vitrocéramiques des différents systèmes étudiés dans le cadre de ma thèse. La plus grande partie est consacré à la spectroscopie RMN principale technique utilisée pour la caractérisation structurale de nos échantillons.

II.1. Méthodes de synthèse

II.1.1. Elaboration des verres

II.1.1.a. Fusion trempe

Les différents systèmes étudiés au cours de ma thèse sont regroupés dans le tableau 1. Les différents échantillons de chaque système sont présentés dans les chapitre IV et V. Pour élaborer les échantillons étudiés pendant ma thèse, nous avons effectué un mélange par voie solide de précurseurs oxyde, hydroxyde et carbonate de pureté 99.9% pour obtenir une masse de 5g de verre: de la silice SiO_2, du trioxyde de lanthane La_2O_3, de l'acide borique H_3BO_3 (B_2O_3), du carbonate de calcium $CaCO_3$ (CaO), du carbonate de baryum $BaCO_3$ (BaO), de carbonate de sodium Na_2CO_3 (Na_2O). Sur certains échantillons, nous avons synthétisé une masse différente de 5g. Celle-ci sera préciser si telle est le cas.

Tableau 1 : Les différents systèmes étudiés dans ce manuscrit. Les symboles x correspondent aux différents éléments oxydes présents dans les verres d'un système donné.

Système	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	BaO	La_2O_3
LaAS	x		x				x
LaBS	x	x					x
LaASB	x	x	x				x
BaBS	x	x				x	
Gx	x	x		x	x	x	
LaCB		x			x		x
LaACS	x		x		x		x

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour la fusion des échantillons. La première méthode, (plus fréquemment adopter), est celle de la fusion-trempe. Elle consiste à faire fondre grâce à un four électrique Nabertherm (T_{max} = 1750°C) le mélange de précurseurs placé dans un creuset en Pt-Rh10%, puis de le refroidir brusquement (c'est la trempe) (figure 1). La température de fusion de chaque échantillon dépend de sa composition et a été déterminé par analyse thermique sur une petite quantité de mélange de précurseurs (environ 700 mg). Les différentes étapes de la synthèse par fusion/ trempe schématisées sur la figure 1 sont les suivantes :

1. Peser des quantités stœchiométriques de précurseurs.
2. Homogénéiser le mélange de précurseurs à l'aide d'un mortier et d'un pilon ou d'un mortier à bille automatique.
3. Décarbonater et déshydrater le mélange de précurseurs dans un four de décarbonatation à une température de 900°C sur une durée de 8h.

4. Introduire le mélange de poudres d'oxydes dans un creuset en platine-rhodium (10%).
5. Introduire le creuset dans un four (température et durée du palier ajustées selon la composition de l'échantillon).
6. Trempe du creuset dans l'air ou dans l'eau (en fonction de l'échantillon).

Figure 1: Les différentes étapes de la synthèse des verres par fusion trempe

Pour obtenir différentes vitesses de refroidissement, nous avons réalisé différents types de trempe. Une trempe à l'air est effectuée sur les échantillons dont les compositions vitrifient facilement : c'est le cas des échantillons homogènes dans le système de borosilicate de baryum (BaBS). Une trempe à l'eau a également été mise en pratique : la trempe à l'eau a une vitesse de refroidissement plus rapide que celle à l'air. Celle-ci est réalisée sur les échantillons séparés en phases ainsi que les échantillons homogènes se trouvant aux frontières du domaine homogène comme ceux du système borosilicate de lanthane (LaBS). Le type de trempe effectué sur chaque échantillon est précisé sur les tableaux qui présentent les séries détaillées de verres étudiés dans les chapitres IV et V.

II.1.1.b. Lévitation aérodynamique et chauffage laser

Nous avons également élaboré des échantillons par chauffage laser sous lévitation aérodynamique. L'avantage de cette méthode est qu'il n'y a pas de contact entre l'échantillon et les parois du creuset qui peuvent être des sources de nucléation hétérogène [1]. Le paramètre absence de contact et les hautes températures accessibles de par cette méthode sont des critères essentiels dans les études des matériaux réfractaires. Dans cette étude, la lévitation aérodynamique couplée à un système de chauffage laser CO_2 (Figure 2) développée dans le laboratoire CEMHTI [2] a été utilisée pour des mélanges d'oxydes ayant une température de fusion supérieure à 1700 ° C et / ou pour des compositions nécessitant une vitesse de trempe très rapide pour éviter la dévitrification. Toutefois cette méthode ne garantit pas forcement l'absence de démixtion comme nous le verrons dans le chapitre V.

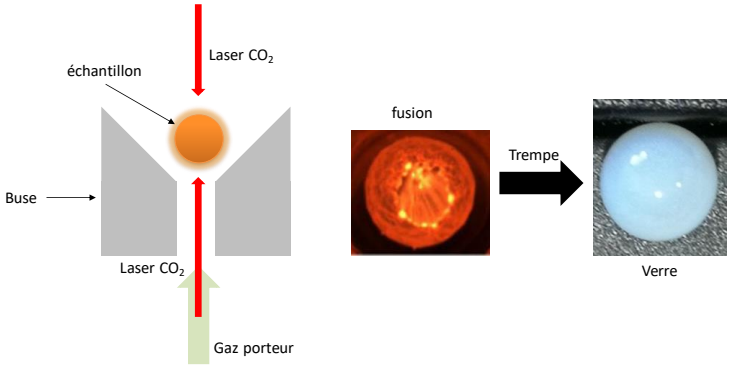


Figure 2: Schéma du montage pour la synthèse par lévitation aérodynamique couplée avec un chauffage laser. La bille de verre obtenu est celle d'un borosilicate de baryum BaBS de 3 mm de diamètre obtenue après trempe par arrêt du chauffage laser CO2 (λ = 10,6 µm)

Le lévitateur aérodynamique utilisé est couplé à deux lasers CO_2 (λ = 10,6 µm) irradiant le haut et le bas de l'échantillon, permettant ainsi une fusion homogène de la poudre compactée à une température qui peut atteindre $T_{max} \approx 3000$ ° C. La coupure du faisceau laser se traduit par une vitesse de trempe rapide de l'ordre de 300 ° C/s [2], ce qui est suffisant pour éviter la dévitrification dans certains systèmes. Le système de lévitation utilisé permet également, grâce à l'utilisation d'une enceinte, de contrôler l'atmosphère de synthèse via le gaz utilisé pour faire léviter l'échantillon. Les différentes étapes de la synthèse par lévitation aérodynamique couplée au chauffage laser sont les mêmes que celles de la fusion trempe à la différence qu'ici on prépare des pastilles (compaction : 10 bar) à partir du mélange d'oxydes déshydraté et calciné, ou de poudre de verre finement broyer, puis une petite partie de la pastille (masse d'environ 300 mg) est placée dans la buse pour former des billes de quelques millimètres de diamètre (figure 2).

II.1.1.c. Echantillon enrichis en ^{29}Si

L'abondance naturelle isotopique du silicium observable en RMN est de 4.7%. Il s'agit de l'isotope ^{29}Si. Cette faible abondance naturelle limite les possibilités de réaliser certaines expériences RMN telles que les expériences INADEQUATE refocalisé filtré multi quanta (section II. 6.4) en raison de la faible probabilité d'observer deux noyaux ^{29}Si connectés. Ainsi, quelques échantillons ont été enrichis en ^{29}Si pour réaliser ce type d'expériences qui permettent de sonder la connectivité entre les différents noyaux ^{29}Si. Pour élaborer les échantillons enrichis en ^{29}Si, nous avons utilisé de la poudre oxyde SiO_2 enrichi à 98% de ^{29}Si comme précurseur à la place de la silice en abondance naturelle en ^{29}Si. Les autres étapes de la synthèse sont les mêmes que celles de la fusion trempe précédemment décrite. Toutefois, il convient de mentionner que seulement 400 mg ont été synthétisés pour les échantillons enrichis, ce qui peut introduire des paramètres cinétiques différents de ceux du verre parent élaboré en quantité plus importante (5g).

II.1.2. Elaboration des vitrocéramiques

Après avoir déterminé les propriétés thermiques (T_g, T_c, T_f) des échantillons synthétisés, par analyse thermique (section II.2) et vérifié la nature des phases et les températures de cristallisation des différentes phases par DRX *in situ*, un traitement thermique contrôlé de morceaux de verre aux différentes températures de cristallisation identifiées conduit à une cristallisation partielle du verre, c'est-à-dire à l'obtention de vitrocéramique. Différents paramètres jouent un rôle majeur dans le processus de cristallisation. Les principaux sont la température, la durée du recuit, et l'atmosphère environnante. Tous ces paramètres doivent être ajustés afin de trouver les meilleures conditions de recuit pour chaque échantillon. Les traitements thermiques permettant d'obtenir les vitrocéramiques ont été réalisés dans un four de recuit capable d'atteindre une température maximale de 1200°C.

II.2. L'analyse thermique

L'analyse thermique consiste à étudier l'évolution des propriétés des systèmes physico-chimiques en fonction de la température. Cette évolution met en jeu des transferts thermiques. Ceci implique pour le système une variation de son énergie interne et de son entropie qui se manifeste par la modification des propriétés physico-chimiques.

Dans des conditions expérimentales données, les effets observés sont en général caractéristiques de la substance étudiée et en relation directe avec son état thermodynamique. L'analyse thermique rend donc possible l'étude des changements d'état d'une substance en fonction de la température. Les méthodes thermiques reposent toutes sur la mesure en fonction de la température ou du temps :

- Soit d'une ou plusieurs grandeurs physiques caractéristiques (dimension, masse, conductivité électrique etc.),
- Soit de la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation du système considéré.

Les techniques d'analyse thermique sont utilisées dans l'étude et la construction des diagrammes de phases, mais également pour la caractérisation de substances chimiques, de réactions chimiques et de matériaux. Les principales techniques rencontrées en analyse thermique peuvent être divisées en deux groupes.

1. L'ATD (Analyse Thermique Différentielle), la DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou AED (Analyse Enthalpique Différentielle) et la calorimétrie (isotherme, adiabatique) sont associées à des méthodes de *variation de flux de chaleur.*
2. La TGA (Analyse Thermogravimétrique), la TMA (Analyse thermomécanique) et la thermodilatométrie peuvent être associées à des méthodes de *variations de dimensions ou de masse*.

Dans ce qui suit nous proposons une description plus en détail de la DSC qui est la technique utilisée au cours de ma thèse.

Deux types d'appareils DSC sont fréquemment trouvés sur le marché. L'un utilise le principe d'une compensation de puissance pour déterminer l'énergie du phénomène étudié, l'autre basé sur la mesure différentielle de l'effet thermique à l'aide de deux piles thermoélectriques. Dans les deux cas les allures des thermogrammes sont identiques. Les appareils sont très sensibles et permettent d'étudier de faibles quantités de matière. Les applications sont celles de l'ATD mais les mesures sont quantitatives. La DSC permet également la détermination des données cinétiques et la mesure des chaleurs spécifiques.

La DSC à compensation de puissance (figure 3) se compose de deux fours en platine iridié de faibles masses placés dans un bloc en aluminium servant de volant thermique. La température de l'échantillon et celle de la référence sont maintenues égales et programmées par apport d'énergie électrique supplémentaire : soit dans le four contenant l'échantillon si le phénomène est endothermique, soit dans celui de la référence si le phénomène est exothermique. Les températures sont mesurées à l'aide de thermomètres à résistance de platine et la précision des mesures calorimétriques est estimée à 1%.

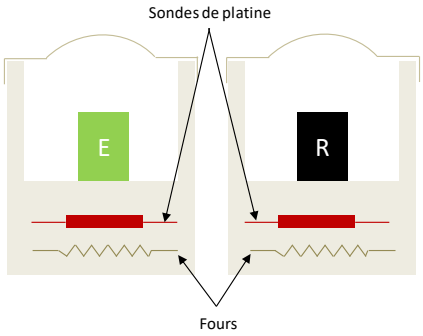


Figure 3: Représentation schématique d'un appareil DSC à compensation de puissance.

Les appareils basés sur la mesure différentielle de l'effet thermique (figure 4) se composent de deux cellules identiques (mesure et référence) qui sont placées dans un même bloc programmé en

température. La mesure différentielle du flux thermique est réalisée par deux capteurs thermiques plans montés en opposition. Les détecteurs sont constitués par des thermocouples et la précision calorimétrique est d'environ 1%.

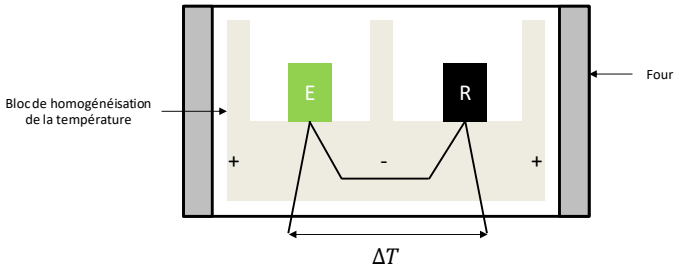


Figure 4: Représentation schématique d'un appareil DSC à mesure différentielle de l'effet thermique

L'appareil utilisé au cours de cette thèse pour effectuer nos analyses thermiques est de la marque **Setaram modèle MULTI HTC 1600** qui permet de mesurer des changements d'état jusqu'à 1600 °C. Les thermogrammes collectés avec cet appareil permettent de déterminer les températures caractéristiques (température de transition vitreuse, températures de cristallisation et température de fusion) (figure 5) ainsi que les énergies mises en jeu au cours des phénomènes de cristallisation dans les différents échantillons.

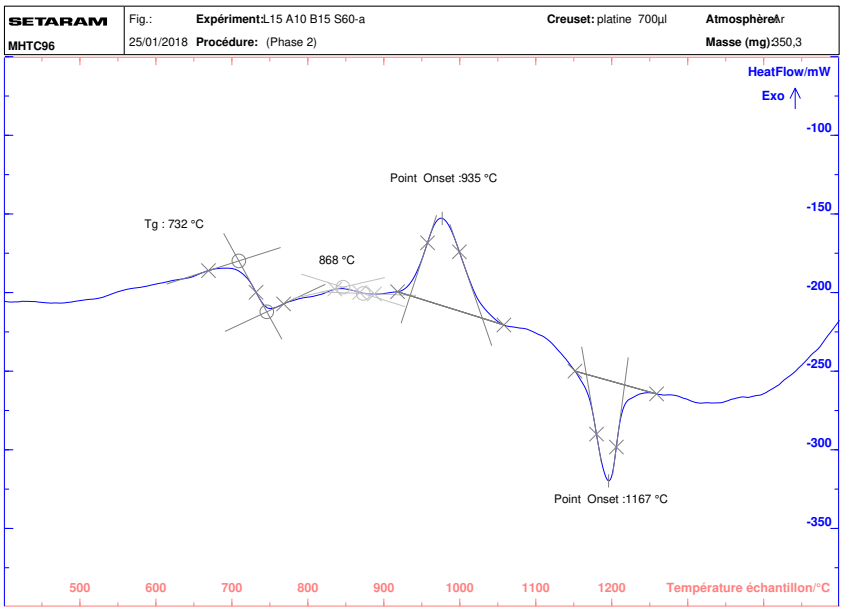


Figure 5: Thermogramme caractéristique des échantillons étudiés. Ceci est le thermogramme d'un verres aluminoborosilicate de lanthane du système LaABS démixé. On y observe les températures caractéristiques d'une transition vitreuse T_g à 732°C, de deux phénomènes de cristallisation à T= 868°C et 935°C et d'une fusion à 1167 °C.

On peut observer sur la figure 5 trois transitions thermiques : la transition vitreuse (T_g), les températures de cristallisation et la température de fusion. Sur cette représentation, les phénomènes exothermiques sont caractérisés par un pic vers le haut (cas des cristallisations) et les phénomènes endothermiques par un pic vers le bas (cas de la fusion). Pour ces analyses, une masse d'environ 200 mg de poudre est chauffée sous argon à 10 °C/min jusqu'à 1400 ou 1600°C selon l'échantillon.

II.3. La microscopie électronique

La compréhension des processus de démixtion, nucléation et cristallisation dans les verres nécessite une caractérisation microstructurale à l'échelle micrométrique et/ou nanométrique. La microscopie électronique MEB/MET, utilise un faisceau d'électrons pour imager l'échantillon. C'est l'utilisation des électrons à la place des photons (microscopie optique) qui permet d'accéder à la résolution nanométrique car la résolution en microscopie optique est limitée par la longueur d'onde de la lumière visible ($\lambda_{min} \approx 380$ nm).

II.3.1. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

II.3.1.a. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur les interactions électrons-matière, capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons, accéléré sous des tensions de 1 à 40 kV balaye la surface de l'objet à imager et différents signaux émis autour du point d'impact de la sonde électronique peuvent être détectés. L'interaction entre le faisceau et la surface de l'échantillon donne lieu à trois principaux rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X (Figure 6).

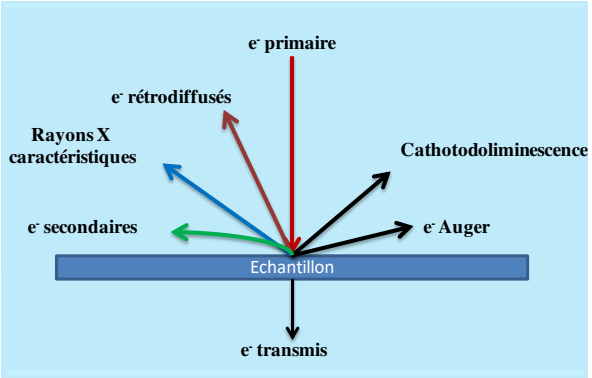


Figure 6: Interactions électrons matière et rayonnements mis en jeu lors d'une expérience en microscopie électronique à balayage

- Les électrons secondaires correspondent aux électrons de valence ou de conduction arrachés à l'échantillon suite à un processus d'ionisation causé par le faisceau primaire. Ces électrons sont de faibles énergies (50 eV) et leur libre parcours moyen correspond à quelques nanomètres. Ainsi les électrons secondaires détectés sont ceux qui ont été émis au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon. L'émission de ces électrons dépend fortement de la géométrie de la surface de l'échantillon. Ainsi, le type d'imagerie en mode *SE (Secondary Electron)*, permet d'obtenir un contraste de topographie de la surface de l'échantillon.

- Les électrons du faisceau primaire, après interaction avec l'échantillon, ont une probabilité non nulle voir importante d'être rétrodiffusés de façon élastique ou inélastique (moins probable). La section efficace de rétrodiffusion qui détermine la quantité d'électrons rétrodiffusés dépend dans un premier temps du numéro atomique moyen de l'échantillon analysé. Plus le numéro atomique moyen est élevé plus nombreux sont les électrons rétrodiffusés. Dans un deuxième temps, la quantité d'électrons rétrodiffusés dépend de l'orientation des cristallites qui composent l'échantillon par rapport au faisceau primaire. Cette dépendance des électrons rétrodiffusés à la chimie de l'échantillon et à l'orientation des

cristallites permet ainsi d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon mais également des cartographies d'orientation grâce au mode *EBSD (Electron backscatter diffraction)*.

- Le troisième type de rayonnement fréquemment utilisé en MEB correspond aux photons de la gamme des rayons X. Ces photons proviennent d'une désexcitation radiative des atomes ionisés par le faisceau primaire. Etant donné que les énergies des photons X émis dépendent de la nature chimique des atomes dont ils proviennent, une analyse des spectres d'émission permet d'identifier les atomes présents dans l'échantillon. Ainsi, il est possible à partir de l'analyse en dispersion d'énergie (EDS : *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), d'effectuer une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon. Pour une analyse quantitative, il sera préférable d'utiliser la microsonde électronique de Castaing (EPMA : xxxx) pour laquelle l'analyse spectrale est réalisée de manière beaucoup plus résolue en dispersion de longueur d'onde.

II.3.1.b. Imagerie en contraste de densité électronique (*BSE mode*)

Les micrographies collectées en MEB qui sont présentées dans ce manuscrit ont été acquises en mode *BSE (back scattered elecron)*. Il s'agit de l'imagerie en électron rétrodiffusés nous permettant ainsi d'obtenir des images en *Z-contrast* directement liées à la chimie de l'échantillon (figure 7). Les images ont été collectées à partir d'échantillons polis et métallisés. Le polissage permet de s'affranchir des éventuels contraste de relief et la métallisation permet de rendre l'échantillon conducteur afin d'évacuer les charges électroniques qui peuvent saturer à la surface de l'échantillon.

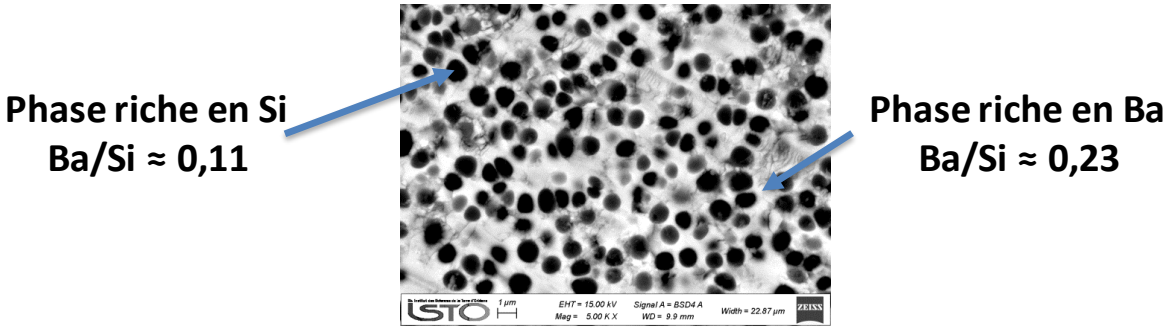


Figure 7: Micrographie MEB en mode BSE d'un verre borosilicate de baryum séparé en phases par une décomposition de type nucléation croissance. Les nodules de démixtion ont des tailles de l'ordre 980 nm et apparaissent sombre ce qui veut dire qu'ils sont pauvres en Ba ou encore riche en Si.

Nous avons utilisé deux instruments MEB au cours de cette étude. Un MEB modèle XL40TMP de la marque FEL qui fonctionne en émission thermoïonique[3] avec un filament de de tungstène (laboratoire IRAMAT campus CNRS d'Orléans) et un MEB modèle Merlin Compact de la marque ZEISS qui fonctionne avec une émission de type FEG (Field Emission Gun)[4] (laboratoire ISTO campus CNRS d'Orléans). L'image représentée sur la figure 7 a été collectée à partir du MEB à émission FEG.

---

[3] L'émission thermoïonique correspond à extraire des électrons par chauffage électrique.

[4] Un canon à émission de champ utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine Soumis à une différence de potentiel de 2000 à 7000 volts. On produit ainsi, un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7 $V.cm^{-1}$, à l'extrémité de la pointe. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel.

II.3.1.c. Analyse semi-quantitative par EDX

Les deux instruments MEB utilisés pour acquérir les micrographies en mode BSE sont également équipé d'un détecteur de photons X permettant de faire une analyse semi-quantitative en EDX. Sur toutes les analyses, nous avons dosé les cations les plus lourd à savoir (Al, Si, La, Ba, Ca) tandis que l'oxygène et le bore n'ont jamais été mesurés en EDX car ce sont des éléments légers et dans le cas du bore, ces raies d'émission caractéristiques se superposent à celles du carbone.

II.3.2. La Microscopie Electronique en transmission (MET)

II.3.2.a. Principe

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations d'ordre microstructural et/ou structural, grâce à l'imagerie de très haute résolution mais également des informations d'ordre chimique et cristallochimique. L'acquisition de ces informations est possible à partir d'un faisceau d'électrons accélérés sous des tensions de 100 à 200 kV ayant traversé un échantillon de très faible épaisseur (une centaine de nanomètre maximum). Ceci donne lieu à plusieurs type d'interactions comme pour le MEB (figure 8).

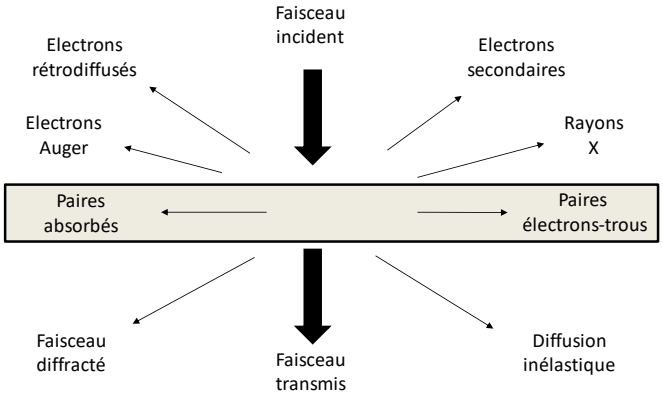


Figure 8: Interactions électrons matière mises en jeu lors d'une expérience en microscopie électronique en transmission

Les informations d'ordre structural sont obtenues grâce à la diffraction, au contraste de diffraction (défauts, dislocation…) et les informations d'ordre chimique et cristallochimique grâce aux spectroscopies dont sont dotés les instruments MET modernes (spectroscopies en dispersion d'énergie des rayons X (XEDS) et spectroscopies de pertes d'énergie des électrons (EELS)).

L'appareillage d'un MET est principalement constitué d'une source d'électrons, d'un système d'illumination, d'une lentille objectif, d'un système projecteur (figure 9).

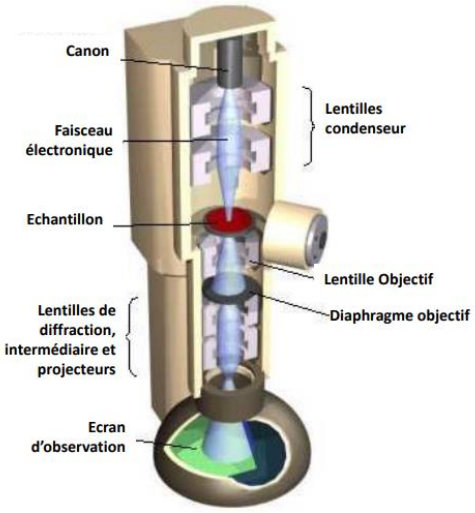


Figure 9: Schéma des principaux constituants d'un microscope électronique en transmission

Selon les performances analytiques souhaitées (et le coût !), plusieurs sources d'électrons existent en MET. Les sources d'électrons fréquemment rencontrées sont le filament de tungstène (W) et l'hexaborure de lanthane (LaB_6). Ce sont les plus anciennes sources et fonctionnent sur le principe de l'émission thermoïonique. Leur faible coût ainsi que leur facilité de mise en œuvre les ont rendus très populaires. Nous avons collecté la majorité des micrographies avec un MET (Philips CM20, Orléans) équipé d'un filament de LaB_6, fonctionnant à 200 kV et équipé d'une sonde EDX de taille minimale 20 à 30 nm. Ce MET d'ancienne génération ne dispose pas de dispositifs de correction des aberrations optiques.

Dans les années 90, l'apparition des canons à émission de champ (FEG) a amélioré considérablement les capacités analytiques et permet l'utilisation d'une sonde de taille sub-nanométrique et de faible dispersion en énergie (0,7 eV). Une autre technologie utilisant des canons à émission de champ froid (CFEG Cold Field Emission Gun), relativement ancienne permet d'accéder à une dispersion d'énergie plus faible de l'ordre de 0,3 eV. Les canons CFEG sont principalement utilisés sur des appareils de hautes performances analytiques, essentiellement consacrés à la spectroscopie EELS et à l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF High Angle Annular Dark field). Le deuxième appareil que l'on a utilisé pour acquérir des micrographies en MET (Jussieu, laboratoire IMPMC) est équipé d'un canon à émission de champ (FEG) (JEOL JEM-2100F), fonctionnant à 200 kV et équipé d'un mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) et d'une sonde EDX ce qui a permis de réaliser des cartographies chimiques.

Le système d'illumination du MET est schématiquement constitué de plusieurs lentilles condenseurs qui permettent de contrôler le mode d'éclairage de l'échantillon en fonction du mode d'analyse choisi. En imagerie conventionnelle, le système permet d'adapter la zone éclairée au grandissement. En mode diffraction, les MET modernes rendent possible l'utilisation d'un faisceau parallèle jusqu'à une taille de l'ordre de quelques nanomètres. De nos jours, il est possible d'obtenir une sonde électronique de taille de l'ordre de 50 pm, grâce à la mise au point de dispositifs de correction des aberrations des lentilles électromagnétiques du système condenseur. Ces développements sont mis à profit pour l'imagerie en mode balayage à champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF) technique d'imagerie que l'on a également utilisée pour acquérir des micrographies à Jussieu.

Les caractéristiques de la lentille objectif du microscope définissent les performances du MET en termes de résolution, de contraste, d'amplitude de rotation de l'échantillon. Elle peut être utilisée selon trois modes, en association avec le système de projection : le mode images, le mode diffraction et le mode haute résolution.

Les techniques MET principalement utilisées au cours de ma thèse sont : l'imagerie classique en transmission en champ clair, l'imagerie en champ sombre, l'imagerie chimique en EFTEM, le STEM-HAADF et la diffraction électronique.

II.3.2.b. Le mode Image :

En mode image, les électrons traversent l'échantillon. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. On observe ainsi en plaçant le détecteur dans le plan image (plaque photographique) une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons.

II.3.2.b.a. Mode image en champ clair

En imagerie conventionnelle du mode champ clair, l'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon (figure 10). Ce sont donc uniquement les électrons non diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom : champ clair (BF pour Bright Field en anglais).

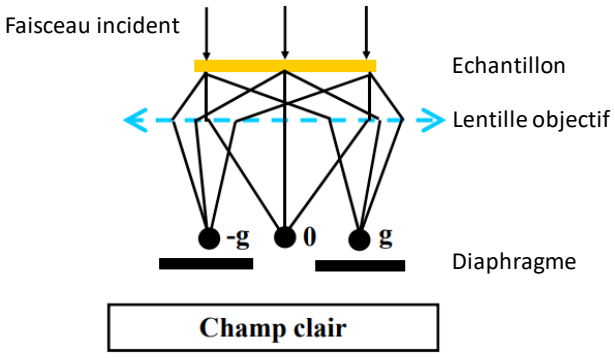


Figure 10: Mode d'image en champ clair avec diaphragme du MET

Il existe aussi un mode champ clair sans diaphragme. Dans ce cas, tous les faisceaux transmis et diffractés sont utilisés pour former l'image. Le contraste dépend alors du numéro atomique Z des constituants de l'échantillon. En effet, les électrons qui traversent l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques et être déviés avec de grands angles. Ils ne sont alors pas détectés. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique Z des constituants de l'échantillon et l'épaisseur de ce dernier. Les éléments lourds apparaissent donc plus sombres et les éléments légers plus clairs. Sur une lame mince ou une poudre finement broyée, on peut obtenir ainsi le contraste chimique dans l'échantillons (figure 11).

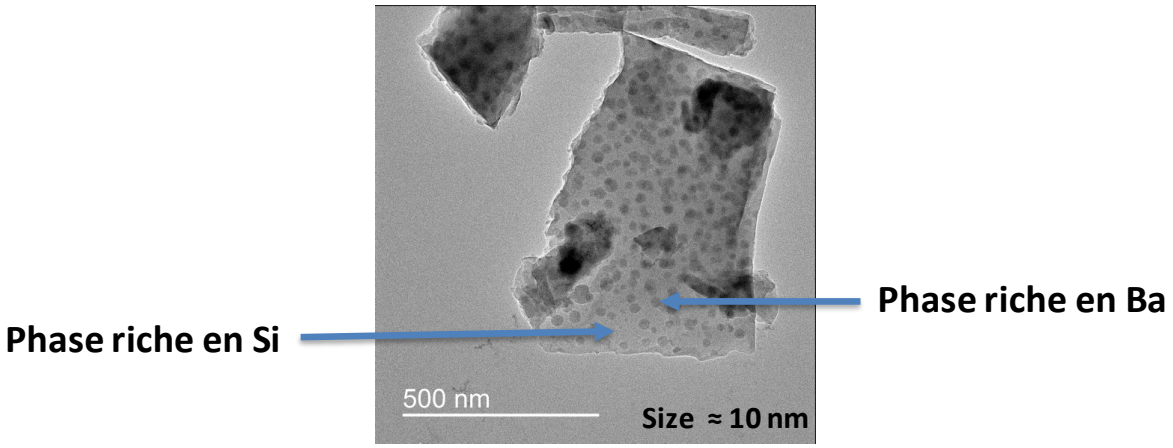


Figure 11: Micrographie MET en champ clair sans diaphragme d'un verre borosilicate de baryum du système BaBS séparé en phases par décomposition de type nucléation croissance. Le contraste est un contraste de densité électronique, les nodules de démixtion sont donc riches en Ba et la matrice riche en Si.

II.3.2.b.b. Mode image en champ sombre

En imagerie du mode champ sombre, un diaphragme est placé dans le plan focal. On peut alors sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier (figure 12). Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom : champ sombre (DF pour Dark Field en anglais).

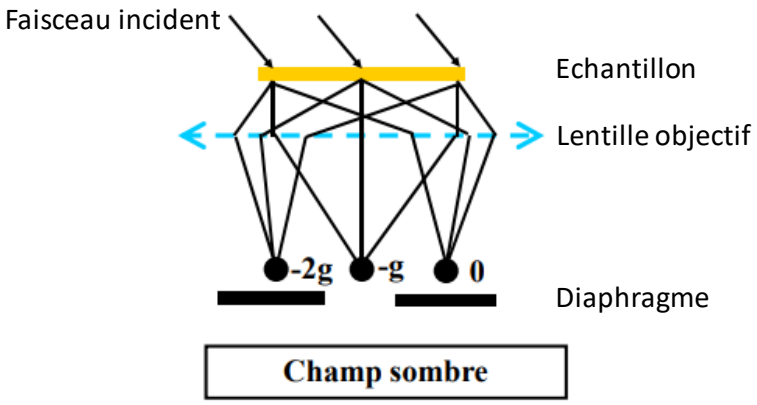


Figure 12: Mode image en champ sombre du MET

Ce mode permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction. Ainsi les images en champ sombre sont acquises sur les échantillons de vitrocéramique (figure 13).

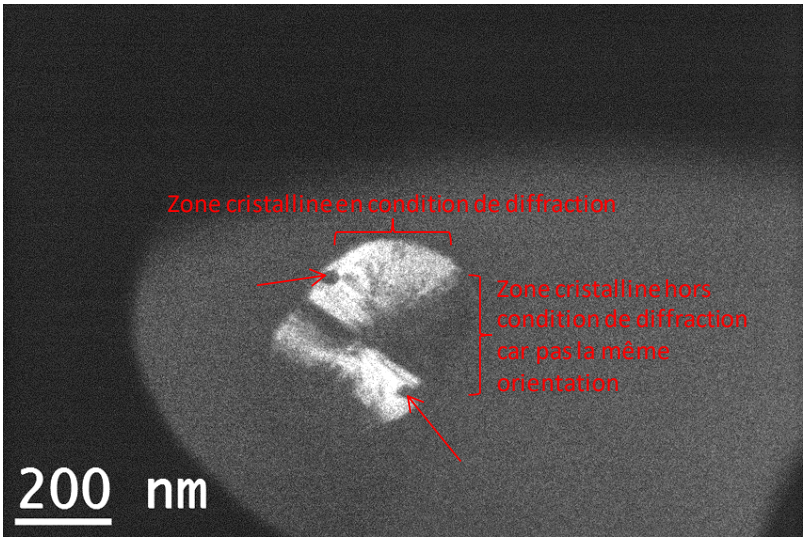


Figure 13: Micrographie MET en champ sombre d'une vitrocéramique de borosilicate de lanthane du système LaBS avec des cristallites anisotrope. Les zones brillantes correspondent à celle qui diffractent le faisceau.

II.3.2.b.c. Imagerie en EFTEM (Energy-filtered transmission electron microscopy)

L'imagerie en EFTEM est une technique utilisée en microscopie électronique à transmission, dans laquelle seuls des électrons avec une certaine énergie cinétiques particulières sont détectés pour former l'image. Il s'agit des électrons diffusés élastiquement. En effet grâce à l'introduction de prismes magnétiques dans les appareils, il est possible de filtrer en énergie les électrons. Cette technique permet donc d'obtenir des images formées avec les seuls électrons diffusés élastiquement en excluant tous les électrons diffusés inélastiquement ce qui permet d'améliorer significativement le contraste en particulier si l'échantillon est épais. Dans la mesure ou la perte d'énergie dépend de la nature chimique des éléments dans l'échantillon, l'image filtrée en énergie permet d'obtenir une image chimique de l'échantillon (figure 14).

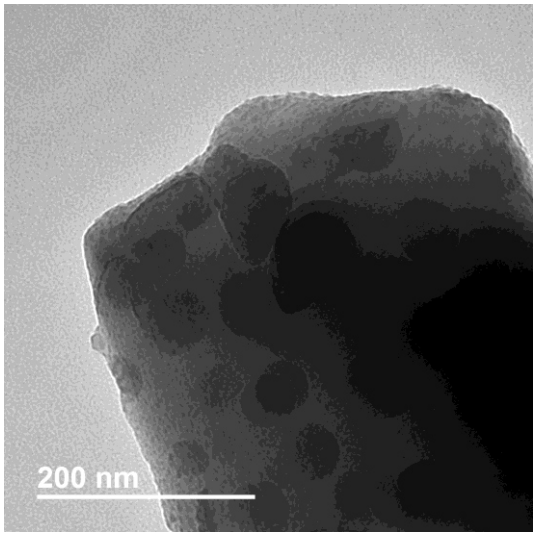


Figure 14: Micrographie EFTEM d'un échantillons de borosilicate de baryum du système BaBS séparé en phases. Le contraste observé est un contraste chimique, on a donc des nodules de démixtion riche en Baryum.

II.3.2.b.d. Imagerie en STEM-HAADF

Le mode STEM-HAADF est une méthode STEM qui reçoit des électrons dispersés inélastiquement à des grands angles à l'aide d'un détecteur HAADF. Dans ce mode, le faisceau d'électrons incidents n'est plus parallèle mais au contraire condensé en une sonde focalisée balayant la surface de l'échantillon. Un détecteur annulaire est placé dans le plan focal de la lentille objectif, permettant ainsi de collecter les électrons diffusés inélastiquement aux grands angles (> 50 mrad) par l'échantillon et d'obtenir une image de champ sombre annulaire, aussi appelée image en contraste de Z (figure 15).

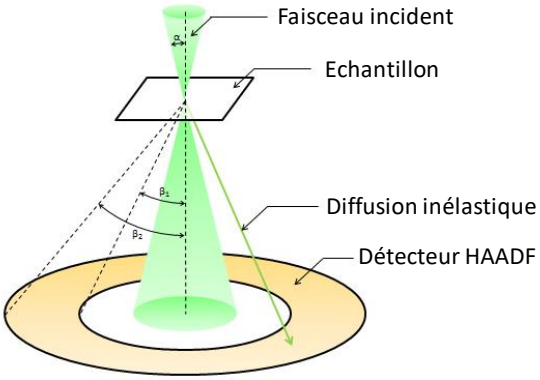


Figure 15: Relation entre le demi-angle de convergence du faisceau d'électrons incidents et les demi-angles d'acceptation du détecteur pour le mode STEM-HAADF. Les demi-angles internes et externes typiques du détecteur sont respectivement β_1 = ~ 50 mrad et β_2 = ~ 200 mrad, détectant des électrons dispersés inélastiquement à des grands angles.

L'imagerie de contraste Z doit simplement son nom au fait que le contraste y est proportionnel au numéro atomique des éléments constituants l'échantillon. Un exemple de micrographie STEM-HAADF et donné sur la figure 16.

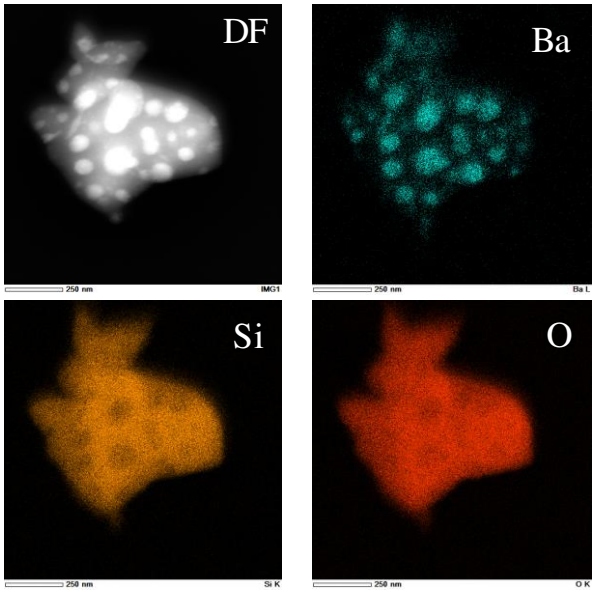


Figure 16: Cartographie en STEM-HAADF d'un échantillon de borosilicate de baryum démixé : DF représente l'image en champ sombre, Ba la cartographie STEM-HAADF en baryum, O la cartographie en oxygène et Si la cartographie en silicium. On peut aisément corréler le contraste de l'image en champ sombre avec la composition chimique des différentes phases. Les nodules sont riches en baryum et pauvres en silicium.

II.3.2.c. Le mode diffraction

Le mode diffraction est basé lui sur le comportement ondulatoire des électrons. De Broglie affirma en 1924 que toute particule possède une dualité onde/corpuscule. Un électron se comporte donc comme une onde[5] [3]. Lorsque cette onde rencontre un cristal, il y a alors diffraction : l'onde est déviée et la direction de l'onde diffractée dépend de la nature et de l'agencement des plans cristallins. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon (figure 17). On peut ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation, identification des phases cristallines...).

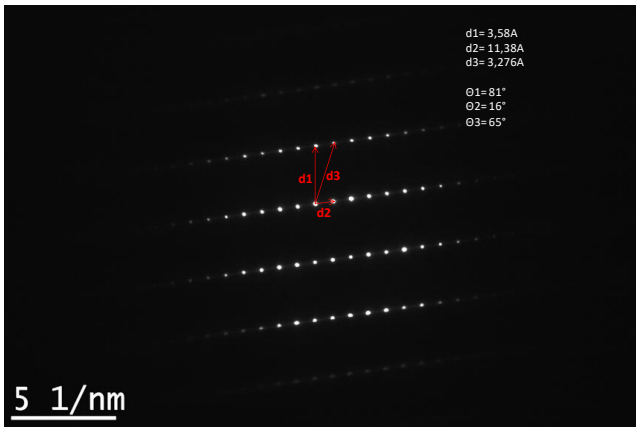


Figure 17: Cliché de diffraction électronique sur une cristallite orientée d'un vitrocéramique de borosilicate de lanthane du système LaBS. Ce cliché de diffraction permet de déterminer les paramètres du réseau cristallin.

II.4. La Diffraction des Rayons X sur poudre à Température ambiante

Les rayons X ont été découverts par le physicien allemand Röntgen en 1895 [4]. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström et sont à la base de différentes techniques d'analyses (radiographie, spectroscopie et diffractométrie).

Un cristal est constitué d'un arrangement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif qui se répète périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques étant du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X ($\boldsymbol{\lambda}$), un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X selon la loi de Bragg $\boldsymbol{2dsin\theta = n\lambda}$ [5] avec $\boldsymbol{d}$ la distance réticulaire ou distance entre deux plans cristallins consécutifs, θ l'angle de diffraction et n l'ordre de diffraction.

Ainsi, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl en 1913 [5] puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

---

[5] La relation de De Broglie montre que la longueur d'onde d'une onde de matière est inversement proportionnelle à la quantité de mouvement de la particule, $\lambda = h/p$. λ désigne la longueur d'onde, p la quantité de mouvement et h la constante de Planck.

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène par effet thermoïonique sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de différents matériaux selon les applications visées.

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde λ = 1,54 Å (après filtrage par le Nickel) et le molybdène, λ = 0,709 Å. Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que le paramètre de maille du réseau. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structures de monocristaux de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres en science des matériaux car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

Une autre source de rayonnements X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain aux rayons X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre).

Pour déterminer la nature des phases cristallines, des diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été enregistrés avec un diffractomètre (Bruker Advance – laboratoire CEMHTI) utilisant une géométrie de Bragg – Brentano et un rayonnement $CuK\alpha_{1,2}$ (λ = 1,54178 Å) et un détecteur LunxEye XE (figure 18).

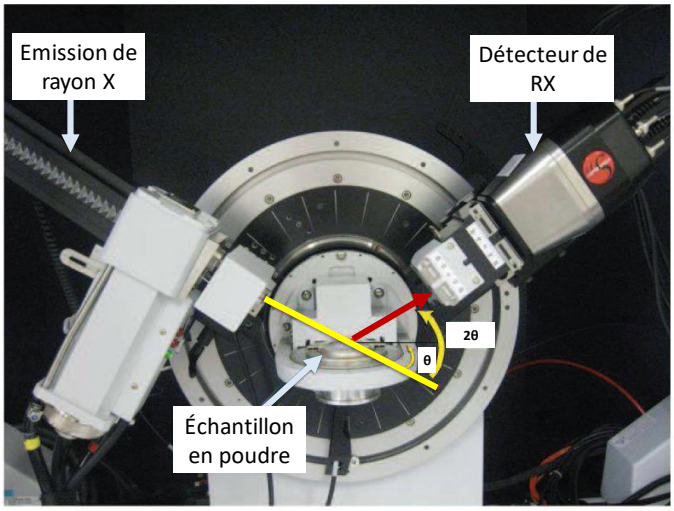


Figure 18: Diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano θ-2θ utilisé pour acquérir les diffractogrammes à température ambiante des échantillons étudiés au cours de ma thèse.

L'échantillon en poudre est placé sur un support plan et Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis enregistré par le détecteur qui tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double. De ce fait, l'angle de diffraction (2θ) est constamment égal au double de l'angle de réflexion (θ). A Chaque fois que les conditions de Bragg sont réunies, le faisceau primaire est réfléchi par une famille de plans des cristaux de l'échantillon, vers le détecteur. L'intensité du rayonnement réfléchi est mesurée à l'aide d'un détecteur raccordé à l'électronique de mesure en

fonction de l'angle (2θ). Le diffractogramme résultant (figure 19) permet ainsi d'identifier les phases cristallines à l'aide de la base de données ICSD. Les diffractogrammes pour l'identification des phases, les sont acquis entre 13 et 70° (2θ) avec un pas de 0,02° pour un temps d'acquisition de 0,5 s par pas.

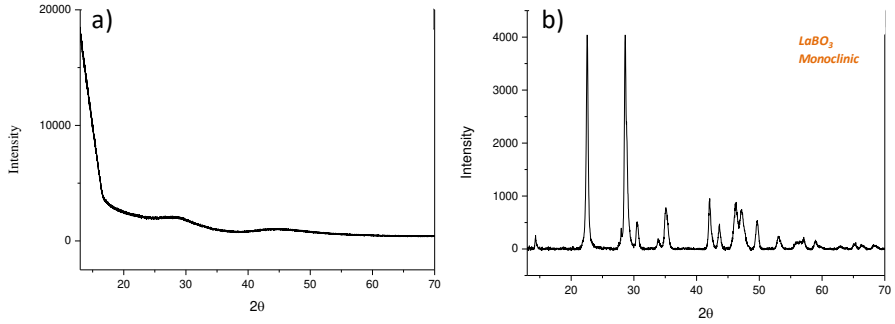


Figure 19: Diffractogrammes des rayons X :a) un échantillon borosilicate de lanthane du système LaBS totalement amorphe avec un signal de diffusion caractéristique des verres, b) un échantillon borosilicate de lanthane du système LaBS partiellement cristallisé où on distingue des pics de diffraction de la phase $LaBO_3$ monoclinique, d'après la base de données ICSD.

II.5. La Diffraction des Rayons X à haute Température

Des études *in situ* sont également réalisées grâce à deux fours Anton Paar (modèles HTK1200N et HTK16) montés à l'emplacement du porte échantillon d'un diffractomètre Bruker D8. Comme leur nom l'indique, ils permettent d'acquérir des diffractogrammes depuis la température ambiante jusqu'à 1200 et 1600 °C respectivement. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un creuset en alumine à l'intérieur du four HTK12 ou sur un ruban de platine pour le modèle HTK16. Ces deux fours montés sur le diffractomètre permettent notamment de suivre les cinétiques de cristallisation du verre et ainsi de déterminer la nature des accidents thermiques (pics de cristallisation) observés en analyse thermique. Le type de diffractogramme obtenu est représenté sur la figure 20.

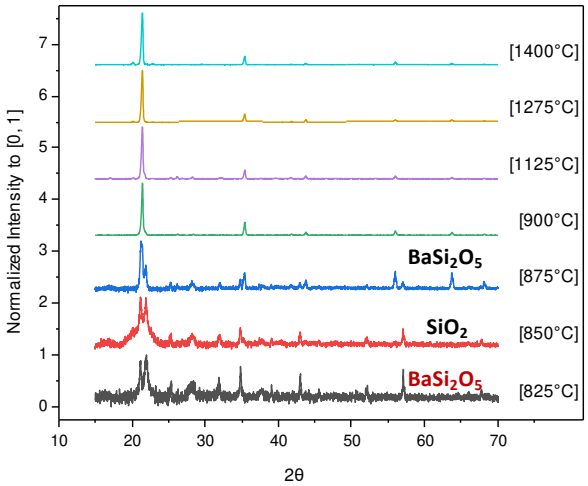


Figure 20: Diffractogrammes in situ obtenus à partir d'un échantillon de borosilicate de baryum du système BaBS. On peut observer l'apparition des différentes phases cristallines à différentes températures.

II.6. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide est devenue un outil indispensable pour la caractérisation de la structure, à l'échelle des premières sphères de coordinence (échelle nanométrique ou atomique), de matériaux principalement diélectriques, qu'ils soient organiques, inorganiques ou hybrides. En effet cette technique permet d'observer sélectivement la signature spectroscopique de nombreux noyaux des atomes constitutifs de ces matériaux (H, C, Si, P, O, Li, Na, B, Al...) et d'en tirer des informations structurales détaillées, en particulier dans le cas de matériaux complexes polyphasés, faiblement cristallins, amorphes ou vitreux. Elle est donc aujourd'hui largement utilisée comme moyen de diagnostic pour décrire des processus de synthèse : chimie douce, sol-gel ou réaction en phase solide, pour caractériser l'évolution de matériaux soumis à diverses contraintes : traitements thermiques, vieillissement, dégâts d'irradiation, ou encore pour mieux décrire ou mieux comprendre des propriétés particulières : propriétés mécaniques, conduction ionique ou électronique, photonique...

II.6.1. Historique

Depuis sa découverte en 1945 par deux équipes américaines : Purcell, Torrey et Pound à Harvard [6]; et Bloch, Hansen et Packard à Stanford [7], la RMN a connu d'incroyables développements technologiques, motivés par la diversité de ses applications. Elle est devenu un outil essentiel pour la caractérisation à l'échelle atomique ou moléculaire d'un vaste ensemble de systèmes : surfaces métalliques, catalyseurs, polymères, supraconducteurs, verres, cristaux liquides, intermédiaires de synthèse, assemblages supramoléculaires, produits naturels, médicaments, membranes, protéines… Les applications potentielles de la RMN ne sont limitées que par le défi et le coût du développement de la technologie capable de produire des aimants de très hauts champs magnétiques.

Deux facteurs ont essentiellement contribué aux progrès extraordinaires de la RMN :

- Dans un premier temps, l'augmentation du champ magnétique des aimants des spectromètres RMN (passant de 0,9 à 23 T) a permis l'analyse de systèmes de plus en plus complexes et a contribué à l'élargissement du domaine d'application de la RMN.
- Le deuxième facteur de ces progrès phénoménaux concerne les avancées faites par les groupes de recherche au niveau des séquences des expériences RMN.

Avant de détailler les principes physiques du phénomène de résonance magnétique nucléaire ainsi que les différentes expériences mise en œuvre pour l'étude structurale de nos verres, passons en revue quelques avancées majeures et historiques qui ont marqué les avancés faites en RMN.

En 1950, Erwin Hahn découvre les échos de spin [8] à la base des nombreuses techniques multi-impulsionnelles utilisées de nos jours. W. Proctor [9] et W. Dickinson [10] découvrent indépendamment le phénomène de déplacement chimique, notion fondamentale pour l'essor des applications de la RMN en chimie organique la même année. En 1959, E.R. Andrew introduit la RMN MAS [11]. Il démontre que la rotation de l'échantillon autour d'un axe particulier orienté à l'angle dit angle magique permet d'obtenir des spectres résolus en RMN des solides. La conception de la spectroscopie RMN par transformée de Fourier (RMN impulsionnelle) par Richard R. Ernst en 1966 [12] est sans doute une étape majeure dans le développement de la RMN grâce aux développements de l'informatique et des puissances de calcul. En effet, Le passage dans le domaine fréquentiel par transformée de Fourier a permis d'augmenter la sensibilité de l'expérience d'un facteur 100 [13]. Ceci a été un grand bond en avant pour la spectroscopie RMN. En 1971, Jeneer proposa une méthode pouvant conduire à l'acquisition de spectres de corrélation bidimensionnels en tirant partie de la

transformée de Fourier. Ernst fit la démonstration expérimentale de cette proposition en 1975 et montra qu'il était possible d'établir des connectivités entre les atomes des molécules. Ensuite, en quelques années, des dizaines de séquences RMN sont nées, capables de sonder les connectivités à travers les liaisons (COSY pour COrrelated SpectroscopY), à travers l'espace (NOESY pour Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY), par échange chimique (EXSY pour EXchange SpectroscopY) ou encore entre hétéronoyaux (HSQC pour Heteronuclear Single Quantum Coherence) Ceci fut la démonstration que la RMN ne se limitait pas à une méthode pour obtenir les déplacements chimiques des protons dans une molécule, mais qu'elle pouvait s'adapter à une grande diversité de problèmes.

II.6.2. Principes de base de la RMN

Avant de décrire les détails des différentes expériences complexes utilisées au cours de ma thèse pour sonder la structure de nos verres, nous proposons une description des principes physiques de base du phénomène de résonance magnétique nucléaire permettant de réaliser de la spectroscopie RMN. Nous abordons ainsi les notions de moment magnétique pour un spin isolé, de la loi de distribution statistique de Boltzmann et de magnétisation macroscopique pour une population de spins avec les modèles énergétiques et vectoriels, ainsi que les interactions magnétiques externe de Zeeman et internes de déplacement chimique, de couplage j, de couplage dipolaire ou encore les interactions quadripolaires mises en jeu lors d'une expérience RMN.

II.6.2.a. Le magnétisme des noyaux atomiques

Le magnétisme des noyaux atomiques est lié à la propriété de spin. Originellement, le postulat d'existence d'un spin a été introduit théoriquement pour l'électron [14], afin d'expliquer l'existence des doublets séries dans les spectres atomiques des alcalins et a été plus tard généralisé à toute particule élémentaire et donc aux noyaux atomiques. Le spin est d'abord une propriété intrinsèque, quantique, de toute particule isolée relative à son moment cinétique intrinsèque. On peut simplifier cette propriété en imaginant que la particule tourne sur elle-même, bien que la réalité physique soit plus complexe compte-tenu de la nature quantique du vecteur moment cinétique de spin. Le spin possède un nombre quantique de spin I. Il vaut 1/2 pour les fermions (neutron, proton, électron) et est entier pour les bosons ($I = 0$ pour le photon). Pour les noyaux atomiques, le spin est le résultat du couplage entre les moments angulaires ou cinétique des neutrons et des protons le constituant. La valeur du nombre quantique de spin nucléaire peut être donnée de manière empirique en fonction des nombres de protons et neutrons.

- Si les nombres de neutrons et de protons du noyau sont pairs, le nombre quantique de spin est nul. On peut citer comme exemple ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S…
- Si le nombre de neutrons est impair et le nombre de protons pair ou encore le nombre de neutrons pair et le nombre de protons impair, le nombre quantique de spin est un demi-entier. Exemples :
  - $I = 1/2$: ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{77}Se, ^{113}Cd, ^{119}Sn, ^{195}Pt, ^{199}Hg…
  - $I = 3/2$: ^{7}Li, ^{9}Be, ^{11}B, ^{23}Na, ^{33}S, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{39}K, ^{63}Cu, ^{65}Cu, ^{79}Br, ^{81}Br…
  - $I = 5/2$: ^{17}O, ^{25}Mg, ^{27}Al, ^{55}Mn, ^{67}Zn…

- Si le nombre de neutrons et de protons du noyau sont impairs, le nombre quantique de spin est entier exemple $I = 1$ pour les noyaux ^{2}H, ^{6}Li, ^{14}N… ; I = 2 (^{58}Co) ; I = 3 (^{10}B)…

Le nombre quantique de spin I résulte de la nature quantique du module du moment cinétique de spin $\vec{I}$ (équation (1)).

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} * \frac{h}{2\pi} = \sqrt{I(I+1)} * \hbar \quad (1)$$

h est la constante de Planck ; $\hbar$ appelée « h-bar » est égal à $\frac{h}{2\pi}$. La direction et le sens du vecteur moment cinétique de spin sont à priori quelconque, puisque seul le module (I) et la projection sur l'axe z (I_z) sont quantifiés. La charge du noyau permet, par le biais du rapport gyromagnétique γ, d'associer un vecteur moment magnétique nucléaire de spin $\vec{\mu}$ au vecteur moment cinétique de spin $\vec{I}$ par l'équation 2:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2)$$

$$|\vec{\mu}| = \gamma\hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (3)$$

Avec γ la constante gyromagnétique (en rad.s^{-1}.T^{-1}) , propre à chaque noyau. Compte-tenu de l'équation (3) on peut voir que seuls les noyaux dont le nombre quantique de spin est non nul ($I \neq 0$) peuvent faire l'objet d'études en spectroscopie RMN. Ces noyaux de spin non nul sont appelés noyaux magnétiques. Ils se comportent alors comme des dipôles magnétiques qui peuvent interagir avec un champ magnétique externe. En pratique, les noyaux qui ont un nombre quantique de spin $I = 1/2$ ont une distribution quasi sphérique des charges nucléaire . De ce fait, ils n'ont pas de moment quadripolaire électrique. Ils auront donc une interaction uniforme avec un champ magnétique extérieur. Les spectres RMN résultants de l'étude de ce type de noyaux en phase liquide donnent des pics fins pour la plupart facilement exploitables.

D'un autre côté, les noyaux atomiques avec un nombre quantique de spin $I > 1/2$, ont une distribution de charge non uniforme comme on peut le voir sur la figure 21. La distribution non uniforme des charges entraine l'apparition d'un moment quadripolaire électrique. Ceci entraine un élargissement des pics sur le spectre dû à l'interaction avec les niveaux d'énergie, ce qui rend délicat les interprétations comme nous le verrons dans la suite.

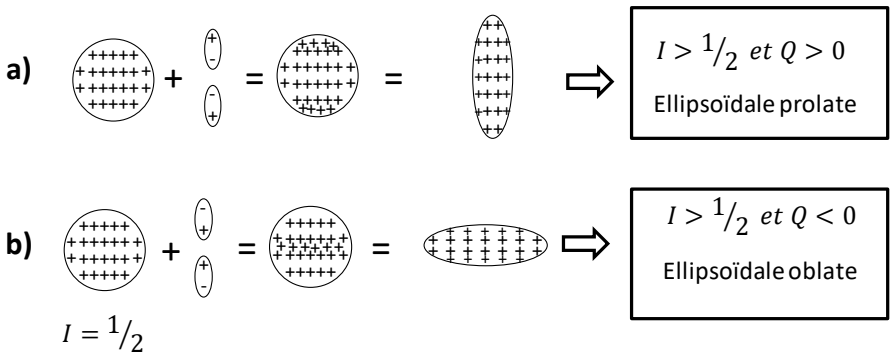


Figure 21: Distribution des charges nucléaires pour les noyaux quadripolaires : a) pour un spin I > ½ avec un moment quadripolaire positif avec une distribution des charges ellipsoïdale prolate, b) pour un spin I > ½ avec un moment quadripolaire négatif avec une distribution des charges ellipsoïdale oblate.

La distribution des charges représentée sur la figure 21a) peut être considérée comme l'addition d'une distribution de charge uniforme d'un noyau de nombre quantique de spin $I = 1/2$ et d'une paire de dipôles électriques, dont les « pôles » négatifs sont orientés vers l'axe « équateur » nucléaire. Ceci conduit à la distribution de charge positive concentrée aux deux « pôles » du Noyau. Si l'on étend de façon longitudinale la zone de charges pour avoir une distribution de charge uniforme, on obtient une forme géométrique ellipsoïdale prolate. Il apparait alors un moment quadripolaire électrique positif donné par l'équation suivante:

$$Q = \frac{2}{5} * Z * (b^2 - a^2) \tag{4}$$

Q est le moment quadripolaire électrique du sphéroïde ; b et a représentent respectivement les demi-axes longitudinal et transversal ; Z représente la charge de l'ellipsoïde. Le même raisonnement s'applique pour la distribution de charges présentée sur la figure 21b) où il apparait un moment quadripolaire électrique négatif. Il existe de la méthodologie permettant d'obtenir des spectres résolus de ces noyaux dits quadripolaires comme nous allons le voir dans la suite.

II.6.2.b. Quantification du moment cinétique de spin, du moment magnétique nucléaire et de l'hamiltonien de Zeeman

Selon les lois de la mécanique quantique, lorsqu'un noyau de nombre quantique de spin I non nul est placé dans un champ magnétique statique homogène $\overrightarrow{B_0}$, aligné suivant la direction $\vec{z}$, le moment cinétique de spin du noyau est quantifié et adopte l'une des $(2I + 1)$ orientations possibles par rapport au champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$ (figure 22). Les projections admises du moment cinétique sur l'axe $\vec{z}$, I_z, sont limitées à plusieurs valeurs discrètes, données par l'équation 5 :

$$I_z = m\hbar \tag{5}$$

Avec m est le nombre quantique magnétique du noyau. Il peut prendre $(2I + 1)$ valeurs possibles (6) :

$$m = I, I - 1, I - 2 \ldots - I \tag{6}$$

Les projections des moments dipolaires magnétiques du noyau sur l'axe $\vec{z}$, sont donnés par l'équation 7.

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma m\hbar \tag{7}$$

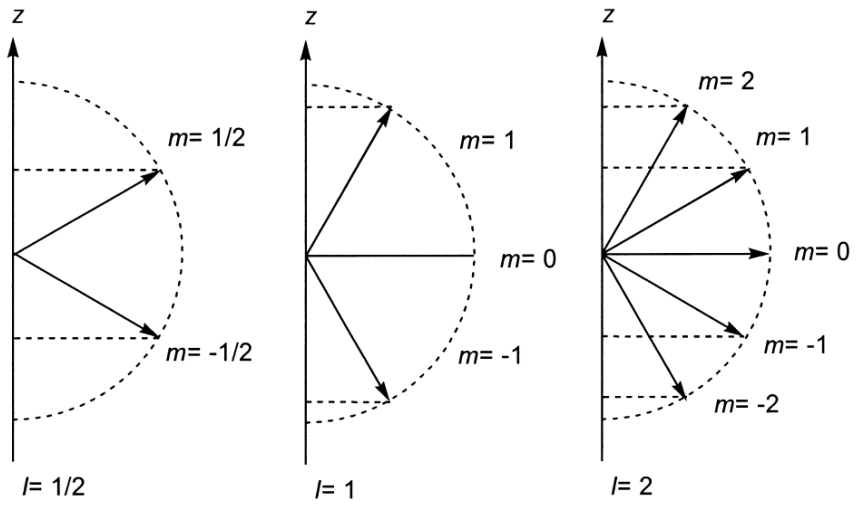


Figure 22: les différentes orientations possibles du moment angulaire ou cinétique de spin données par les valeurs de m (m=I,I-1,I-2…-I).

Lorsqu'un noyau est placé dans un champ magnétique externe homogène, $\overrightarrow{B_0}$, le long de l'axe $\vec{z}$, l'énergie du noyau est décrite par l'hamiltonien de Zeeman équation 8, qui définit l'interaction entre le champ $\overrightarrow{B_0}$ et les moments dipolaires magnétiques nucléaires.

$$\widehat{\mathcal{H}}_z = -\vec{\mu}.\overrightarrow{B_0} = -\gamma.B_0 I_z \tag{8}$$

Si on remplace I_z par son expression de l'équation 5 dans l'équation 8, l'énergie de Zeeman s'écrit alors:

$$E = -\gamma m\hbar B_0 \tag{9}$$

Ainsi, la différence d'énergie entre deux niveau est donnée par:

$$\Delta E = -\gamma \Delta \mathrm{m}\hbar B_0 \tag{10}$$

Selon la règle de sélection de la mécanique quantique, seules les transitions avec $\Delta m = \pm 1$ sont admissibles, de sorte que la différence d'énergie pour les transitions autorisées est donnée par.

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{11}$$

II.6.3. Résonance et Précession de Larmor

II.6.3.a. Modèle énergétique

Comme il a été décrit ci-dessus et illustré sur la figure 22, Il existe différents niveaux d'énergie quantifié pour un noyau de spin non nul (possédant un moment magnétique) placé dans un champ magnétique statique. Le noyau peut subir des transitions lorsqu'il est excité par un photon. Ce photon doit avoir la fréquence ν_0 donnée par l'équation 12. La transition entre les différents niveaux d'énergie provoquée par le photon de fréquence ν_0 correspond à la résonance du point de vu énergétique (figure 23).

$$h\nu_0 = \gamma\hbar B_0 \;\Rightarrow\; \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{12}$$

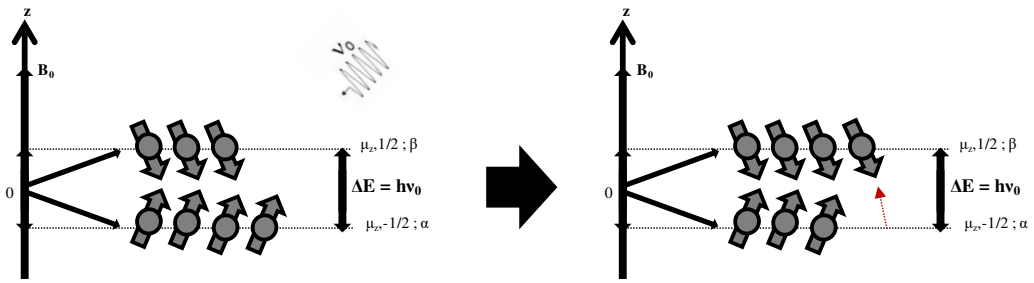


Figure 23: Considération énergétique du phénomène de résonance. La flèche rouge indique une transition de niveau d'un spin de l'état α à l'état β lorsqu'on lui apporte un photon de fréquence ν_0.

II.6.3.b. Approche semi classique : Model vectoriel

Considérons une région avec un champ magnétique statique $\overrightarrow{B_0} = B_0\vec{z}$ orienté dans la direction de $\vec{z}$ du système de référence du laboratoire ($\mathbb{R}_{Lab}$), et introduisons un spin nucléaire isolé $\vec{I}$, qui forme un angle θ avec $\vec{z}$. A ce spin est associé un moment dipolaire magnétique selon l'équation 2. Le spin est alors soumis au moment de force qui tend à l'aligner selon $\vec{z}$. Par conservation du moment cinétique, le spin effectue un mouvement de précession autour de $\overrightarrow{B_0}$ avec un angle θ. L'équation du mouvement du spin nucléaire placé dans le champ $\overrightarrow{B_0}$ est alors donnée par l'équation 13 [15] :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \wedge \overrightarrow{B_0} \tag{13}$$

En projetant l'équation 13 sur les axes (x, y, z) du référentiel fixe du laboratoire ($\mathbb{R}_{Lab}$), on obtient les équations du mouvement pour chaque composante de $\vec{\mu}$:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma B_0 \mu_y \tag{14}$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma B_0 \mu_x \tag{15}$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \tag{16}$$

Les équations (14 - 16) décrivent le mouvement de précession de $\vec{\mu}$ autour de $\overrightarrow{B_0}$ à la fréquence $\omega_L = -\gamma B_0$ appelée fréquence de Larmor[6]. Le signe négatif indique que le mouvement a lieu dans le sens horaire. Ainsi, lorsque le spin est placé dans un champ magnétique externe statique dirigé le long de l'axe $\vec{z}$, il se produit un mouvement de précession du noyau autour de l'axe de $\vec{\mu}\, B_0$ selon un angle θ avec $\vec{z}$. Ce mouvement de précession est appelé la précession de Larmor (figure 24).

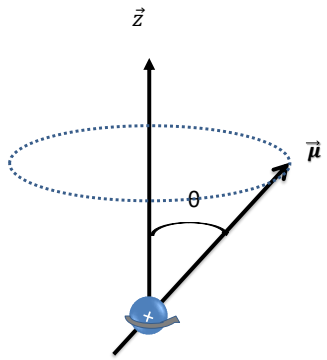


Figure 24: Mouvement de précession d'un noyau de spin non nul dans un champ magnétique statique aligné avec $\vec{z}$.

Si on souhaite modifier l'angle θ de precession, on applique dans le plan (x, y) du référentiel $(\mathbb{R}_{Lab})$ pendant un temps τ, un champ magnétique oscillant $\overrightarrow{B_1}$ de manière à faire varier l'orientation de $\vec{\mu}$, le faisant ainsi précesser autour de la direction du champ $\overrightarrow{B_1}$ lui-même. Un tel champ est appelé champ de radiofréquence (rf) car il est généré par une bobine placée dans le plan (x, y) dans laquelle circule un courant alternatif avec une fréquence typiquement comprise entre 10 kHz et 300 MHz. Ce champ rf peut être vu comme la somme de deux composantes polarisées de façon circulaire et d'amplitude B_1, qui tournent, respectivement en sens horaire et trigonométrique. Dans une expérience RMN, on suppose la condition suivante : $B_1 \ll B_0$ Il en découle que seule la composante qui tourne dans la même direction que $\vec{\mu}$ contribue à en modifier l'orientation en sommant son effet sur les différentes périodes de précession du moment magnétique ; en revanche, la composante qui tourne en sens opposé, a une contribution nulle sur une période, et son action peut donc être négligée.

L'expression analytique d'un champ tournant à la fréquence ω_{rf} dans le plan (x, y) est donnée par :

$$\overrightarrow{B_1} = B_1\left[cos(\omega_{rf} t)\vec{x} + sin(\omega_{rf} t)\vec{y}\right] \tag{17}$$

[6] Le terme fréquence de Larmor utilisé pour $\omega_L = -\gamma B_0$ est un convention : il s'agit en réalité d'une vitesse angulaire (rad/s).

De ce fait, en présence d'un champ rf , l'expression de l'équation mouvement du spin (équation 13) devient [15]:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \wedge \left(\overrightarrow{B_0} + \overrightarrow{B_1}\right) \tag{18}$$

L'action de $\overrightarrow{B_1}$ est très efficace lorsque $\omega_{rf} = \omega_L$.

II.6.3.b.a. Le référentiel tournant

Pour remonter analytiquement à la condition de résonance, il est utile d'introduire un nouveau système de référence (le référentiel tournant (x', y', z') $(\mathbb{R}_{rot})$) en rotation autour du référentiel fixe du laboratoire $(\mathbb{R}_{Lab})$, de manière solidaire avec $\overrightarrow{B_1}$ et avec $z' = z$. On peut ainsi écrire l'équation du mouvement du moment magnétique dans le référentiel $(\mathbb{R}_{Lab})$ en fonction du référentiel tournant $(\mathbb{R}_{rot})$ [15] :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)' + \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu} \tag{19}$$

L'expression $\vec{\Omega} \wedge \vec{\mu}$ du second membre de l'équation 19 exprime la vitesse d'entrainement d'un vecteur fixe dans le référentiel $(\mathbb{R}_{rot})$, $\vec{\Omega} = \omega_{rf}\vec{z}$ représente le vecteur vitesse angulaire qui fournit des informations sur l'axe, la direction et la fréquence de rotation du référentiel $(\mathbb{R}_{rot})$ par rapport au référentiel $(\mathbb{R}_{Lab})$.

L'équation du mouvement du moment magnétique $\vec{\mu}$ dans les référentiels tournants en fonction du champ magnétique efficace donné par $\overrightarrow{B_{eff}} = \left(B_0 + \omega_{rf}/\gamma\right)\overrightarrow{z'} + B_1\overrightarrow{x'}$est obtenue alors en remplaçant l'équation 18 dans 19 et en précisant que le champ $\overrightarrow{B_1}$ est fixe dans le plan (x', y') et qu'il est aligné le long de x' [15] (équation 20) :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)' = \gamma\vec{\mu} \wedge \overrightarrow{B_{eff}} = \vec{\mu} \wedge \left[\left(-\omega_L + \omega_{rf}\right)\overrightarrow{z'} - \omega_1\overrightarrow{x'}\right] \tag{20}$$

Avec $\omega_1 = -\gamma B_1$ qui représente la fréquence de précession du moment magnétique autour du champ $\overrightarrow{B_1}$.

Ainsi, si $\omega_{rf} = \omega_L$ (condition de résonance), dans le référentiel tournant, le moment magnétique subit exclusivement le champ $\overrightarrow{B_1}$ fixe. L'équation 20 devient alors :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)' = \vec{\mu} \wedge \gamma B_1\overrightarrow{x'} = \vec{\mu} \wedge \omega_1\overrightarrow{x'} \tag{21}$$

Donc à la condition de résonance, le champ rf réussit efficacement à faire varier l'angle de précession θ du moment magnétique en le faisant précesser dans le sens horaire, à la fréquence ω_1 autour de l'axe le long duquel il est appliqué.

II.6.3.b.b. Les impulsions

Si on applique le champ $\overrightarrow{B_1}$ sur des intervalles de temps finis τ, on obtient ce qu'on appelle des impulsions rf. La rotation de $\vec{\mu}$ est quantifiée comme un angle de bascule selon la relation 22 [15] :

$$\Delta\theta = \gamma B_1 \tau \tag{22}$$

Les impulsions typiques en MN sont les impulsions π et π/2 qui font basculer l'aimantation de 180° ou 90° respectivement (figure 25).

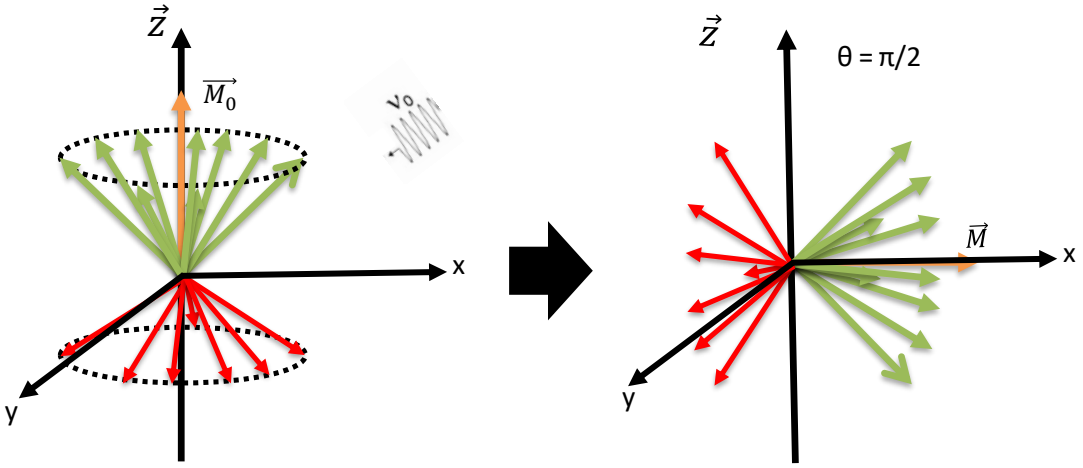


Figure 25: illustration du basculement de l'aimantation dans le plan transverse après une impulsion menant à un angle θ = π/2 pour une population de spins.

II.6.3.c. Population de spin et la loi statistique de Boltzmann

Si on considère un noyau de spin ½ tel que le proton ou le noyau ^{29}Si, il existe deux états énergétiques possibles (2I + 1 = 2) généralement notés α et β. Ces états correspondent à l'orientation des moments magnétiques nucléaires dans le champ $\overrightarrow{B_0}$. Pour une population de spin ½, en l'absence de champ magnétique extérieur[7], l'orientation des spins est quelconque. Les moments magnétiques n'ont donc pas d'orientation préférentielle (figure 26).

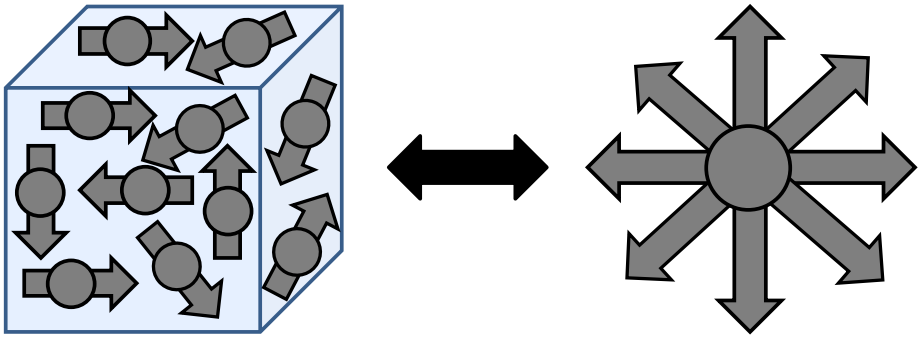
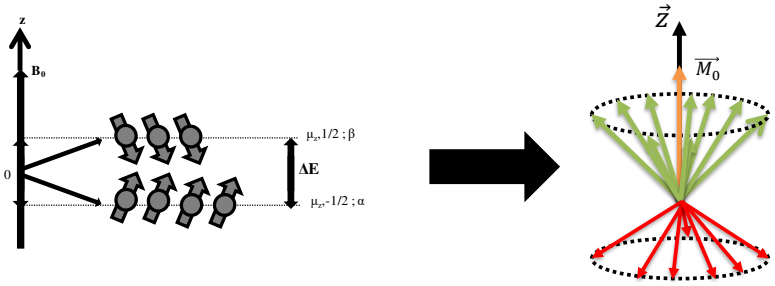


Figure 26: Vision microscopique d'une population de spins en l'absence de champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$, les spins sont dans un état d'énergie dégénéré.

D'un point de vue énergétique, les moments magnétiques sont donc répartis sur un seul niveau d'énergie. Lorsque les spins sont plongés dans un champ magnétique externe, les noyaux devraient tous être sur le premier niveau. Toutefois, l'agitation thermique contraint cette organisation en fournissant à certains noyaux l'énergie nécessaire pour passer sur les niveaux supérieurs. On retrouve ainsi une orientation sensiblement parallèle à $\overrightarrow{B_0}$, (α, position la plus stable), et une orientation sensiblement antiparallèle (β, position là moins stable) (figure 27a).



(a) (b)

Figure 27: Orientations et énergies des noyaux de spin ½ pour $\overrightarrow{B_0}$> 0, m peut prendre les valeurs +½ (état α) ou -½ (état β) ; les orientations, et donc les énergies de ces deux états sont différentes.

---

[7] L'expression « absence de champ magnétique externe » ne désigne pas une absence effective de champ magnétique externe. Cela veut dire que le champ magnétique externe n'est pas suffisamment intense pour contrecarrer les effets thermiques ($\vec{\mu} * \overrightarrow{B_0} \ll k.T$).

La loi statistique de Boltzmann prédit qu'il y a légèrement plus de noyaux orientés dans le sens du champ $\overrightarrow{B_0}$. La répartition de la population sur les différents niveaux est donnée par l'équation de Boltzmann défini par:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/k_B T} \tag{23}$$

N_α et N_β sont respectivement les populations de spin dans les états α et β, $k_B$est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, ΔE est l'écart d'énergie entre les deux niveaux donnés dans l'équation 11.

Cette différence de population, bien qu'elle soit faible (pour les températures et les champs usuels, le rapport $\frac{\Delta E}{kT}$ est de l'ordre de 10^{-6})[8] se manifeste par l'apparition d'une aimantation nucléaire macroscopique $\overrightarrow{M_0}$ dirigée dans la direction du champ $\overrightarrow{B_0}$ (Figure 27b).

Du fait des faibles énergies mises en jeu en RMN, $\Delta E \ll kT$, l'approximation donnée dans l'équation 24 est parfaitement justifié.

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta E}{2kT} = \frac{\gamma h B_0}{4\pi kT} \tag{24}$$

Avec N le nombre total de spin (N_α est donnée par $(\frac{N}{2} + \Delta N)$ et N_β est donnée par $(\frac{N}{2} - \Delta N)$).

L'aimantation macroscopique induite par ΔN ($\overrightarrow{M_0}$) est donnée par l'équation 25.

$$\overrightarrow{M_0} = \Delta N . \vec{\mu} = \frac{N\gamma^2\hbar^2\overrightarrow{B_0}}{4kT} \tag{25}$$

Ainsi, pour augmenter la différence de population (augmenter la sensibilité), on peut augmenter l'intensité du champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$ ou encore le nombre de spin (quantité d'échantillon), mais on peut également diminuer la température.

[8] A noter que la cet écart de population très faible conduit à la faible sensibilité des expériences RMN

II.6.3.d. Retour à l'équilibre et relaxation : Equation de Bloch

L'objectif principal d'une expérience classique de RMN est l'étude du retour à l'équilibre de l'aimantation après avoir perturbé le système avec une ou plusieurs impulsions rf. L'analyse des caractéristiques de ce processus permet de remonter aux informations fondamentales du système étudié.

Considérons un système réel de spin I de la même espèce, immergés dans un champ magnétique statique $\overrightarrow{B_0}$, et concentrons-nous sur l'évolution temporelle de son aimantation après l'avoir éloignée de sa position à l'équilibre par l'intermédiaire d'une impulsion du champ rf $\overrightarrow{B_1}$ appliqué à l'instant $t = 0$. Suite à la perturbation, il est permis de supposer que la présence permanente du champ statique $\overrightarrow{B_0}$ entraîne le retour à l'équilibre de M_z à une vitesse constante et proportionnelle à la différence $M_0 - M_z$ par la relation :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1}(M_0 - M_z) \tag{26}$$

T_1 est appelé temps de relaxation spin-réseau et décrit la vitesse à laquelle M_z retourne à sa valeur d'équilibre M_0 grâce à l'échange énergétique entre le système de spin et son voisinage. L'intégration de cette équation différentielle permet de déterminer l'expression de $M_z(t)$ dans $(\mathbb{R}_{Lab})$ [15] :

$$M_z(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0\left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \tag{27}$$

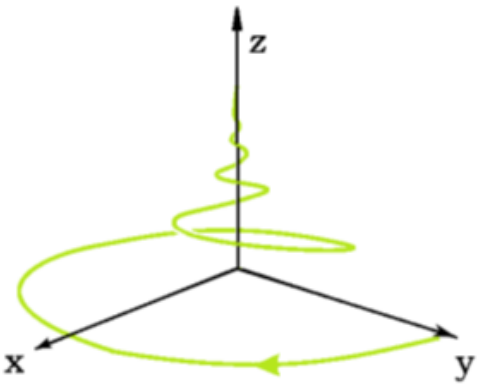


Figure 28: Dynamique du retour à l'équilibre de l'aimantation suite à une impulsion π/2 vu dans le référentiel du laboratoire

En ce qui concerne l'évolution temporelle de la composante M_{xy} , il est nécessaire de prendre en compte un effet supplémentaire par rapport au cas précédent. Chaque noyau constituant le système ressent un champ magnétique local qui correspond à la somme du champ statique externe et d'un champ interne généré par les noyaux voisins. En général, la valeur d'un tel champ varie dans le temps et dans l'espace en raison des fluctuations rapides auxquelles sont soumis les spins nucléaires ; il suit que les moments magnétiques en chaque point du champ principal ne résonnent pas tous à la même fréquence, mais couvrent une certaine distribution centrée autour de ω_L. Pour cette raison, les composantes transversales des spins, qui constituent $\overrightarrow{M_{xy}}$, tendent à se déphaser, réduisant sa valeur

à zéro plus rapidement que s'il s'agissait uniquement de l'interaction spin - réseau. Ce déphasage est dû à l'interaction spin-spin qui contribue à la relaxation de la composante transversale de l'aimantation sans transfert d'énergie au réseau. De ce fait, dans le référentiel fixe ($\mathbb{R}_{Lab}$), l'équation de mouvement de $\overrightarrow{M_{xy}}$ est alors donnée par l'équation 28 [15] :

$$\frac{d\overrightarrow{M_{xy}}}{dt} = \gamma\overrightarrow{M_{xy}} \wedge \overrightarrow{B_0} - \frac{1}{T_2}\overrightarrow{M_{xy}} \tag{28}$$

T_2 est appelé le temps de relaxation spin-spin. Typiquement T_2 est inférieur à T_1.

Les équations différentielles (26) et (28) sont les projections des équations de Bloch le long de la direction du champ statique et du plan perpendiculaire à ce dernier :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \overrightarrow{B_0} - \frac{1}{T_1}(M_0 - M_z)\vec{z} - \frac{1}{T_2}\overrightarrow{M_{xy}} \tag{29}$$

La résolution et projection de l'équation différentielle 29 sur les trois axes de coordonnées du référentielle fixe ($\mathbb{R}_{Lab}$)donne l'évolution du système :

$$M_x(t) = \left(M_x(0)cos\omega_L t - M_y(0)sin\omega_L t\right)e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)} \tag{30}$$

$$M_y(t) = \left(M_y(0)cos\omega_L t - M_x(0)sin\omega_L t\right)e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)} \tag{31}$$

$$M_z(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0\left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \tag{32}$$

Ces équations (30 - 32) montrent que, quand le système n'est pas à l'équilibre thermique, l'aimantation transversale décroît vers zéro de façon exponentielle, précessant dans le sens horaire autours de $\vec{z}$ à la fréquence de Larmor et avec une amplitude égale à γB_0, alors que l'aimantation longitudinale retourne à sa valeur à l'équilibre, toujours avec un comportement exponentiel mais avec une autre constante de temps.

Si on étudie le système de spins dans le référentiel tournant ($\mathbb{R}_{rot}$) et si on le perturbe avec une impulsion $\pi/2$ de manière à rabattre l'aimantation dans le plan (x, y), les équations de Bloch, à la résonance, prennent les formes données dans les équations 33 et 34 respectivement pour les composantes M_z et M_{xy}:

$$M_z(t) = M_0\left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \tag{33}$$

$$M_{xy}(t) = M_0\left(e^{-\frac{t}{T_2}}\right) \tag{34}$$

La composante transverse étant fixe dans le référentiel tournant ($\mathbb{R}_{rot}$), on ne considérera que son module. La figure 29 illustre l'évolution des composantes M_z et M_{xy}:

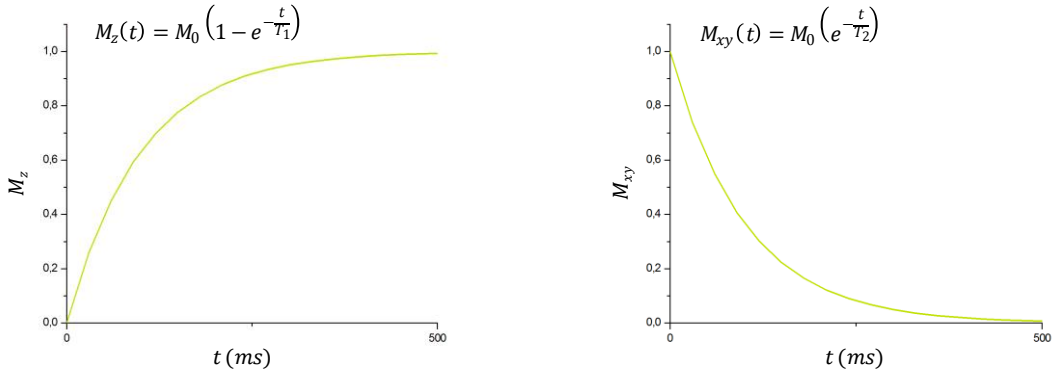


Figure 29: Observation du retour à l'équilibre dans le référentiel tournant de M_z et M_{xy} du système de spin suite à une impulsion $\pi/2$ à la résonance.

Les expressions données ci-dessus sur l'évolution temporelle de l'aimantation présupposent que le champ $\overrightarrow{B_0}$ soit parfaitement homogène sur tout le volume occupé par l'échantillon. D'un point de vue expérimental, il est fort probable d'avoir des inhomogénéités de champ. La conséquence directe est la décroissance de l'aimantation transverse M_{xy} avec une constante de temps plus courte que celle due à la seule interaction spin - spin. En effet, si l'échantillon est immergé dans un champ inhomogène, les spins en différents points de l'échantillon résonnent à une fréquence légèrement différente soit en raison de la dépendance de la position au champ magnétique local, ou à la valeur de $\overrightarrow{B_0}$. Dans de telles conditions, l'effet de déphasage des composantes transverses des spins est amplifié.

Si T_2' représente la contribution au déphasage des spins due aux inhomogénéités de champ, après avoir perturbé le système, l'aimantation transversale $\overrightarrow{M_{xy}}$ va décroître vers zéro avec la constante de temps T_2^* telle que :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \tag{35}$$

II.6.4. Le signal RMN

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, l'élément de base de la spectroscopie RMN est l'impulsion magnétique radiofréquence qui permet de basculer l'aimantation nucléaire $\overrightarrow{M_0}$, dans le plan transverse. L'impulsion consiste à appliquer un champ magnétique radiofréquence perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$. Lorsque la fréquence est proche de ω_0, il se produit le phénomène de résonance ou encore une oscillation de l'aimantation d'un angle θ dit de nutation. Pour un angle de 90°, l'aimantation est dans le plan transverse, ce qui correspond à un maximum de signal. La précession de Larmor de $\overrightarrow{M_0}$ autour de $\overrightarrow{B_0}$ induit alors un signal de précession libre appelée FID (Free Induction Decay). On obtient alors un spectre en appliquant la transformée de Fourier au signal de précession libre (figure 30) induit dans la bobine rf.

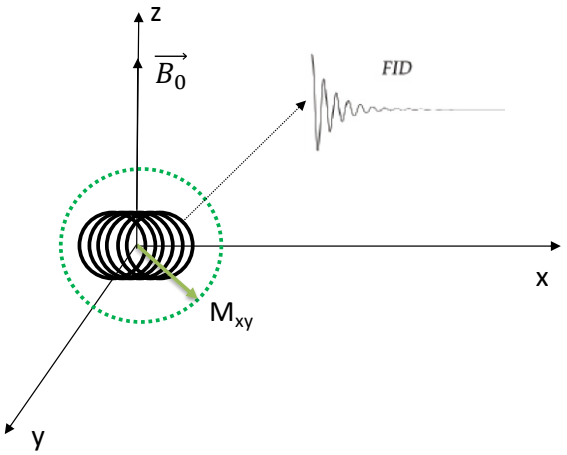


Figure 30: Induction de la force électromotrice dans la bobine et signal de FID

II.6.5. Les principales interactions en RMN

Les spins ne sont pas isolés dans la matière condensée, différentes interactions existent donc entre les spins et leur environnement. Ainsi, lors d'une expérience RMN, en plus de l'interaction Zeeman, il existe plusieurs autres interactions. Il s'agit principalement de l'interaction de déplacement chimique, de l'interaction indirecte (couplage J), de l'interaction dipolaire directe et de l'interaction quadripolaire. Chacune de ces interactions est porteuse d'informations structurales et peut être exploitée dans la description structurale des matériaux. Ces interactions RMN sont anisotropes et sont décrites par un tenseur de rang deux dont la représentation tridimensionnelle est une matrice de dimension 3x3. L'énergie totale d'interaction du système de spins est décrite par un Hamiltonien, H, qui peut être représenté comme une somme des Hamiltoniens :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}_{CS} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_Q \qquad (36)$$

Avec $\hat{\mathcal{H}}_z$ l'Hamiltonien Zeeman, $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ l'Hamiltonien du déplacement chimique, $\hat{\mathcal{H}}_D$ l'Hamiltonien de couplage dipolaire, il décrit les interactions spin-spin à travers l'espace, $\hat{\mathcal{H}}_J$ l'Hamiltonien de couplage scalaire J, il décrit le couplage entre spins à travers les électrons des liaisons et $\hat{\mathcal{H}}_Q$ l'Hamiltonien du couplage quadripolaire pour les noyaux dont le spin est $I > 1/2$. L'interaction Zeeman étant d'un ou

plusieurs ordres de grandeur supérieure aux autres interactions, ces dernières sont traitées comme des perturbations de $\widehat{\mathcal{H}}_Z$.

Avant de décrire les séquences permettant de mettre ces interactions à profit dans l'étude de nos verres, commençons tout d'abord par décrire ces différentes interactions.

II.6.5.a. L'interaction de déplacement chimique

L'une des expériences les plus marquantes qu'il convient de citer pour introduire la notion de déplacement chimique est sans doute celle de Protor et Yu en 1950 [9]. Proctor et Yu ont trouvé deux signaux RMN de l'azote-14 pour une solution de nitrate d'ammonium (NH_4^+, NO_3^-). Il est clair que ces deux signaux appartiennent respectivement aux ions ammonium et aux ions nitrate. Cette expérience montre donc que le signal RMN est sensible aux différents environnements chimiques du noyau et qu'il est possible de distinguer des noyaux dans différents environnements chimiques pour un isotope donné.

II.6.5.a.a. Notion de blindage et débinage

La notion de déplacement chimique est intrinsèquement liée à la notion de blindage. En effet, l'amplitude du champ magnétique externe réellement subi par le noyau est différent de $\overrightarrow{B_0}$. Ceci est dû aux électrons autour du noyau. Ainsi, il convient de réécrire l'équation 12 sous la forme :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_{eff} \quad avec \;\; B_{eff} = B_0(1-\sigma) \tag{37}$$

σ est appelée constante de blindage ou constante d'écran. C'est un facteur indépendant du champ et uniquement lié à l'environnement chimique des noyaux. La constante d'écran est décrite par un tenseur de rang deux dont la trace est non nulle et son expression dans un repère cartésien est la suivante :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \tag{38}$$

La constante d'écran isotrope est définie comme étant :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}\left(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}\right) \tag{39}$$

Avec la convention $|\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| < |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| < |\sigma_{zz} - \sigma_{iso}|$. L'anisotropie du tenseur de la constante d'écran et son paramètre d'asymétrie sont définie respectivement par les équations 40 et 41.

$$\delta_\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \tag{40}$$

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{iso}} \tag{41}$$

Le Hamiltonien de déplacement chimique s'écrit alors sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{CS} = \gamma\hbar\hat{I}\sigma B_0 \tag{42}$$

La fréquence spectrale absolue obtenue correspond à la fréquence de Larmor à laquelle on ajoute la contribution de l'interaction du déplacement chimique (équation 43).

$$\omega = \omega_0 + \omega_{cs}(\alpha_\sigma, \beta_\sigma) = \omega_0 \left[1 - \sigma_{iso} - \frac{\delta_\sigma}{2}(3cos^2\beta_\sigma - 1 - \eta_\sigma sin^2\beta_\sigma cos2\alpha_\sigma\right] \tag{43}$$

Avec $(\alpha_\sigma, \beta_\sigma, \gamma_\sigma)$ les orientations quelconques du tenseur de la constante d'écran par rapport au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$.

En pratique, la position d'une raie sur un spectre est repérée par rapport à une résonance de référence d'un composé ou d'une solution. On définit alors le tenseur de déplacement chimique comme étant :

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} * 10^6 \approx \left(\sigma_{ref} - \sigma\right) * 10^6 = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \tag{44}$$

Le tenseur de déplacement chimique dans son système d'axe propre est formé de trois composantes données par :

$$\delta_{xx} = \frac{1}{3}\left(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}\right).10^6, \delta_{yy} = \frac{1}{3}\left(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}\right).10^6, \delta_{zz} = \frac{1}{3}\left(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}\right).10^6 \tag{45}$$

On définit alors le déplacement chimique isotrope et son paramètre d'asymétrie respectivement par les équation 46 et 47:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}\left(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}\right) \tag{46}$$

$$\eta_{CS} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{iso}} \tag{47}$$

L'interaction de déplacement chimique est sensible à l'environnement du noyau, il contient en outre des informations structurales importantes, comme la coordinance ou la nature des premiers voisins.

II.6.5.b. Le couplage j (couplage indirect)

Lorsque différents atomes sont liés chimiquement dans une molécule, les spins nucléaires de ces atomes sont aussi couplés par l'influence des électrons liants (figure 31). Cette interaction à travers les liaisons est appelée couplage spin-spin indirect ou couplage-J.

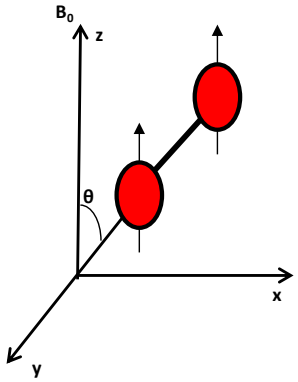


Figure 31: Représentation schématique de deux spins liés chimiquement.

Considérons deux spin 1/2 I et S lié chimiquement. Les voisins du spin I peuvent donc être dans un état de basse énergie α ou de haute énergie β. Le petit champ produit par le spin S est transmis au spin I par l'intermédiaire des électrons de liaison possédant eux aussi un spin et donc des propriétés magnétiques. Ceci modifie la fréquence de résonance du spin I de plus ou moins 1/2 de la constante de couplage J en fonction de l'orientation relative des spins I et S :

- Pour des spins parallèles la constante de couplage J est positive
- Pour des spins antiparallèles elle est négative.

Le spectre du spin I donne donc un doublet de résonances centré sur le déplacement chimique du spin I, les raies étant séparées de la constante de couplage J (figure 32). Comme le spin S interagit aussi avec le spin I, le même résultat sera trouvé pour le spectre du spin S.

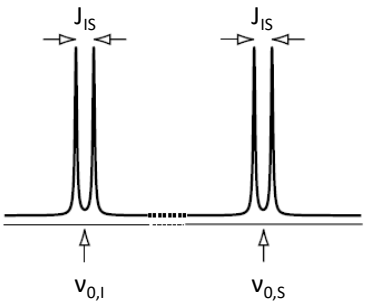


Figure 32: représentation schématique d'un spectre de deux spins couplés montrant deux doublets avec des séparations égales. Comme indiqué par les lignes pointillées, la séparation des fréquences de Larmor est beaucoup plus grande que le couplage entre les spins.

Le Hamiltonien correspondant à l'interaction de couplage-J entre un spin I et un spin S peut être écrit sous cette forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_J = 2\pi . J_{IS} \hat{I}_I \hat{I}_S \tag{48}$$

J_{IS} est un tenseur de rang deux. Cette interaction est indépendant de l'intensité du champ $\overrightarrow{B_0}$, et est quasiment indispensable pour étudier les connectivités entre noyaux ainsi que les angles de liaisons.

II.6.5.c. L'interaction dipolaire (couplage direct)

Un spin nucléaire génère un champ magnétique qui peut interagir avec celui d'autres spins nucléaires. Puisque cette interaction est mutuelle, le premier spin interagit aussi avec le champ magnétique produit par le second spin. Cette interaction propagée à travers l'espace est appelée couplage dipôle-dipôle ou plus communément couplage dipolaire direct. Une représentation schématique de cette interaction est présentée en Figure 33. Cette interaction donne donc des informations sur les distances internucléaires et les connectivités entre espèces chimiques.

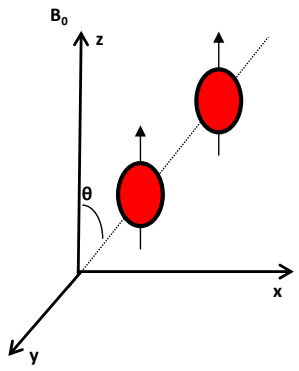


Figure 33: Représentation schématique de l'interaction dipolaire entre deux spins proches dans l'espace

Le Hamiltonien dipolaire qui permet de calculer les modifications énergétiques des états propres de spin et qui dépend de l'orientation, peut être écrit, dans le cas de du couplage hétéronucléaire entre deux spin I et S, sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} (1 - 3cos^2\theta) \hat{I}_Z \hat{S}_Z \tag{49}$$

Dans le cas d'un couplage dipolaire Homonucléaire entre deux spins I, l'expression prend une forme plus complexe donnée par :

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I^2}{r_{II}^3} (1 - 3cos^2\theta) \left[\hat{I}_{1Z} \hat{I}_{2Z} - \frac{1}{4} \left(\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \right) \right] \tag{50}$$

θ représente l'angle entre le champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$ et le vecteur dipolaire entre les deux noyaux.

En phase liquide, cette interaction dipolaire est moyennée à zéro sous l'effet du mouvement Brownien. Cependant en phase solide (expérience sur poudre par exemple) pour une paire de spins isolée de même déplacement chimique, une anisotropie de symétrie axiale de l'interaction de couplage dipolaire, induit une distribution de fréquences de forme caractéristique de doublet de Pake [16] (figure 34) issu de la distribution de fréquences de résonances fines induite par la distribution d'orientation présente dans la poudre.

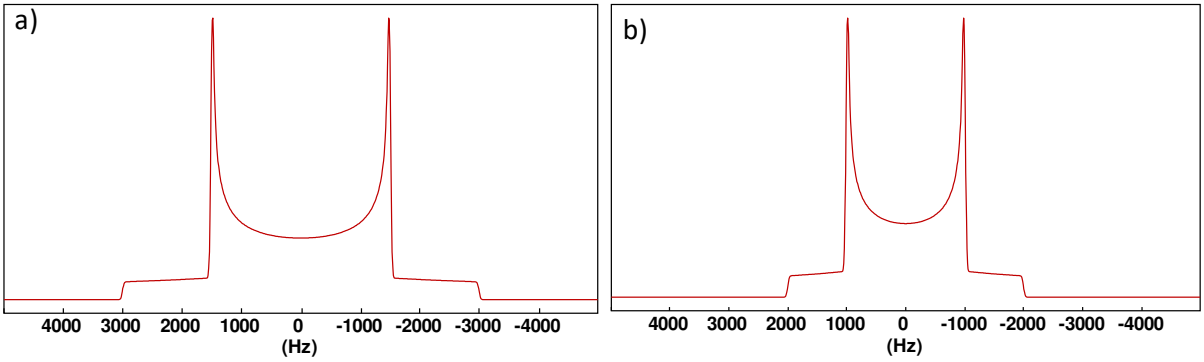


Figure 34: Simulation d'une raie caractéristique de doublet de Pake sans anisotropie entre deux spin couplés dans l'espace avec un couplage dipolaire de 2 kHz. La distance séparant les deux cornes vaut : a) dans le cas d'un couplage dipolaire homonucléaire 1.5*D soit 3kHz, b) dans le cas d'un couplage dipolaire hétéronucléaire D soit 2 kHz

On peut néanmoins s'affranchir de cette interaction dipolaire en phase solide du fait de la dépendance de l'expression du hamiltonien à l'angle θ par rapport à $\overrightarrow{B_0}$. En effet le terme $(1 - 3cos^2\theta)$ s'annule pour une valeur de θ égale à $54.74°$ appelée angle magique [11].

II.6.5.d. L'interaction quadripolaire

L'étude de ces noyaux est indispensable en science des matériaux car ils constituent plus de 70% des éléments du tableau périodique. De plus, la majeure partie des noyaux étudiés par RMN dans les verres d'oxyde sont des noyaux quadripolaires qui possèdent un spin demi-entier supérieur à ½ (I=q/2 avec q=3,5,7,9). On peut citer comme exemple les noyau ^{11}B (I=3/2), ^{23}Na (I=3/2), ^{27}Al (I=5/2), ^{17}O (I=5/2). Il convient donc d'expliciter les caractéristiques de ces noyaux quadripolaires en RMN. Comme il a été décrit ci-dessus, un noyau de spin I a (2I+1) niveaux d'énergie Zeeman correspondant au nombre de projections possibles du moment magnétique nucléaire de spin sur l'axe z, compte-tenu de sa nature quantique. Pour un noyau quadripolaire donné, sont appelées *cohérences un quanta* (ou encore *single quantum coherence 1QC*), les transitions associées à une variation du nombre quantique de m à m-1 ($\Delta m = 1$). Si cette transition s'effectue de ½ à -½ comme pour les noyaux de spin I = ½, elle est appelée transition centrale (CT) [17-19]. Toutes les autres transitions simple quanta sont appelées transitions satellites (ST). Pour les noyaux de spin I = 5/2 tels que le noyau ^{27}Al, il existe deux paires de transitions satellites internes et externes notées $ST_{3/2}$ et $ST_{5/2}$ respectivement avec en indice le nombre quantique magnétique le plus élevé (figure 35). Toutes les cohérences d'ordre M ≤ I peuvent être générées sur un ensemble de spins isolés. Toutes les transitions d'ordre M > 1 sont appelées *cohérence multi quanta* ou encore (*multiple quantum cohérences MQ*) [20]. Par exemple, la cohérence trois quanta ±3QC est associée à la transition entre les niveaux d'énergie Zeeman ±3/2 à ±3/2.

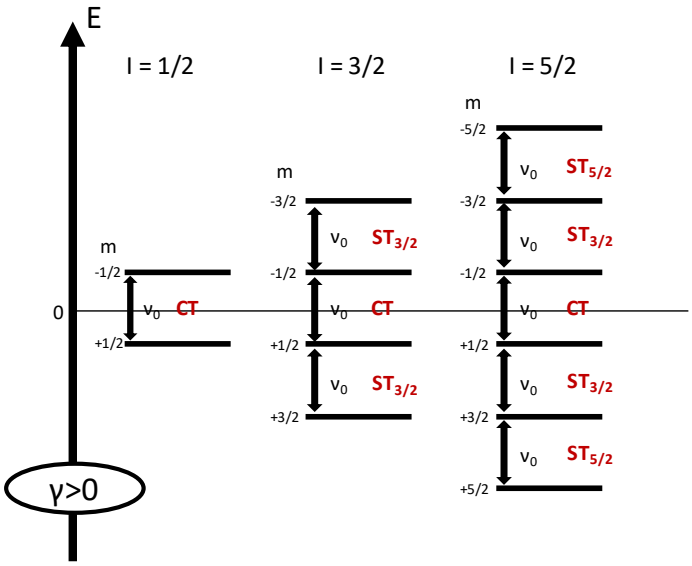


Figure 35: Diagrammes de niveau d'énergie Zeeman pour des noyau de spin I=1/2, I=3/2 et I=5/2 . On peut que tous les spin demi-entier partage la même transition de m=±1/2 à m=±1/2. Cette transition est appelée transition centre notée CT sur la figure. Toutes les autres transitions de m à m±1 sont appelées transitions satellites notée ST sur la figure. Pour les noyaux de spin 5/2, il existe les transition satellite entre les niveaux ½ et 3/2 notées $ST_{3/2}$ sur la figure et les transitions satellites entre les niveaux 3/2 et 5/2 notées $ST_{5/2}$ sur la figure.

Les noyaux de spin I = 1/2, tels que ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si et ^{31}P, ne subissent que des interactions RMN d'origine « magnétique », telles que le champ externe $\overrightarrow{B_0}$, les impulsions radiofréquence (rf) $\overrightarrow{B_1}$ et les couplages indirects ou indirects spin-spin issus des moments magnétiques des noyaux voisins. Toutes ces interactions affectent également les noyaux quadripolaires. Cependant, en raison de la distribution non uniforme des charges positives nucléaires, un noyau quadripolaire possède un moment quadripolaire électrique (eQ) qui interagit également avec les variations des champs électriques, à savoir les gradients de champ électrique dans son voisinage. Ce couplage entre eQ et le gradient de champ électrique V est appelé l'interaction quadripolaire. Elle peut être très intense (> plusieurs kHz), anisotrope, et affecte différemment les différentes transitions nucléaires. Une représentation schématique d'un noyau quadripolaire possédant un moment quadripolaire positif est illustrée en Figure 36. Cet exemple montre un noyau quadripolaire présentant une distribution de charges électriques ellipsoïdale prolate.

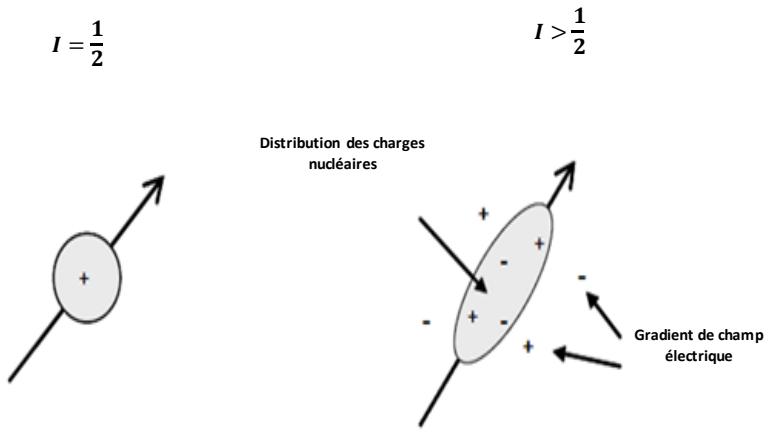


Figure 36: Représentation schématique de l'interaction quadripolaire pour un noyau de spinn I > ½

Le couplage quadripolaire induit des formes de raies complexes, mais riches en information sur la structure locale de l'échantillon solide. En phase liquide, la partie séculaire (c'est-à-dire le terme qui commutent avec le Hamiltonien Zeeman) de l'interaction quadripolaire est moyennée mais la partie non séculaire est une source importante de relaxation.

L'hamiltonien de l'interaction quadripolaire peut être écrit sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar}\hat{I}.\bar{V}.\hat{I} \tag{51}$$

Le moment quadripolaire électrique eQ est une propriété intrinsèque du noyau. $\bar{V}$ est le tenseur de gradient de champ électrique. Il est de rang 2 , et est défini par ses valeurs propres (V_{xx}, V_{yy} et V_{zz}) avec $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$.

On définit le couplage quadripolaire par la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η_Q donnés par les expressions suivantes :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \; avec \; V_{zz} = eq \; le \; gradient \; de \; champ \; électrique \tag{52}$$

$$\eta_Q = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \; avec \; 0 \leq \eta \leq 1 \tag{53}$$

Le couple de valeurs (C_Q, η) reflète la symétrie locale de la distribution des charges autour du noyau quadripolaire. Les effets du paramètre d'asymétrie sur la forme de raie sont donnés sur la figure 37.

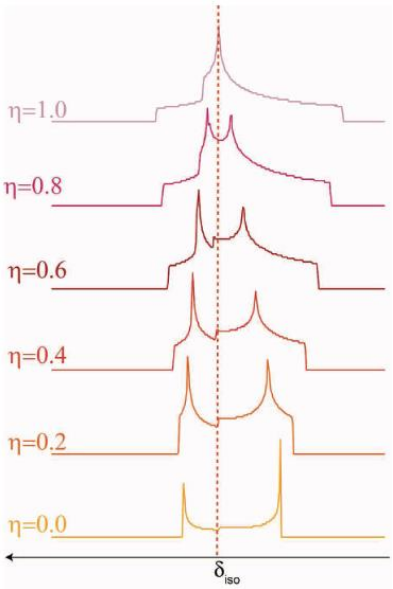


Figure 37: Variation du profil de raie quadripolaire en fonction du paramètre d'asymétrie η. La ligne en pointillé représente le déplacement chimique isotrope [21]

Le tenseur de gradient de champ électrique est de trace nulle $|V_{yy}| + |V_{xx}| + |V_{zz}| = 0$, ce qui signifie que sa moyenne d'orientation est nulle et qu'il n'y a plus de couplage quadripolaire C_Q pour des distributions de charges parfaitement symétriques telles qu'on peut en avoir dans les systèmes de symétries cubiques, octaédriques ou tétraédriques. Toutefois, de telles géométries idéales sont très rarement observées dans les structures inorganiques à base d'oxydes. Le désordre structural dans les verres aluminosilicates au voisinage du noyau ^{27}Al par exemple se manifeste par des valeurs de constantes de couplage quadripolaire moyen allant de 5 à 10 MHz.

Le hamiltonien du premier ordre de l'interaction quadripolaire est donné par :

$$\widehat{\mathcal{H}}_Q^1 = \omega_Q^{(1)}.\frac{1}{6}\left(3\hat{I}_Z^2 - I(I+1)\hat{I}\right) \tag{54}$$

Pour un tenseur de symétrie axiale, η_Q= 0 et $\omega_Q^{(1)}$ s'écrit de la forme :

$$\omega_Q^{(1)} = \frac{3\pi C_Q}{I(2I-1)} * \frac{1}{2}(3cos^2\theta - 1) \tag{55}$$

θ représente l'angle entre l'axe principal du repère propre de l'interaction et le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$.

Pour des noyaux de spin demi-entier, les effets du premier ordre sont indépendants du champ magnétique B_0 et sont nuls pour les transitions centrales (entre les niveaux 1/2 et -1/2) (figure 38). La variations d'énergie entre les transitions 1/2 et -1/2 reste le même au premier ordre. Toutefois les effets du premier ordre affectent les transition satellites comme on peut le voir sur la figure 38. Enfin, la dépendance angulaire est du même type que pour le couplage dipolaire, ce qui veut dire la rotation de l'échantillon à l'angle magique dans le cas des solides permet de moyenner à zéro l'interaction quadripolaire du premier ordre.

Cependant, pour décrire pleinement l'interaction quadripolaire, il est nécessaire d'introduire la composante de second ordre dont l'expression très complexe ne sera pas détaillée ici. Il convient tout de même de souligner que les effets du second ordre affectent toutes les transitions (figure 38), sont inversement proportionnels au champ magnétique B_0, mais ne sont visibles sur les spectres RMN que pour des couplages quadripolaires forts.

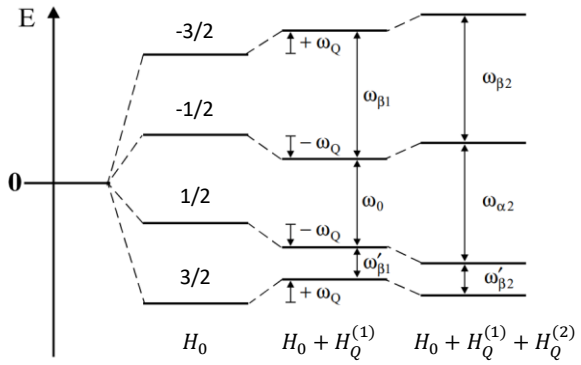


Figure 38: Influence de l'interaction quadripolaire au premier et second ordre, sur les niveaux d'énergie pour un noyau de spin I = 3/2 sur les positions

II.6.6. Résumé sur les différentes interactions internes en RMN

Pour résumer cette section, le tableau 2 donne les principales caractéristiques des interactions internes, leurs interactions avec le champ externe et quelles informations elles permettent d'obtenir en spectroscopie RMN.

Tableau 2 : tableau de synthèse des différentes interactions mise en jeu lors d'une expérience RMN, et les effets de la rotation à l'angle sur l'intensité

Interactions	***nature***	***Informations***	***Ordre de grandeur (Hz)***	***Dépendance au Champ B_0***	***MAS***
Zeeman	Interaction champ magnétique B_0	Sélection du noyau	10^7-10^9	Dépend de B_0	-
Déplacement chimique	Modification du champ magnétique par les électrons	Premiers voisins, Coordinence, orientation	~0-10^5	dépende de B_0	Interaction anisotrope moyennée
Dipolaire	Interaction spin-spin à travers l'espace	Proximité spatiale distances	~0-10^4	Indépendant de B_0 mais dépendant de la vitesse de rotation	Interaction moyennée à zéro
Couplage indirect J	Interaction spin-spin à travers les électrons de liaison	Liaisons chimiques, distances	~0-10^3	Indépendant de B_0	Interaction anisotrope moyennée
Quadripolaire	Interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique	Géométrie, symétrie locale	~0-10^8	1er ordre indépendant de B_0 2ème ordre proportionnelle à $1/B_0$	Interaction moyennée à zéro pour le 1er ordre seulement

II.7. Les expériences haute résolution en RMN du solide

II.7.1.a. La rotation à l'angle magique : MAS

Les expérience RMN sont réalisés sur des échantillons en poudre, chaque grain possède donc une orientation différente à l'origine de larges spectres en RMN du solide. Ces élargissements inhomogènes sont dus à l'interaction dipolaire et à l'anisotropie de déplacement chimique pour les spins I = 1/2 et également à l'interaction quadripolaire pour les spins I > 1/2. Dans les années 1959, des auteurs ont montré que la rotation de l'échantillon autour d'un angle de 54.74 ° avec le champ statique $\overrightarrow{B_0}$ avec une approximation de vitesse infinie augmente la résolution des spectres. Grâce à cette rotation, les interactions de spins sont moyennées et la partie spatiale devient dépendante du temps. La fréquence de rotation est alors décrite par des polynômes de Legendre (équation 56) dont la représentation en fonction de l'angle de rotation est donnée sur la figure 39.

$$\omega = X_0 P_0(cos\theta) + X_2(\alpha^\gamma, \beta^\gamma) P_2(cos\theta) + X_4(\alpha^\gamma, \beta^\gamma) P_4(cos\theta) \qquad (56)$$

Les termes P_L représentent les polynômes de Legendre, ils sont données par les valeurs

$$P_0(cos\theta) = 1; \quad P_2(cos\theta) = \frac{1}{2}(3cos^2\theta - 1); \; P_4(cos\theta) = \frac{1}{2}(5cos^2\theta - 3cos\theta)$$

X_l sont des coefficients qui dépendent de l'interaction et de l'orientation site par rapport au rotor, $\alpha^\gamma, \beta^\gamma \; et \; \gamma^\gamma$ représentent les angles d'Euler qui permettent de passer du référentiel propre à l'interaction au référentielle du rotor.

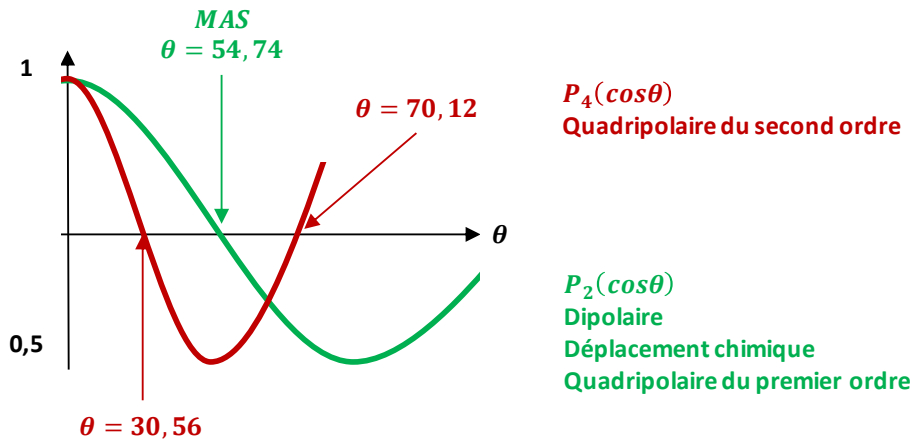


Figure 39: Variations des polynômes de Legendre de rang 2 et 4 en fonction de l'angle de rotation du rotor dans le cas de vitesse infinie.

Sur la figure 39, on voit que les interactions de premier ordre tel que le dipolaire, le déplacement chimique et le quadripolaire du premier ordre, sont moyennés à zéro lorsque que le rotor tourne à l'angle magique. L'expression de la fréquence de résonance se limite aux polynômes de Legendre d'ordre 0 et 2. Ainsi si on réalise des expériences en MAS sur les noyaux de spin ½ on obtient des

spectres isotropes. Dans le cas d'une interaction du second ordre, comme l'interaction quadripolaire du second ordre, l'expression de la fréquence de résonance s'étend au polynôme de Legendre de degré 4. Ce polynôme de degrés 4 ne s'annule que si les deux conditions $\boldsymbol{\theta} = \mathbf{30}, \mathbf{56}$ et $\boldsymbol{\theta} = \mathbf{70}, \mathbf{42}$. Ainsi, l'anisotropie quadripolaire du second est toujours présent même en MAS.

En pratique, L'approximation de vitesse infinie n'est pas valable, et on réintroduit une part d'anisotropie sur le spectre. Ceci se traduit par l'apparition de signaux supplémentaires sur le spectre appelés bandes de rotations. En effet pour les noyaux quadripolaires, la vitesse de rotation est souvent inférieure à l'interaction quadripolaire de premier ordre (cas du noyau ^{27}Al). On retrouve donc sur ces spectres le signal des transition satellites sous forme de bandes de rotation (figure 40).

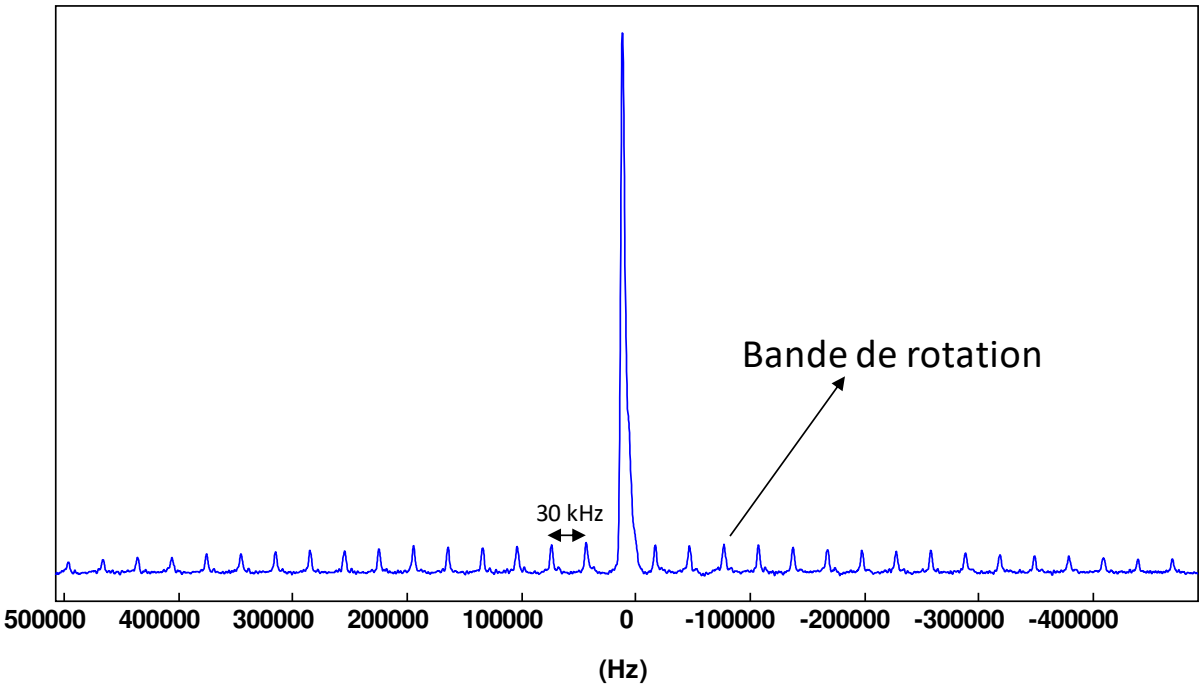


Figure 40: Spectre RMN MAS 27Al d'un verre aluminosilicate de lanthane du système LaAS acquis à partir d'un spectromètre 750 MHz. La vitesse de rotation du rotor est de 30 kHz soit l'écart entre deux bande de rotation.

Cependant ces bandes rotation sont aussi source d'information et peuvent être exploitées dans le cadre d'un *processing* TOP par exemple [22]. La somme des intensités de toutes les bandes de rotation reproduit la forme du spectre qui serait obtenu en statique [23].

II.7.1.b. Réglage de l'angle magique

Pour obtenir la meilleure résolution possible, il convient de régler parfaitement l'angle magique avant de commencer les expériences. Pour cela, on utilise généralement un noyau quadripolaire demi-entier abondant avec une faible constante de couplage quadripolaire [24]. En effet, il a été montré que les bandes de rotation des spins demi-entiers étaient très sensibles à l'angle magique [25]. Toutefois on peut également utiliser un spin entier tel que le deutérium ^{2}H. l'avantage est qu'il n'y a pas de transitions satellites pour ce noyau dont la valeur du nombre quantique de spin vaut 1. Ainsi, nous utilisons comme composé du DHMB et nous acquérons des spectre RMN MAS du deutérium (^{2}H) pour régler l'angle magique. L'abondance naturelle du noyau ^{2}H est plutôt faible (0.015 %), mais le DHMB est enrichi en deutérium, son moment quadripolaire est moyen (2.87x10^{3}) et son rapport gyromagnétique $(\gamma = 4.10610^{7}\, rad\, T^{-1}\, s^{-1})$ est proche de celui du carbone-13, donc il est

détectable par les sondes utilisées en routine. Trois spectres obtenus pour le réglage à l'angle magique sont représentés sur la figure 41.

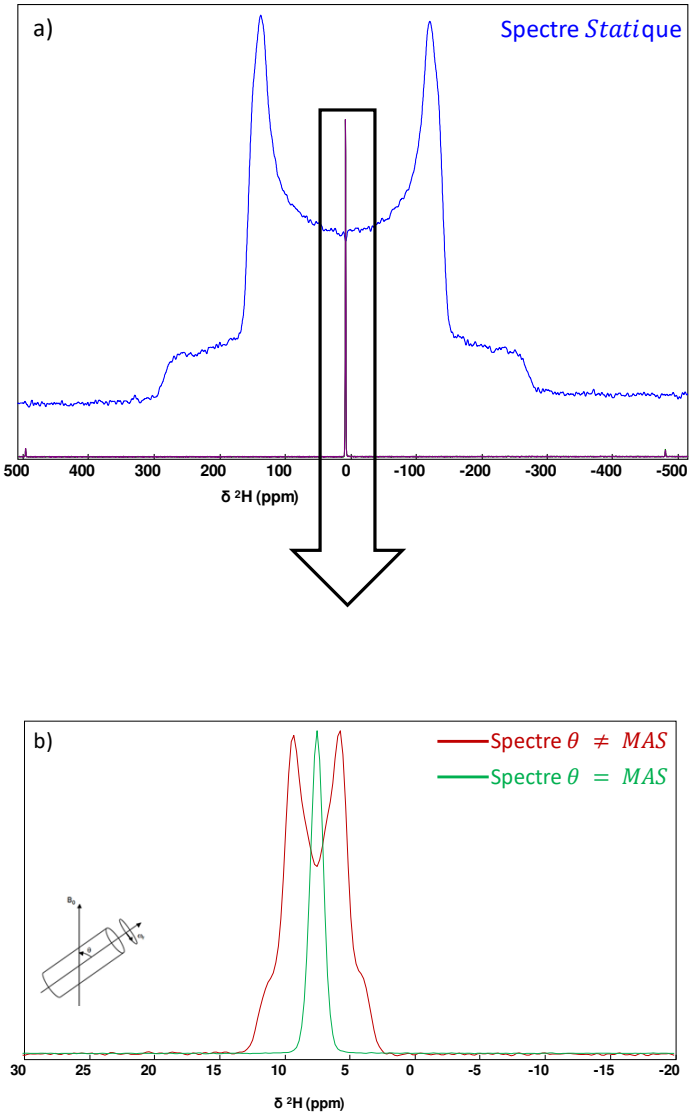


Figure 41: Spectres RMN du noyau ^{2}H dans le composé DHMB pour régler l'angle magique : a) comparaison entre le spectre obtenu en statique et les spectres obtenus avec une vitesse de rotation du rotor de 30 kHz, b) spectres obtenus à l'angle magique et hors angle magique avec une vitesse de rotation de 30 kHz.

Sur la figure 41 on observe l'effet de la rotation en MAS sur le spectre du noyau ^{2}H qui est un noyau quadripolaire. En statique, les échantillons solides (en poudre) étant composés de cristallites orientées de façon aléatoire par rapport à $\overrightarrow{B_0}$, toutes les interactions présentent un caractère anisotrope. La fréquence de résonance est alors caractérisée par l'équation 57.

$$\nu = \nu_{iso} + \nu_{aniso}\,(\alpha, \beta, \gamma) \tag{57}$$

Ainsi, le spectre obtenu en statique a une forme de raie caractéristique des noyaux quadripolaires, très large, dans lequel on retrouve tous les effets des interactions de premier et de second ordre qui s'ajoutent au signal isotrope (figure 41a). Lorsqu'on fait tourner l'échantillon avec une vitesse de

rotation de 30 kHz avec un angle différent de l'angle magique (figure 41b), on affine le spectre toutefois on a toujours des effets de premier ordre notamment du dipolaire résiduelle et de second ordre quadripolaire qui jouent sur la largeur spectrale et la forme de raie. Ainsi, pour régler l'angle, on ajuste l'inclinaison du rotor jusqu'à obtenir la plus fine raie possible exempte de la forme quadripolaire (figure 41b).

II.7.1.c. Préparation d'une expérience RMN

Pour effectuer une expérience RMN, il convient tout d'abord de la calibrer en utilisant un composé de référence (liquide pour la plupart du temps) dont on connait le déplacement chimique. Au cours de ma thèse, nous avons étudié les noyaux ^{29}Si, ^{11}B, ^{27}Al et ^{23}Na. Ainsi, nous avons utilisé une solution de tétraméthylsilane (TMS) à 1 mol/l pour référencer les spectre ^{29}Si, une solution de B_2O_3 à 1 mol/l pour les spectre ^{11}B, une solution de nitrate d'aluminium à 1mol/l pour les spectre ^{27}Al et une solution de chlorure de sodium à 1 mol/l (NaCl) pour calibrer les spectre ^{23}Na. Les déplacements chimiques attribués sont de 0 ppm pour tous les composés de référence sauf pour la solution de B_2O_3 calibrée à 19.6 ppm.

A l'aide du composé de référence, on calibre l'intensité du champ rf en mesurant la courbe de nutation (figure 42).

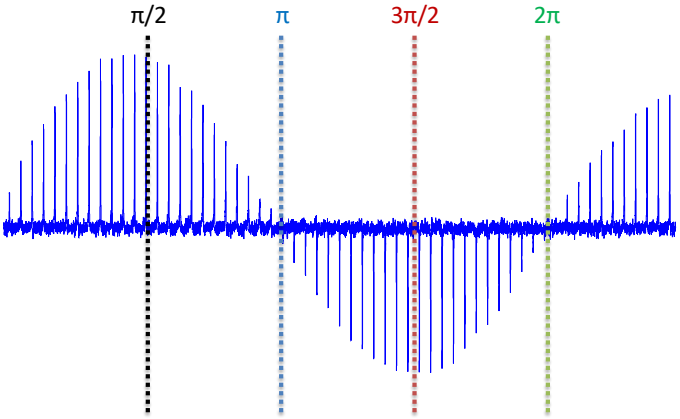


Figure 42: Courbe de nutation du noyau ^{29}Si dans une solution de TMS à 1M.

L'intensité du signal est maximale pour un angle de nutation de 90° ce qui correspond au basculement de l'aimantation dans le plan transverse (x, y). En pratique, il est préférable de mesurer la durée d'impulsion correspondant à un basculement de π ou encore 2π (passage à 0) qui est moins affecté par les problèmes de relaxation longitudinale (T_1 long et délai de répétition trop court) puis de diviser sa valeur par 2 ou 4 respectivement pour obtenir la durée d'impulsion correspondant à un angle de bascule de 90°.

Suite à cette calibration de l'impulsion radiofréquence, On peut alors acquérir un spectre calibré au déplacement chimique de référence (figure 43).

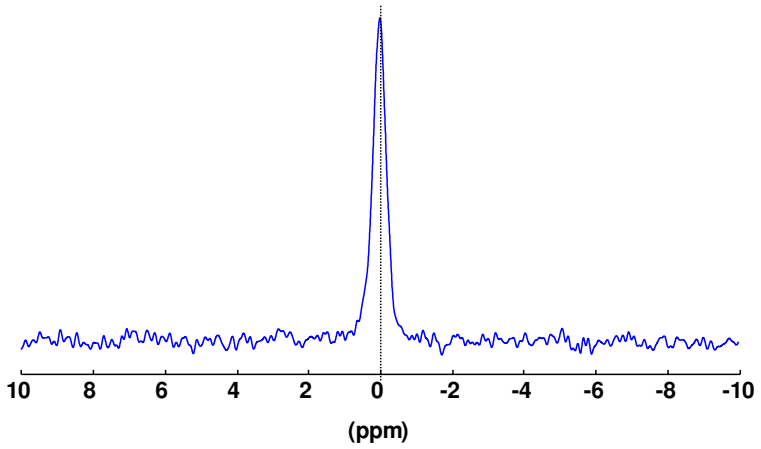


Figure 43: Spectre RMN ^{29}Si de référence en phase liquide du TMS permettant de calibrer le déplacement ^{29}Si à 0 ppm

II.7.2. Les expériences RMN MAS 1D

II.7.2.a. Les spins ½ : cas du noyau ^{29}Si

Pour les noyaux de spin ½ tels que le noyau ^{29}Si, une impulsion permettant de faire basculer l'aimantation d'un angle de 90° est appliquée sur l'échantillon. Cette impulsion est la même que celle déterminée pour atteindre une nutation de 90° de l'aimantation pour le liquide de référence (dite $\pi/2$ liquide) à savoir le TMS.

II.7.2.b. Les noyaux quadripolaires

En ce qui concerne les noyaux quadripolaires à l'état solide, deux cas sont possibles en fonction des intensités respectives de l'interaction quadripolaire (ν_Q) et du champ rf de l'impulsion (ν_1).

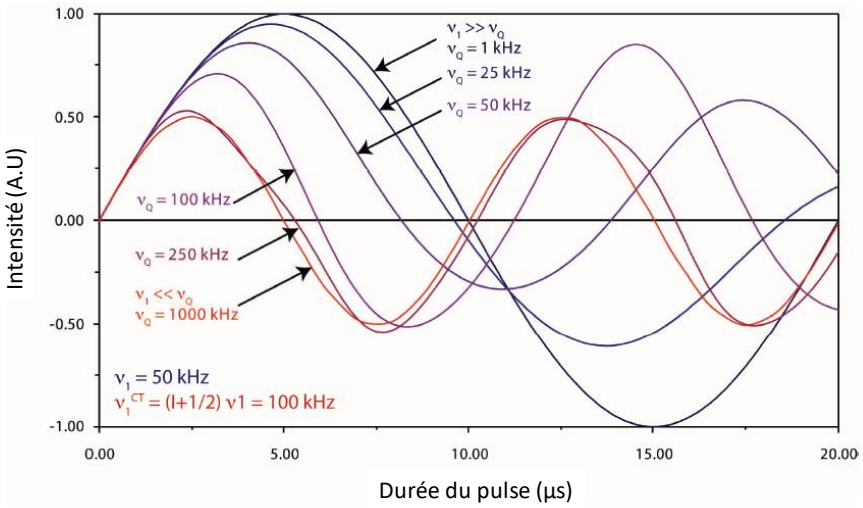


Figure 44: Courbe de nutation pour la transition centrale d'un spin 3/2, avec un champ RF ν_1 = 50 kHz et différentes intensités d'interaction quadripolaire avec η_Q=0.

On distingue dans un premier cas un régime sélectif pour $\nu_1 \ll \nu_Q$ où l'impulsion 90° solide vaut :

$$\frac{\pi}{2}(solide) = \left(\frac{1}{1+\frac{1}{2}}\right) * \frac{\pi}{2}(liquide) \quad (58)$$

Dans un deuxième cas un régime non sélectif pour $\nu_1 >> \nu_Q$ où les durées d'impulsion sont les mêmes qu'en liquide.

Pour obtenir des spectres dont l'intensité ne dépend pas de la fréquence quadripolaire sur une large gamme, des impulsions très courtes devront être appliquées. Expérimentalement, nous travaillerons avec une impulsion de $\frac{\pi}{12}$ pour les noyaux ^{11}B et ^{23}Na et $\frac{\pi}{18}$ pour le noyau ^{27}Al (figure 44).

II.7.2.c. Les expériences MQMAS

Les spectres RMN des noyaux quadripolaires sont caractérisés par des formes de raies complexes dont le centre de gravité du déplacement chimique est décalé car augmenté du déplacement chimique quadripolaire induit. L'élimination complète de l'élargissement quadripolaire au 2nd ordre est possible en MAS à condition d'utiliser plusieurs cohérences du noyau observé.

L'introduction de la technique MQMAS en 1995 par L. Frydman [26] été essentielle dans le développement de l'application de la spectroscopie RMN aux verres, notamment pour les systèmes borosilicates et aluminoborosilicates. La technique MQMAS est une expérience à deux dimensions qui permet de séparer les interactions isotropes des interactions anisotropes induites par l'effet quadripolaire. Il est ainsi possible de mettre en évidence et de caractériser les différents sites d'un atome présents dans un solide cristallin ou désordonné alors que la méthode MAS, à une dimension, conduit souvent à une superposition des résonances correspondant aux différents sites.

La figure 45 montre la première séquence d'impulsion proposée par Frydman. Par la suite, de nombreuses variantes de cette séquence ont été introduites afin de l'améliorer [27-35]. Concernant le travail de ma thèse, les noyaux quadripolaires ont été étudiés à partir d'expériences MQMAS 2D avec filtre Z [36] ou avec acquisition d'un écho complet [37]. La technique d'écho complet étant plus appropriée à l'étude des verres, c'est celle qui est privilégiée à celle du filtre Z qui est plus adaptée à l'étude des cristaux.

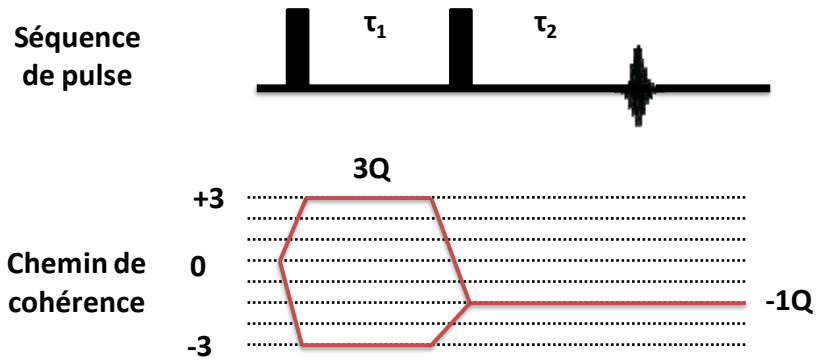


Figure 45: Représentation schématique de la séquence d'impulsions d'une expérience 3QMAS et du chemin de cohérence correspondant

Dans une expérience RMN MAS à une dimension la phase d'acquisition du signal a lieu juste après l'impulsion d'excitation. Dans une expérience RMN à deux dimensions, l'étape d'acquisition est séparée de la phase d'excitation par des étapes intermédiaires appelées évolution. Le processus d'évolution se déroule pendant une période de temps de durée τ_1.

Ainsi, l'acquisition des données dans une expérience MQMAS comprend un grand nombre de spectres acquis comme suit: Un premier spectre est acquis pour une valeur de τ_1 proche de zéro. Ensuite, τ_1 est incrémenté de δt et un deuxième spectre est acquis et ainsi de suite. Ce processus (incrémentation de τ_1 et acquisition) est répété jusqu'à ce qu'il y ait assez de données pour l'analyse en utilisant une transformée de Fourier 2D.

Le spectre obtenu après la transformée de Fourier est généralement représenté comme une carte topographique où l'un des axes noté F1 représente la transformée de Fourier dans la dimension indirecte τ_1 (ou également dimension isotrope) et le deuxième axe F2 est celui qui est acquis après l'évolution similaires à l'acquisition 1D (dimension MAS) (figure 46).

Les expérience MQMAS sont utiles lorsque la RMN MAS (1D) n'est pas suffisante pour séparer certains signaux de fréquence de résonance très proche comme dans le cas des espèces AlO_4, AlO_5 et AlO_6 présentes dans les aluminosilicates.

Même si l'expérience MQMAS est très efficace, certaines limitations concernant cette expérience peuvent être mentionnées. En effet, cette acquisition n'est pas quantitative car l'efficacité de l'excitation et de la reconversion des cohérences 3Q dépend de l'intensité du couplage quadripolaire. Le transfert ne sera donc pas homogène pour des composés possédant plusieurs sites cristallographiques ou encore pour des milieux désordonnés comme les verres. De plus, dans le cas de couplages très forts, cette expérience ne sera pas faisable car il ne sera pas possible d'exciter les transitions 3Q.

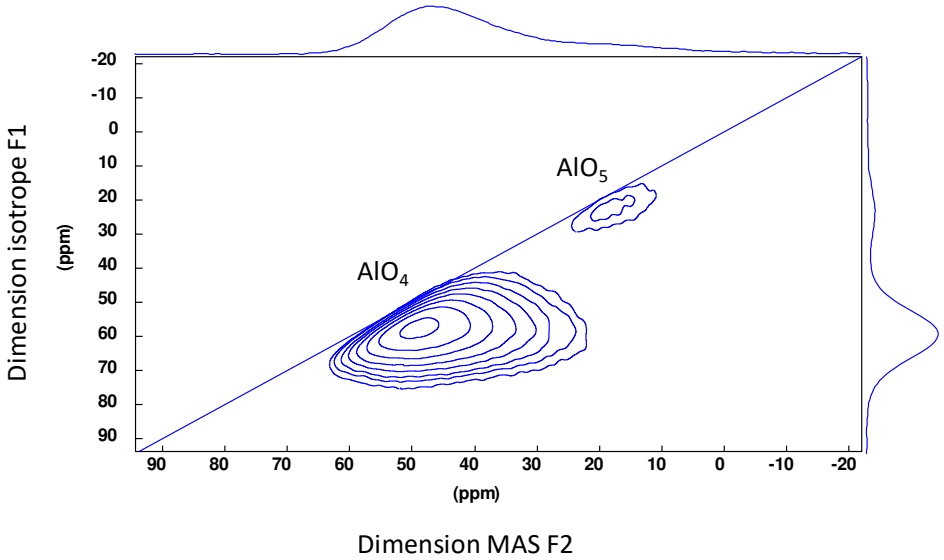


Figure 46: Exemple typique de spectre MQMAS ^{27}Al acquis à 750 MHz d'un verre homogène d'aluminosilicate de lanthane

II.7.3. Simulation des spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B

Les différentes proportions relatives des espèces AlO_4, AlO_5 et AlO_6 ainsi que les paramètres les caractérisant tels que le déplacement chimique isotrope δ_{iso}, la distribution de déplacement chimique Δ_{CS} et les paramètres quadripolaires (C_Q, η) peuvent être extraits en faisant une simulation itérative des spectres RMN MAS et MQMAS. Une option consiste à reproduire l'ensemble de l'enveloppe des bandes de rotation de la transition satellite $ST_{3/2}$ au moyen de simulations numériques, telles qu'implémentées par Jacobsen et al. [38, 39] Toutefois cette méthode, est exigeante pour une application aux matériaux vitreux, car l'enregistrement de l'ensemble des bandes de rotation $ST_{3/2}$ nécessite un réglage très précis de l'angle magique et l'utilisation de très grandes fenêtres spectrales réduisant le rapport signal / bruit. Ainsi, l'acquisitions de spectres RMN quantitatifs avec un bon rapport signal/bruit prend de temps.

Aujourd'hui, il est très courant d'extraire les paramètres quadripolaires en se focalisant sur la région du signal autour de la transition centrale et les bandes de rotations $ST_{3/2}$ de faible ordre (de -2 à +2) pour simuler les spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B.

Toutefois avant de simuler les spectres RMN MAS ^{27}Al, il convient de simuler tout d'abord les spectres MQMAS. En effet Les spectres MQMAS donnent une meilleure approximation de la distribution de déplacement chimique Δ_{CS} et les spectres MAS une meilleure approximation des paramètres quadripolaire. Ainsi, en simulant le spectre MQMAS, on peut introduire les paramètres obtenus sur le spectre MAS et ajuster les paramètres quadripolaires jusqu'à obtenir une convergence mathématique.

Pour déconvoluer les spectres RMN quelques soit le type d'expérience, nous avons utilisé le logiciel DM-fit développé par Massiot [40]. Les modèle *Czsimple* et amorphous sont utilisés respectivement pour les noyaux ^{27}Al et ^{11}B. L'utilisation du modèle *Czsimple* (Czek) [41] implémenté dans ce logiciel est parfaitement adapté à l'aluminium dans les matériaux désordonnés. Le modèle *amorphous* est utilisé pour les unité BO_3 car la densité électronique ne permet pas d'appliquer le modèle *Czsimple*.

II.7.4. Le recouplage dipolaires en MAS

L'interaction dipolaire à travers l'espace entre deux spins nucléaires montre une dépendance avec l'inverse de la distance au cube séparant les deux spins $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. Il contient donc des informations structurales incontournables dans l'étude de la structure de nos échantillons. Cependant, étant donné que les interactions anisotropes du premier ordre sont moyennées à zéro en MAS, il est nécessaire de les réintroduire de manière sélective en appliquant des séquences d'impulsions radiofréquence rf. Ce processus est appelé recouplage. Il existe plusieurs méthodes pour réintroduire ce couplage dipolaire homonucléaire pour les spins ½ [42-44] appliquées à l'étude des macromolécules organiques, inorganiques ou encore biologique. Ceci a permis d'obtenir des informations précises sur les distances internucléaires, les géométries moléculaires… Des techniques de recouplage dipolaire hétéronucléaire (impliquant deux spins différents) pour les noyaux de spin ½ ont également été développées et appliquées dans l'étude de matériaux inorganiques désordonnées, pour extraire des informations structurales intermédiaires sur des distances équivalentes à plusieurs liaisons chimiques, telles que la connectivité d'unités structurales voisines [18, 19].

Pour les noyaux quadripolaires, bien qu'il s'agisse d'un domaine relativement peu exploité de la spectroscopie RMN à l'état solide, il existe des techniques de recouplage améliorées utilisées pour sonder qualitativement les informations relatives à la distance internucléaire. On peut citer entre autres des techniques de recouplage dipolaire homonucléaire pour les noyaux quadripolaires demi-

entiers basées sur la diffusion de spin par exemple [45]. Cependant, les applications de recouplage dipolaire pour des noyaux quadripolaires sur des matériaux désordonnés sont rares, [46, 47] en particulier pour les verres [47, 48]

II.7.4.a. Recouplage dipolaire homonucléaire : Expérience $R2_1^2$

Pour effectuer des expériences de corrélation homonucléaire, nous avons utilisé une expérience de type $R2_1^2$. Cette expérience est basée sur le recouplage dipolaire à la condition de résonance rotative et utilise des impulsions *spin-lock* pour exciter les cohérences deux quanta puis pour la convertir en une impulsion quantique nulle. Une impulsion π sélective de la transition centrale au début de la période d'évolution t_1 différencie les voies de transfert de cohérence des cohérences double quanta issues de spins couplés et d'un seul spin, de sorte que ce dernier puisse être filtré efficacement par cyclage de phases [49].

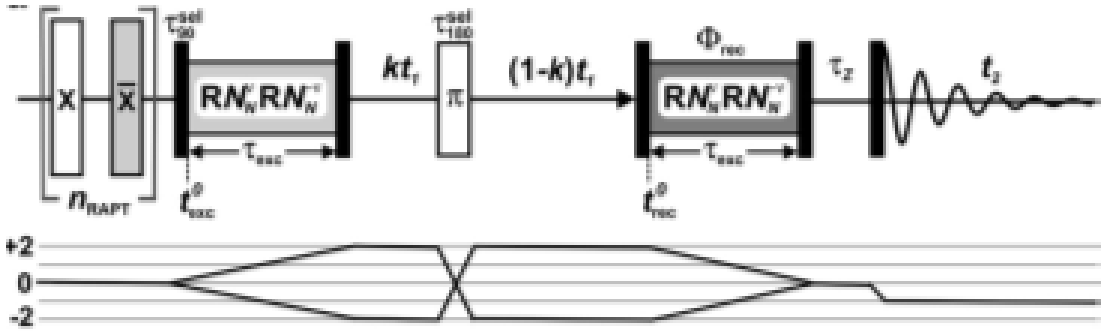


Figure 47: schéma de la séquence de recouplage dipolaire homonucléaire de type $R2_1^2$ [50] : séquence des impulsions rf pour l'obtention de corrélations 2Q – 1Q entre spins quadripolaires demi-entiers dans des conditions de rotation à l'angle magique (en haut) et les chemins de cohérence correspondant (en bas).

Eden et al. ont montré que les séquences de recouplage dipolaire à zéro-quanta basées sur la symétrie entre les impulsions π/2 sélectives de la transition centrale peuvent être utilisées pour exciter les cohérences deux quanta (2QC) entre les transitions centrales des spins quadripolaires demi-entiers. En particulier, le schéma de recouplage $R2_1^2$ construit sur des impulsions continues de π donne les meilleurs efficacités de signaux filtrés double quanta 2QF, soit > 5% pour les composés modèles α-Al_2O_3 et Na_2SO_3. Bien que la dynamique de recouplage détaillée ne soit pas encore entièrement comprise, la séquence $R2_1^2$ est une séquence de recouplage 2Q bien adapté à l'étude de matériaux vitreux comparée aux options de spin 1/2 actuelles.

Un exemple de spectre obtenu dans ce type d'expérience est montré sur la figure 48. Ce sont des cartographies des signaux de corrélation de proximité spatiale ou de connectivité en fonction des temps de pompage utilisés pour exciter les cohérences deux quanta. Cette expérience peut donc constituer une sonde dans l'étude des motifs moléculaires présents dans les verres homogènes et les verres séparés en phases.

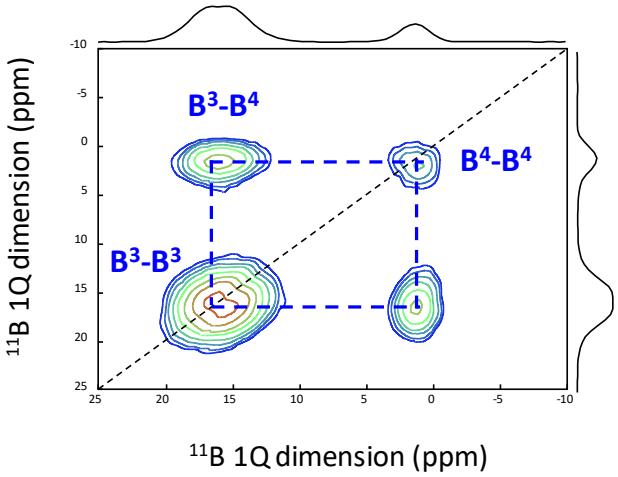


Figure 48: spectre obtenu par recouplage dipolaire en MAS en utilisant la séquence R221 d'un verre borosilicate de lanthane homogène. On y voit les taches d'auto corrélation sur la diagonale et les tache de corrélation hors diagonale entre les différentes unités structurales boratés ;

II.7.4.a.a. Recouplage dipolaire hétéronucléaire D-HMQC

Dans le cas du recouplage dipolaire hétéronucléaire en rotation à l'angle magique, le schéma de recouplage de type $R4_1^2$ a été utilisé. Dans ce type d'expériences, le champ radiofréquence n'est proportionnel qu'à deux fois la vitesse de rotation permettant d'utiliser des vitesses de rotation plus élevées. Il est important que la séquence de recouplage soit appliquée sur le spin ½ afin d'être bien sélectif des cohérences 1Q de la transition centrale. Nous avons choisi cette séquence d'impulsion pour faire nos expériences car elle est très robuste et relativement simple à mettre en place [51]. Néanmoins quelques précautions sont à prendre concernant l'interprétation des signaux obtenus comme nous le discuterons dans le chapitre IV. Ce type d'expérience permet d'obtenir des spectres en dimension pour la plupart ou ne sont représentés que les signaux provenant d'espèces hétéronucléaires voisines.

II.7.5. Corrélation homonucléaire par le J : INADEQUATE refocalisé

L'expérience INADEQUATE (Incredible Natural Abundance DoublE Quantum Transfer Experiment) refocalisée avec filtre Z a prouvé sa grande efficacité pour déterminer les corrélations homonucléaires associées aux liaisons chimiques dans les solides inorganique [52]. Au cours de cette thèse nous avons utilisé ce type d'expérience pour analyser les corrélations homonucléaires entre les noyaux ^{29}Si-^{29}Si sur des échantillons enrichis en isotope ^{29}Si ou ^{11}B-^{11}B. La séquence d'impulsion rf ainsi que le chemin de cohérence correspondant à cette expérience sont donnés sur la figure 49.

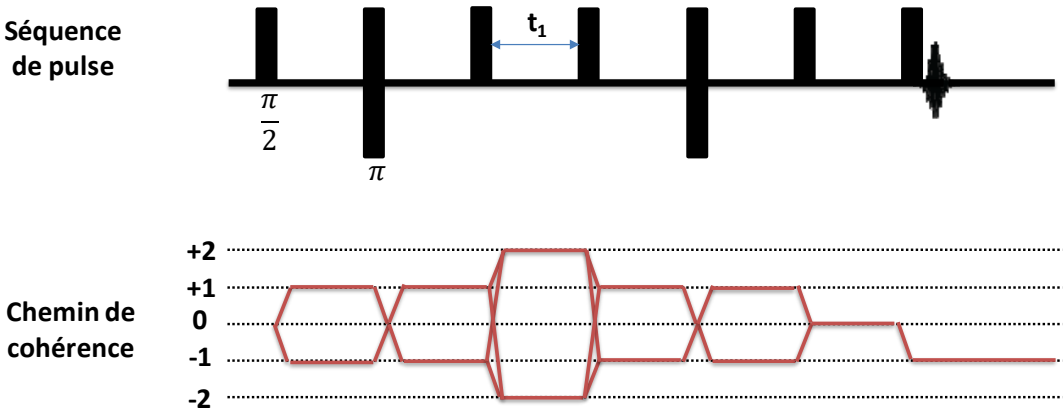


Figure 49: Séquence d'impulsion de l'expérience INADEQUATE refocalisée avec filtre Z (haut) et chemins de cohérences (bas) [52-54]

Le chemin de cohérences montre que le spectre 2D résultant est une corrélation entre un spectre 2Q (dimension indirecte) et un spectre 1Q (dimension directe). La figure 50 illustre les types de spectres obtenus après une expérience de type INADEQUATE refocalisée. Le spectre brut comme nous venons de l'évoquer montre une corrélation 2Q-1Q (figure 50a). Pour obtenir un spectre plus simple à simuler on effectue un processus de cisaillement appelé sharing qui permet de passer d'un spectre 2Q-1Q à un spectre 1Q-1Q (figure 50b).

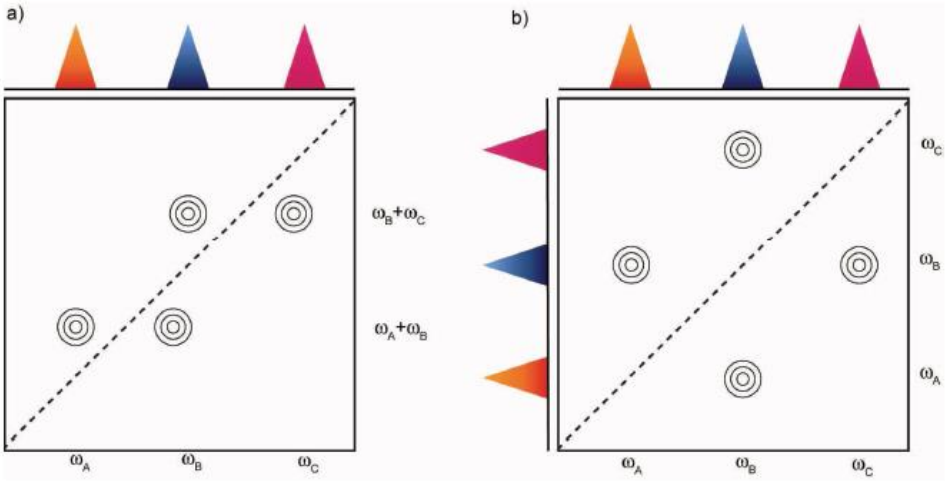


Figure 50: Spectres 2D INADEQUATE correspondant à trois spins A, B et C faiblement couplés. B est couplé à A et C ($J_{AB} \neq 0$, $J_{BC} \neq 0$), et A et C ne sont pas couplés ($J_{AC} = 0$). a) spectre brut de corrélations 2Q-1Q : la présence des deux pics à égale distance de la diagonal à la fréquence ($\omega_A + \omega_B$), par exemple, correspond à la proximité entre les deux spins A et B b) spectre traité avec la procédure de cisaillement de corrélation 1Q-1Q. [21]

Conclusion

Au cours de mon travail de thèse j'ai élaboré et caractérisé des verres homogènes et des verres présentant des séparations de phases, celles-ci étant exploitées dans l'objectif de synthétiser des vitrocéramiques. Ce chapitre détaille les modes de synthèse que j'ai adoptés afin d'élaborer les échantillons des systèmes aluminosilicates, borosilicates et aluminoborosilicates. Les méthodes de caractérisation qui m'ont permis de définir l'ensemble des spécificités des échantillons à différentes échelles (macroscopique, microscopique et échelle locale) ont été détaillées : il s'agit des propriétés thermiques (Tg, Tc, Tf), microstructurales (MEB, TEM, STEM) et structurales (DRX en température, RMN). La RMN étant l'outil de diagnostic privilégié dans le cadre de cette thèse, cette spectroscopie a été développée plus longuement afin de présenter ses principes, les principales interactions et leur influence sur le signal RMN et les expériences d'acquisition du signal RMN, des spectres 1D aux spectres 2D tels que les spectres MQMAS essentiels pour les noyaux quadripolaires (aluminium et bore notamment dans cette étude), et les méthodes de corrélation et de découplage hétéro et homonucléaire (INADEQUATE, D-HMQC, $R2_1^2$).

Références

[1] L. C. Daniel R. Neuville, Daniel Caurant, Lionel Montagne, *Du verre au cristal*, 2013.

[2] F. Millot, V. Sarou-Kanian, J. C. Rifflet, and B. Vinet, "The surface tension of liquid silicon at high temperature," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 495, pp. 8-13, 2008/11/15/ 2008.

[3] L. De Broglie, "Waves and quanta," *Nature,* vol. 112, p. 540, 1923.

[4] W. C. Röntgen, "On a new kind of rays," *Science,* vol. 3, pp. 227-231, 1896.

[5] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals," *Proc. R. Soc. Lond. A,* vol. 88, pp. 428-438, 1913.

[6] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid," *Physical review,* vol. 69, pp. 37-38, 1946.

[7] F. Bloch, M. Packard, and W. Hansen, "The nuclear experiment," *Physical review,* vol. 70, pp. 474-485, 1946.

[8] E. L. Hahn, "Spin echoes," *Physical review,* vol. 80, p. 580, 1950.

[9] W. G. Proctor and F. C. Yu, "The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound," *Physical review,* vol. 77, pp. 717-717, 1950.

[10] W. Dickinson, "Dependence of the F 19 nuclear resonance position on chemical compound," *Physical review,* vol. 77, p. 736, 1950.

[11] E. Andrew, A. Bradbury, and R. Eades, "Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation," *Nature,* vol. 183, p. 1802, 1959.

[12] R. R. Ernst and W. A. Anderson, "Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance," *Review of Scientific Instruments,* vol. 37, pp. 93-102, 1966.

[13] R. R. Ernst, "Sensitivity enhancement in magnetic resonance," in *Advances in Magnetic and Optical Resonance*. vol. 2, ed: Elsevier, 1966, pp. 1-135.

[14] S. Goudsmit, "La découverte du spin de l'électron," *Journal de Physique,* vol. 28, pp. 123-128, 1967.

[15] R. W. Brown, E. M. Haacke, Y.-C. N. Cheng, M. R. Thompson, and R. Venkatesan, *Magnetic resonance imaging: physical principles and sequence design*: John Wiley & Sons, 2014.

[16] H. S. Gutowsky and G. Pake, "Structural investigations by means of nuclear magnetism. II. Hindered rotation in solids," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 18, pp. 162-170, 1950.

[17] M. E. Smith and E. R. H. van Eck, "Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* vol. 34, pp. 159-201, 1999/03/19/ 1999.

[18] A. Jerschow, "From nuclear structure to the quadrupolar NMR interaction and high-resolution spectroscopy," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* vol. 46, pp. 63-78, 2005/03/17/ 2005.

[19] S. E. Ashbrook and M. J. Duer, "Structural information from quadrupolar nuclei in solid state NMR," *Concepts in Magnetic Resonance Part A,* vol. 28A, pp. 183-248, 2006.

[20] M. H. Levitt, "The Signs of Frequencies and Phases in NMR," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 126, pp. 164-182, 1997/06/01/ 1997.

[21] L. Martel, "Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par résonance magnétique nucléaire haute résolution solide et microscopie electronique," Université d'Orléans, 2011.

[22] D. Massiot, J. Hiet, N. Pellerin, F. Fayon, M. Deschamps, S. Steuernagel, and P. J. Grandinetti, "Two-dimensional one pulse MAS of half-integer quadrupolar nuclei," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 181, pp. 310-315, 2006.

[23] M. M. Maricq and J. Waugh, "NMR in rotating solids," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 70, pp. 3300-3316, 1979.

[24] J. S. Frye and G. E. Maciel, "Setting the magic angle using a quadrupolar nuclide," *Journal of Magnetic Resonance (1969),* vol. 48, pp. 125-131, 1982.

[25] E. Oldfield and R. J. Kirkpatrick, "High-resolution nuclear magnetic resonance of inorganic solids," *Science,* vol. 227, pp. 1537-1544, 1985.

[26] L. Frydman and J. S. Harwood, "Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 117, pp. 5367-5368, 1995.

[27] F. H. Larsen and N. C. Nielsen, "Effects of Finite Rf Pulses and Sample Spinning Speed in Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning (MQ-MAS) and Multiple-Quantum Quadrupolar Carr− Purcell− Meiboom− Gill Magic-Angle Spinning (MQ-QCPMG-MAS) Nuclear Magnetic Resonance of Half-Integer Quadrupolar Nuclei," *The Journal of Physical Chemistry A,* vol. 103, pp. 10825-10832, 1999.

[28] P. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman, and S. Vega, "Sensitivity enhancement of the MQMAS NMR experiment by fast amplitude modulation of the pulses," *Chemical Physics Letters,* vol. 307, pp. 41-47, 1999.

[29] P. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman, and S. Vega, "Fast radio-frequency amplitude modulation in multiple-quantum magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance: Theory and experiments," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 112, pp. 2377-2391, 2000.

[30] A. Goldbourt, P. Madhu, and S. Vega, "Enhanced conversion of triple to single-quantum coherence in the triple-quantum MAS NMR spectrosocopy of spin-5/2 nuclei," *Chemical Physics Letters,* vol. 320, pp. 448-456, 2000.

[31] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J. P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, and P. J. Grandinetti, "Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance,* vol. 6, pp. 73-83, 1996.

[32] S. P. Brown and S. Wimperis, "Two-dimensional multiple-quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei. Acquisition of the whole echo," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 124, pp. 279-285, 1997.

[33] J. Amoureux, L. Delevoye, S. Steuernagel, Z. Gan, S. Ganapathy, and L. Montagne, "Increasing the sensitivity of 2D high-resolution NMR methods applied to quadrupolar nuclei," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 172, pp. 268-278, 2005.

[34] C. Morais, M. Lopes, C. Fernandez, and J. Rocha, "Assessing the potential of fast amplitude modulation pulses for improving triple-quantum magic angle spinning NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei," *Magnetic Resonance in Chemistry,* vol. 41, pp. 679-688, 2003.

[35] H.-T. Kwak, S. Prasad, T. Clark, and P. J. Grandinetti, "Selective suppression and excitation of solid-state NMR resonances based on quadrupole coupling constants," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 160, pp. 107-113, 2003.

[36] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, and S. Steuernagel, "ZFiltering in MQMAS NMR," *Journal of Magnetic Resonance, Series A,* vol. 1, pp. 116-118, 1996.

[37] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J. Coutures, J. Virlet, P. Florian, and P. Grandinetti, "Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance,* vol. 6, pp. 73-83, 1996.

[38] H. J. Jakobsen, J. Skibsted, H. Bildsøe, and N. C. Nielsen, "Magic-angle spinning NMR spectra of satellite transitions for quadrupolar nuclei in solids," *Journal of Magnetic Resonance (1969),* vol. 85, pp. 173-180, 1989/10/15/ 1989.

[39] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsøe, and H. J. Jakobsen, "Satellite transitions in MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei," *Journal of Magnetic Resonance (1969),* vol. 95, pp. 88-117, 1991/10/15/ 1991.

[40] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra," *MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY,* vol. 40, pp. 70-76, 2002.

[41] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. Coey, J.-P. Rebouillat, and A. Liénard, "Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids," *Physical Review B,* vol. 23, p. 2513, 1981.

[42] M. Baldus, "Correlation experiments for assignment and structure elucidation of immobilized polypeptides under magic angle spinning," *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* vol. 1, pp. 1-47, 2002.

[43] S. Dusold and A. Sebald, "Dipolar recoupling under magic-angle spinning conditions," 2000.

[44] M. Levitt, "Encyclopedia of nuclear magnetic resonance," *GrantDM, HarrisRK (eds),* vol. 9, 2002.

[45] A. P. Kentgens, E. R. van Eck, T. Ajithkumar, T. Anupold, J. Past, A. Reinhold, and A. Samoson, "New opportunities for double rotation NMR of half-integer quadrupolar nuclei," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 178, pp. 212-219, 2006.

[46] M. R. Hansen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Structural Environments for Boron and Aluminum in Alumina− Boria Catalysts and Their Precursors from 11B and 27Al Single-and Double-Resonance MAS NMR Experiments," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 112, pp. 7210-7222, 2008.

[47] A. Jaworski, B. Stevensson, B. Pahari, K. Okhotnikov, and M. Eden, "Local structures and Al/Si ordering in lanthanum aluminosilicate glasses explored by advanced 27Al NMR experiments and molecular dynamics simulations," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 14, pp. 15866-15878, 2012.

[48] M. Eden and L. Frydman, "Homonuclear NMR correlations between half-integer quadrupolar nuclei undergoing magic-angle spinning," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 107, pp. 14598-14611, 2003.

[49] G. Mali, G. Fink, and F. Taulelle, "Double-quantum homonuclear correlation magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar nuclei," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 120, pp. 2835-2845, 2004.

[50] M. Edén, D. Zhou, and J. Yu, "Improved double-quantum NMR correlation spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar spins," *Chemical Physics Letters,* vol. 431, pp. 397-403, 2006/11/24/ 2006.

[51] B. Hu, J. Trébosc, and J.-P. Amoureux, "Comparison of several hetero-nuclear dipolar recoupling NMR methods to be used in MAS HMQC/HSQC," *Journal of Magnetic Resonance,* vol. 192, pp. 112-122, 2008.

[52] F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, and D. Massiot, "Through-bond phosphorus–phosphorus connectivities in crystalline and disordered phosphates by solid-state NMR," *Chemical Communications,* pp. 1702-1703, 2002.

[53] G. Bodenhausen, H. Kogler, and R. Ernst, "Selection of coherence-transfer pathways in NMR pulse experiments," *Journal of Magnetic Resonance (1969),* vol. 58, pp. 370-388, 1984.

[54] A. Lesage, M. Bardet, and L. Emsley, "Through-bond carbon− carbon connectivities in disordered solids by NMR," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 121, pp. 10987-10993, 1999.

Chapitre III : Etudes structurales des verres d'oxydes : Point bibliographique

III.1. Les verres silicatés, preuve de l'ordre à courte distance III-1

III.1.1. La silice vitreuse : verre SiO_2 ..... III-1

III.1.2. Système SiO_2-$MO_{z/2}$ (M = alcalins, alcalino-terreux, terres rares)..... III-2

III.2. Les verres aluminosilicates III-5

III.2.1. Configurations structurales de l'aluminium III-5

III.2.2. Modèle structural des aluminosilicates SiO_2-Al_2O_3-$MO_{z/2}$..... III-5

III.2.2.a. Le principe de la compensation de charge et la coordinence de l'aluminium.... III-6

III.2.2.b. Principe d'évitement de Loewenstein III-6

III.2.2.c. Distribution de NBO dans le réseau aluminosilicate III-7

III.2.2.d. Les limites du modèle de structure des aluminosilicates III-8

III.3. Les borates et les unités superstructurales associées III-8

III.3.1. Le verres pure B_2O_3..... III-9

III.3.2. L'anomalie du bore et les borates alcalins et alcalino-terreux : B_2O_3 - $MO_{z/2}$ III-11

III.3.3. Modèle Théorique de Krogh-Moe et les unités supertructurales dans les boratesIII-14

III.3.4. Les borates de terre rare : système B_2O_3-Tr_2O_3..... III-15

III.4. Les borosilicates du système SiO_2-B_2O_3-$MO_{z/2}$ III-17

III.5. Les borosilicates de terre rare du système SiO_2-B_2O_3-Ln_2O_3 ..... III-19

III.6. Les aluminoborosilicates du système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-$MO_{z/2}$ III-21

Conclusion III-23

Références : III-25

Nous présentons dans ce chapitre un état de l'art détaillé concernant l'étude de la structure des verres d'oxydes. Les investigations faites durant ma thèse concernent plusieurs types de systèmes comme cela a été évoqué dans l'introduction générale. Nous nous sommes intéressés aux aluminosilicates, aux borates, borosilicates et aluminoborosilicates. Nous présentons donc dans ce chapitre les résultats majeurs concernant la structure vitreuse de ce type de systèmes. Néanmoins, nous commençons par présenter les silicates avant d'aborder les aluminosilicates, car cela nous semble plus pédagogique.

III.1. Les verres silicatés, preuve de l'ordre à courte distance

III.1.1. La silice vitreuse : verre SiO_2

Les plus familiers et historiques parmi tous les verres d'oxydes sont sans doute les verres silicatés à base de silice (SiO_2), constituant majeur du sable. La plus grande partie des applications des verres silicatés découle de sa transparence comme pour les premières utilisations en tant que verre à vitre. De nos jours ces verres trouvent des applications dans de nombreux domaines notamment dans des dispositifs électroniques. Ainsi la connaissance approfondie de la structure de ces verres est nécessaire voir indispensable pour toutes les applications très avancées que l'on vise décennie après décennie. Comme dans les autres solides amorphes, la structure atomique des verres de silice ne présente pas une périodicité à longue distance comme on peut l'observer dans les solides cristallins (figure 1). Le réseau vitreux formé par la silice pure est constitué de tétraèdres SiO_4 reliés par leurs sommets et formant des anneaux qui peuvent contenir jusqu'à neufs unités SiO_4 [1]. Le réseau formé est totalement polymérisé et ne contient alors que des oxygènes pontants. Ces entités SiO_4 sont nommées Q^4 qui signifie une unité SiO_4 liée à travers des liaisons covalentes par l'intermédiaire d'oxygènes pontants à quatre autres SiO_4.

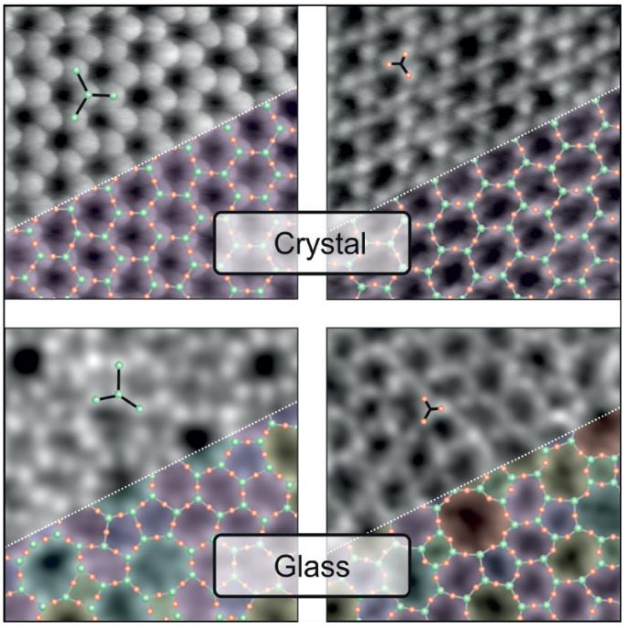


Figure 1: Images obtenues par microscopie AFM sans contact de SiO_2 cristallins et vitreux [2].

III.1.2. Système SiO_2-$MO_{z/2}$ (M = alcalins, alcalino-terreux, terres rares)

Les verres silicatés sont rarement faits uniquement de silice. La silice est souvent associée à d'autres éléments oxydes modificateurs tels que des alcalins, des alcalinoterreux ou encore des terres rares. On peut citer comme exemple le verre de silicate de calcium et de sodium composé de 75 % massique de silice, d'oxyde de sodium, d'oxyde de calcium et quelques éléments mineurs, qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des verres creux (bouteille, flacon…). Les oxydes modificateurs dépolymérisent le réseau en rompant des ponts $Si - O - Si$ créant ainsi des oxygènes non pontants $Si - O^{-}$. Le réseau se décrit alors en terme de Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants. Ainsi, le nombre d'oxygènes non pontants augmente au fur et à mesure que l'on augmente le taux de modificateurs dans le verre jusqu'à la limite de la solubilité, où il apparait une séparation de phases ou une cristallisation. Ceci se traduit du point de vu physique par un abaissement de la viscosité de la fonte. Les espèces Q^n sont souvent déterminé par spectroscopie RMN. En effet le déplacement chimique du noyau ^{29}Si est sensible au nombre d'oxygènes non pontants liés au silicium. Moins l'unité tétraédrique est polymérisée moins son déplacement chimique est négatif (figure 2).

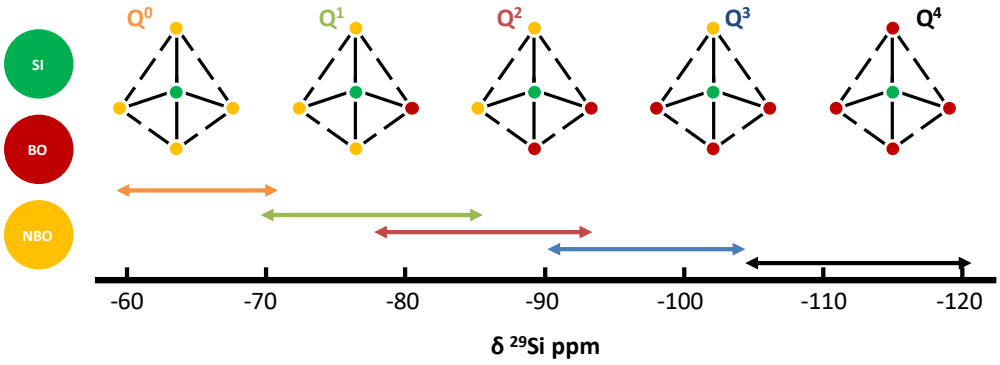


Figure 2: Représentation de la gamme de déplacement chimique du noyau ^{29}Si (ppm) des différentes configurations structurales Q^n des espèces SiO_4 susceptibles d'être présentes dans les systèmes vitreux silicatés. Les gammes de déplacement chimique ont été établies par Lippmaa et al. [3]

La distribution des unités Q^n au sein du système SiO_2-M_2O peut être décrite suivant le modèle donné dans l'équation 1. Il rend compte des réactions de dissociations en phase liquide [4, 5]

$$2Q^n \overset{k_n}{\leftrightarrow} Q^n + Q^{n+1} \text{ avec (n=1,2,3) } k_n = \frac{[Q^{n-1}][Q^{n+1}]}{[Q^n]^2} \qquad (1)$$

Cette distribution des entité Q^n est directement influencée par le nature des cations modificateurs. Les cations modificateurs peuvent être classés par rapport à leur force de champ[9] qui est donnée par le rapport entre la charge réduite du cation et le carré de son rayon cationique ($F = Z/r^2$). La force de champ peut également être définie par (Z/r; $Z/(r_a + r_c)^2$; Z/NC) où Z est la charge réduite du cation, r_a et r_c sont respectivement le rayon cationique et anionique et NC est le nombre de coordinance du cation modificateur. Le tableau ci-dessous présente les forces de champs de quelques cations modificateurs alcalins, alcalino-terreux et terres rares.

[9] La dénomination force de champ est incorrecte mais admise par la communauté verrière.

Tableau 1: Forces de champ F (Å^{-2}) de quelques cations alcalins (Na^{+}), alcalinoterreux (Ca^{2+}, Ba^{2+}) et terres rares (La^{3+}) d'après [6, 7]

Cation	*Rayon cationique r (Å)*	*Nombre de Coordinance (NC)*	*Force de champ F (Å^{-2})*
Na^{+}	0,98	6	1,04
Ba^{2+}	1,38	7	1,05
Ca^{2+}	1,04	7	1,85
La^{3+}	1,04	8	2,77

Les cations avec des forces de champs élevées tels que La^{3+} (F= 2,77 Å^{-2}) déplacent l'équilibre de l'équation 1 vers la droite créant ainsi une distribution de Q^{n} plus importante dans la fonte. Cette force de champ a également un impact considérable sur la distribution des oxygènes non pontants et la tendance à la séparation de phases. Il a été montré par dynamique moléculaire que les cations alcalino-terreux avaient une coordinance plus élevée que les cation alcalins lié au fait que les alcalino-terreux ont besoin de plus de charges négatives dans leur voisinage pour compenser leurs charges positives, créant ainsi un plus grand nombre d'oxygènes non pontants. La force de champ des cations permet également dans le cas de systèmes binaires silicatés de mesurer la capacité d'un cation à provoquer une immiscibilité dans la masse fondue comme il a été montré dans les études de Warren, Pincus, Levin et Block [8, 9]. Warren et Pincus affirment que l'immiscibilité est due à la formation de clusters de cations modificateurs lorsque la force de champs est suffisamment importante. D'après Levin et Block, la principale cause de la séparation de phases est la tendance des cations modificateurs à former des polyèdres de coordination cation-oxygène. Si les polyèdres formés par le cation modificateur et le cation formateur sont de forme et de taille similaires, l'immiscibilité ne se produit pas. En l'absence d'une telle similitude entre les polyèdres, soit l'immiscibilité apparaît, soit le système existe dans un état instable, montrant une courbe de liquidus en forme de S, dépendante des forces de liaisons relatives des différents cations [10].

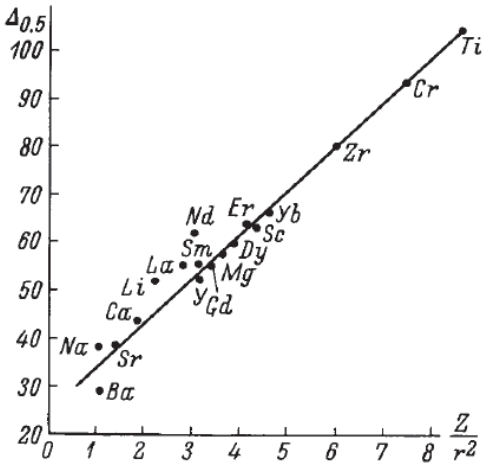


Figure 3 : Dépendance de l'étendue de la région d'immiscibilité ($\Delta_{0,5}$) en fonction de la force de champ du cation modificateur dans les systèmes SiO_2-R_nO_m [10].

La répartition des ions modificateurs dans le réseau silicaté a également fait l'objet de plusieurs études. Zachariasen et Warren ont développé le premier modèle donnant la distribution des cations modificateurs dans le réseau silicaté en 1932. Ce modèle, connu sous le nom du modèle du réseau aléatoire continu, prévoit que les cations modificateurs se localisent à proximité des oxygènes non pontants qui se répartissent de manière aléatoire dans le réseau [11]. Cette description représenta un grand bond en avant dans la compréhension des mécanismes structuraux induits par les modificateurs dans le réseau de silice. Cependant, suite à des études menées par diffraction des rayons X et de neutrons ou encore par EXAFS et même par simulation en dynamique moléculaire, Greaves propose que les cations modificateurs sont répartis de façon inhomogène dans le réseau et forment ainsi des domaines riches en modificateurs et des domaines riches en formateurs. Les domaines riches en formateurs sont polymérisés et les domaines riches en modificateurs sont dépolymérisés et constituent des chaines de percolation, favorisant les échanges par diffusion et la corrosion du verre qui peut conduire à sa dégradation lors d'une altération avec de l'eau par exemple [12]. Ces études ont permis à Greaves de proposer en 1990 le modèle appelé modèle du réseau aléatoire modifié présenté sur la figure 4.

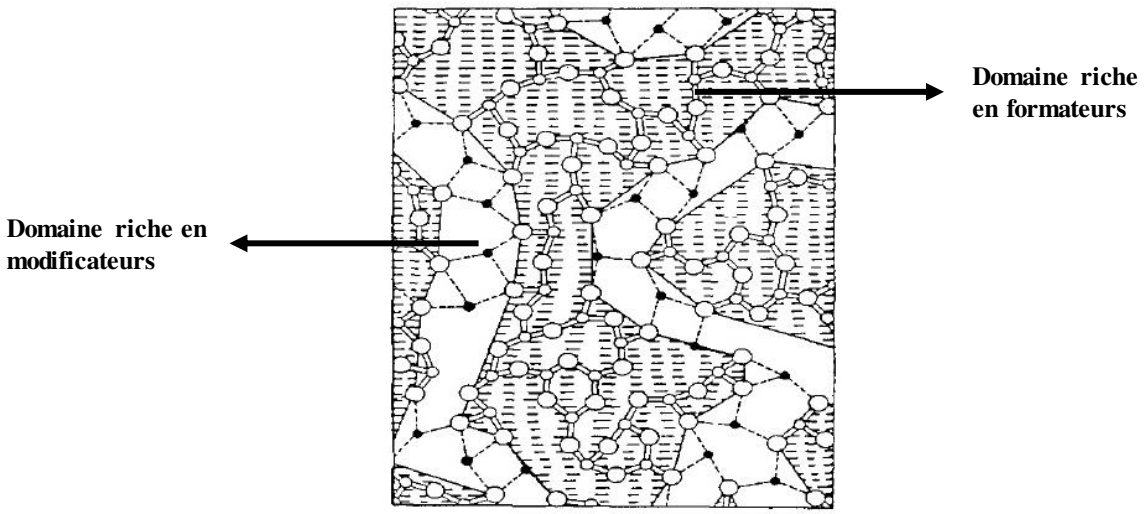


Figure 4: Modèle du réseau aléatoire continu modifié proposé par Greaves 1990 [12]

III.2. Les verres aluminosilicates

En raison de l'importance des verres aluminosilicates pour les sciences de la terre (en tant que modèles dans l'étude des magmas), pour les sciences des matériaux et de nombreuses applications industrielles, de vastes efforts ont été déployés pour améliorer la compréhension de la structure de cette famille de matériaux vitreux. Les recherches pionnières ciblant la structure locale des verres aluminosilicates par RMN (MAS) ainsi que par d'autres techniques tels que la spectroscopie Raman, furent conduites dans les années 80. Le trioxyde d'aluminium ou encore alumine (Al_2O_3) est un oxyde intermédiaire. Il ne peut pas former de verre à lui seul. Cependant suivant la composition du verre, l'aluminium peut se comporter comme un oxyde formateur de réseau. Dans cette section, nous présentons les différentes configurations structurales qu'adopte l'aluminium dans les verres d'aluminosilicates et leur rôle suivant la composition et le système d'oxydes. Les expériences RMN MAS du noyau ^{27}Al ont été d'un grand apport dans l'étude du rôle structural de l'aluminium.

III.2.1. Configurations structurales de l'aluminium

Contrairement au silicium qui ne se configure qu'en coordinence quatre, Al peut adopter trois types de configuration dans lesquelles, il se coordonne avec quatre, cinq ou six atomes d'oxygène. Ainsi, trois polyèdres d'aluminium différents : AlO_4, AlO_5 et AlO_6 peuvent coexister dans la structure des aluminates. L'aluminium en coordinance six est très répandu et on le retrouve dans les structures cristallines simples à base d'alumine comme $Al(OH)_3$, les sels cristallins tel que $Al(NO)_3$, ainsi que dans la forme polymorphique la plus stable de l'alumine, α-Al_2O_3 qui est constituée d'octaèdres AlO_6 partageant leurs faces. Les autres coordinences de l'aluminium peuvent être retrouvées dans les formes polymorphiques métastables de l'alumine. Dans la forme γ-Al_2O_3, on retrouve de l'aluminium en coordinence 4 et éventuellement une faible proportion d'AlO_5 montré par RMN. Cependant, l'AlO_4 est en majorité présent dans les structures cristallines des aluminosilicates minérales, les zéolites ou encore dans d'autre céramiques. De même, l'AlO_4 est la coordinence favorite de l'aluminium dans les phases de la famille Al_2O_3-MO_n avec M = alcalin, alcalino-terreux ou terre rare.

Dans les verres, le rôle structural de l'aluminium varie en fonction de la composition et de la nature des constituants du verre. Toutefois, même si l'AlO_6 est le polyèdre le plus fréquemment retrouvé dans les structures cristallines, il est rare de retrouver des fractions significatives d'AlO_6 dans les verres. Leur proportion dépasse rarement 10%. La coordinence dominante de l'aluminium dans les verres est la coordinence quatre et l'aluminium en coordinence cinq est quant à lui la deuxième espèce la plus abondante avec des proportions non négligeables. Des études sur de l'alumine vitreuse ont été également réalisées en préparant des couches minces d'Al_2O_3 amorphe caractérisées par la suite par RMN du noyau ^{27}Al [13, 14]. Les résultats montrent que l'aluminium est présent dans ces trois coordinences AlO_4, AlO_5, AlO_6, cependant les entités les plus abondantes sont les AlO_5. Lorsque l'on augmente la force de champ en incorporant dans le réseau aluminosilicate des cations de type terre rare tels que La^{3+}, Y^{3+}, on retrouve un quantité non négligeable d'AlO_5 mais l'AlO_4 reste majoritaire [15, 16].

III.2.2. Modèle structural des aluminosilicates SiO_2-Al_2O_3-$MO_{z/2}$

Le modèle structural des aluminosilicates qui a prévalu pendant des décennies et décrit ci-dessous, est basé sur trois caractéristiques principales et s'applique à des verres aluminosilicates alcalins ou alcalinoterreux excepté Mg^{2+} dont la force de champ est trop importante pour que la structure soit en accord avec le modèle. Le modèle s'appuie surtout sur le fait que l'aluminium est principalement en coordinance quatre dans ces verres et qu'il a un déficit de charges qui nécessite d'être compensé.

III.2.2.a. Le principe de la compensation de charge et la coordinence de l'aluminium

Pour un verre aluminosilicate donné dans le système SiO_2-Al_2O_3-$MO_{z/2}$, ou $MO_{z/2}$ est un oxyde modificateur avec des cations M^{z+}, où z prend les valeurs 1 ou 2, on définit les expressions (2) et (3) dont les valeurs prédisent la structure attendue du réseau aluminosilicate.

$$\frac{z.n_M}{n_{Al}} \quad (2)$$

$$\frac{n_{Al}}{n_{Si}} \quad (3)$$

Avec n_x qui désigne le nombre d'atomes de l'élément x.

Considérons dans un premier temps que l'expression (3) satisfait la condition $n_{Al} < n_{Si}$.

Si $z.n_M/n_{Al} = 1$, On dit qu'on est sur la ligne de compensation de charges. Dans ce cas, les charges des cations modificateurs correspondent exactement à la quantité de charges nécessaire pour compenser l'ensemble des aluminiums qui se trouvent en coordinence quatre. L'aluminium adopte ainsi totalement la coordinence 4 et le réseau ne comporte pas d'oxygènes non pontants [17, 18].

Si $z.n_M/n_{Al} > 1$ on est dans le domaine peralcalin. Dans ce cas, on est en excès de charges positives et on peut calculer le nombre d'oxygènes non pontants créé dans le réseau qui vaut $(z.n_M - n_{Al})$. Le rôle double des cations modificateur M^{z+}en tant que modificateurs de réseau et compensateurs de charge des unité AlO_4 est une des problématiques pour les verres contenant plusieurs types de cations modificateurs. Dans ce cas on peut avoir des phénomènes de compensation de charge préférentielles comme on peut l'observer dans les verres du système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2. Dans ce système, les cations Na^+ monovalents compensent naturellement les charges des tétraèdres AlO_4, alors que Ca^{2+} agit principalement comme modificateur de réseau [4, 19, 20].

Si $z.n_M/n_{Al} < 1$, on est dans le domaine peralumineux. On observe alors l'apparition des entités aluminium hautement coordonnées AlO_5 en majorité puis AlO_6 en minorité.

III.2.2.b. Principe d'évitement de Loewenstein

La deuxième principale caractéristique de ce modèle est le principe d'évitement de Loewenstein. Lorsque la teneur en aluminium est inférieure ou égale à la teneur en silicium (la condition donnée par l'expression (3) : $n_{Al} \leq n_{Si}$), la règle de Loewenstein interdit les connections $Al - O - Al$ pour éviter une accumulation de charges négatives locale dans la structure [21]. Il y a donc une préférence en terme de stabilité pour les liaisons $Si - O - Si$ puis $Si - O - Al$ de manière à ce que ce le réseau ne comporte que ces liaisons. Lorsque la teneur en aluminium est supérieure à celle du silicium ($n_{Al} > n_{Si}$), la règle ne peut plus être respectée et les polyèdres de haute coordinence AlO_5 et AlO_6 se forment dans un verre homogène [22-24].

III.2.2.c. Distribution de NBO dans le réseau aluminosilicate

La troisième et dernière principale caractéristique concerne la distribution des oxygènes non pontants dans le réseau aluminosilicate lorsque la composition permet d'en former, c'est-à-dire $^{z.n_M}/_{n_{Al}} > 1$. En effet d'après ce modèle, les oxygènes non pontants sont préférentiellement présents au voisinage des tétraèdre SiO_4. Les tétraèdres AlO_4, tendent à être à proximité des unités SiO_4 Q^n les plus polymérisées ce qui signifie en pratique, la présence uniquement de AlO_4 q^n (avec n=4) [22, 24-29]. Dans les verres aluminosilicate hautement enrichis en silicium, cette forte tendance des oxygènes non pontants à se situer au voisinage du silicium implique une absence totale de liaisons aluminium oxygène non pontant [58-60]. Dans les verres aluminosilicates totalement polymérisés tel que les tectosilicates, le réseau est constitué d'une alternance d'unités SiO_4 (Q^4) et AlO_4 (q^4) [22, 24, 25]. Cette configuration se retrouve dans les verres sur la ligne de compensation de charges ($^{z.n_M}/_{n_{Al}} = 1$) mais satisfaisant également l'équation ($n_{Al} < n_{Si}$). Dans ce cas, le réseau est décrit en terme de q^4(4Si) et Q^n(mAl) avec ($0 < m < n < 4$) ce qui donne 15 possibilités d'espèces Q^n(mAl) dans la structure de ces verres (tableau 2). Néanmoins en pratique un ensemble d'espèces moins nombreux est observé dans les aluminosilicates vitreux [22, 24, 30].

Tableau 2: Gamme de déplacement chimique (ppm) des unités Q^n(mAl) obtenues par RMN ^{29}Si à partir de verres aluminosilicates de calcium (CAS) [30].

SiO_4 Q^n(mAl)	Plage de δ(^{29}Si) (ppm)	SiO_4 Q^n(mAl)	Plage de δ(^{29}Si) (ppm)
Q^4(0Al)	[-102 , -116]	Q^3(3Al)	[-75, -85]
Q^4(1Al)	[-90, -107]	Q^2(0Al)	[-70, -90]
Q^4(2Al)	[-92, -100]	Q^2(1Al)	[-65, -85]
Q^4(3Al)	[-85, -94]	Q^2(2Al)	[-60, -80]
Q^4(4Al)	[-82, -92]	Q^1(0Al)	[-65, -85]
Q^3(0Al)	[-90, -100]	Q^1(1Al)	[-60, -80]
Q^3(1Al)	[-85, - 95]	Q^0	[-60, -80]
Q^3(2Al)	[-80, -90]		

Pour résumer, la figure 5 illustre la structure du réseau aluminosilicate de sodium obtenue par simulation en dynamique moléculaire basée sur le modèle développé ci-dessus. Les trois principales caractéristiques du modèle énoncé ci-dessus sont respectées. Seuls des AlO_4 sont observés, il n'y a pas de liaisons $Al - O - Al$, alors que tous les oxygènes non pontants sont liés à des tétraèdres SiO_4 Q^n(mAl).

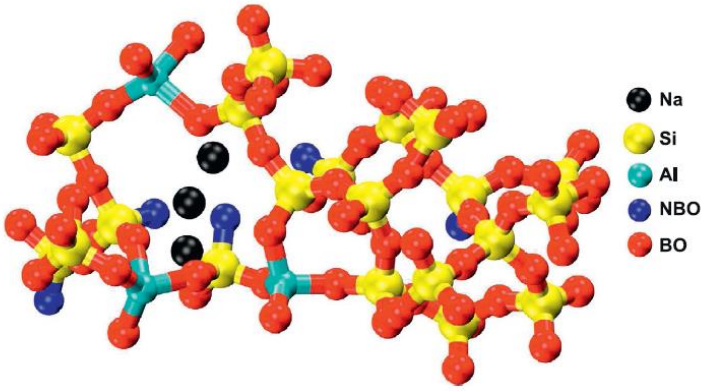


Figure 5: fragment de la structure du réseau aluminosilicate obtenu à partir d'un verre Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 riche en Si et hautement polymérisé par simulation en dynamique moléculaire (MD). Le réseau est constitué de tétraèdres Q^n(mAl) et q^4(4Si), connectés à travers les oxygène pontants [31].

III.2.2.d. Les limites du modèle de structure des aluminosilicates

Le modèle de structure des aluminosilicates décrit précédemment ne rend pas bien compte de la structure réelle du réseau lorsque la force de champ du cation modificateur est importante, c'est-à-dire à partir de Mg^{2+} (figure 3) [22, 24, 29, 32-35]. Lorsque la force de champ augmente, la structure semble s'organiser de façon plus aléatoire. Ceci se traduit par le mélange des unités AlO_4 et SiO_4, une distribution de NBO sur les tétraèdres Si et Al ainsi que l'apparition des espèces AlO_5 et AlO_6. Dans les aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux par exemple. Il a été montré à plusieurs reprises au cours des deux dernières décennies, que la règle de Loewenstein n'est pas forcément respectée et que le phénomène de compensation de charge ne se produit pas forcément comme on l'attendrait. Lorsque les cations modificateurs sont des terres rares le principe interdisant les oxygènes non pontant sur les tétraèdre AlO_4 est violé.

Dans la famille des tectosilicates par exemple, alors qu'ils occupent la ligne de compensation de charges dans le domaine de composition, plusieurs études par RMN du noyau ^{27}Al ont montré la présence dans des proportions mineures d'AlO_5 allant jusqu'à 7% [29, 36-38] ceci se propageant dans certaines études jusqu'au domaine peralcalin ($z.n_M/n_{Al} > 1$) [29, 37]. De même, ces verres tectosilicates présentent des oxygènes non pontants contrairement à ce que prédit le modèle [39].

III.3. Les borates et les unités superstructurales associées

Le trioxyde de bore joue depuis longtemps un rôle capital dans de nombreux verres de haute importance technologique. Néanmoins, ce n'est qu'à la fin des années 70 que l'on a commencé à comprendre certains aspects structuraux de cet oxyde. On peut citer entre autre les travaux remarquables de Jan Krogh-Moe avec ses 92 publications dont une grande partie porte sur la clarification de la structure des borates cristallins et vitreux. En effet, Krogh-Moe était le maître, sinon l'auteur unique, de la théorie structurale fondamentale des verres de borate qui semble maintenant être acceptée dans une certaine mesure par pratiquement tous la communauté. Krogh-Moe a été le premier sinon le seul à fournir, ou réunir pour la première fois, pratiquement toutes les preuves sur lesquelles reposait la théorie concernant la structure des borates. Les études Raman et RMN ultérieures tendent à prouver l'exactitude de son modèle. Cela ne veut cependant pas dire que le débat sur les structures des verres borate est clos, loin de là. De nouveaux « rebondissements » intéressants sont très souvent découverts, même s'il est vrai que beaucoup de ces rebondissements étaient déjà

prédits par Krogh-Moe, comme les oxygène tricoordonnés pour ne citer que cela. De ce fait, la synthèse bibliographique sur la structure des verre borates présentée dans cette section porte en majeure partie sur les études de Krogh-Moe principalement menées à partir de la spectroscopie Raman, complétée par les travaux de Bray, qui quand lui a mené ses études en grande partie par résonance magnétique nucléaire.

III.3.1. Le verres pure B_2O_3

La structure du verre B_2O_3 (à l'état solide ou liquide) a longuement été étudiée et le modèle du réseau aléatoire de triangles BO_3 proposé par Zachariasen en 1932 [11] et illustré schématiquement sur la figure 6 est sans doute le premier grand bond en avant ouvrant la porte à toutes les investigations qui s'en suivront. Dans le modèle de réseau aléatoire, l'atome de bore peut être considéré comme centré dans le plan d'un triangle équilatéral, où les oxygènes constituent les sommets. Les triangles sont joints par leurs sommets d'une manière aléatoire. On observe sur la figure 6 que cela résulte en un système d'anneaux qui ouvre un débat concernant la statistique sur la répartition de taille de ces derniers.

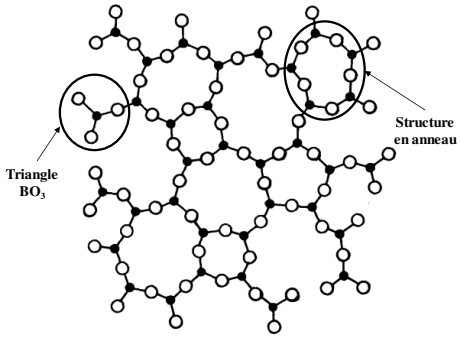


Figure 6: Structure du réseau du verre B_2O_3 constitué de triangles BO_3 et d'anneaux d'entités BO_3 [11]

Cependant, ce modèle a très été rapidement controversé. Fajans et al. ont fait remarquer en 1952 que le réseau aléatoire n'expliquait pas certaines propriétés physiques du trioxyde de bore vitreux et liquide [5]. Le concept d'un réseau aléatoire avec de fortes liaisons chimiques bore-oxygène, est difficile à concilier avec une viscosité relativement faible de l'oxydes de bore. Cette différence est d'autant plus prononcée à des températures plus basses. Cette observation, ainsi que d'autres similaires d'une part et une statistique sur la taille des anneaux dans la caractérisation du réseau d'autre part, ont amené les investigateurs à proposer une variété de modèles pour la structure du verre pure borate et du liquide fondu. Goubeau et al. proposent que le verre B_2O_3 soit constitué d'anneaux à six chaînons [40] donc trois unités BO_3 appelés anneaux boroxol. Krogh-Moe fourni plus de preuves pour les anneaux constitués de trois unités BO_3 et propose que la structure du réseau du verre B_2O_3 est constituée d'une distribution aléatoire de triangles BO_3 et introduit la présence d'une certaine fraction d'anneaux boroxol illustré sur la figure 7 [41] . En termes de statistique, cela signifie une prépondérance des anneaux avec trois unités BO_3 qui n'est pas prédite par la théorie classique du réseau aléatoire.

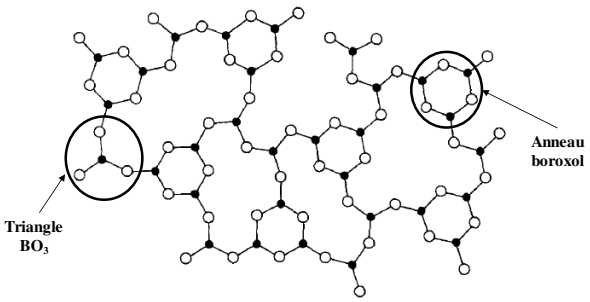


Figure 7: représentation schématique du modèle structural du verre B_2O_3 constitué d'anneaux boroxol composés de trois unités BO_3 [41].

Ces modèles de réseaux plus ou moins aléatoires ne nécessitent pas de structures de couches bidimensionnelles, comme semblerait l'indiquer la représentation schématique des figures 6 et 7. En fait, les triangles BO_3 assument toutes les orientations dans l'espace, et ainsi s'interconnectent selon un réseau tridimensionnel. D'autres modèles quasi cristallins basés sur des triangles planaires BO_3 ont également été proposés. Borelli et al. considèrent la présence de régions ordonnées bidimensionnelles dans le verre comme montré sur la figure 8 [42].

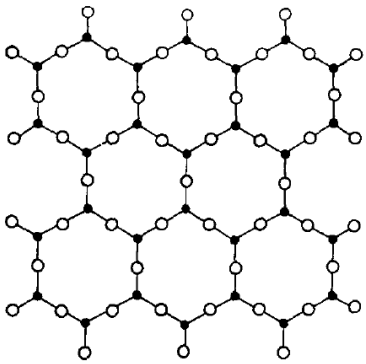


Figure 8: modèle de la structure B_2O_3 d'après le concept de quasi cristal de Borrelli et al [42]

Ce modèle implique des anneaux à douze chaînons et un angle de liaison $B-O-B$ de 180 °. Cependant avec des rotations appropriées des unités BO_3 dans le plan, il est possible d'atteindre des angles de liaison $B-O-B$ qui peuvent valoir jusqu'à environ 120° avec cette structure ordonnée. Macedo et al. Suggèrent alors que des liaisons relativement faibles existent entre les différentes couches montrées sur la figure 8 et que la rupture de ces liaisons représente une variation de propriétés. D'autres modèles peuvent encore être cités comme le modèle moléculaire proposé par Fajans et al. Ces auteurs suggèrent avec ce modèle que la structure du verre B_2O_3 est formée à partir de motifs moléculaires B_4O_6 [43]. Cependant parmi les divers modèles structuraux proposés pour le verre pure B_2O_3, Le modèle d'un réseau tridimensionnel aléatoire de triangles BO_3 avec une fraction comparativement élevée d'anneaux boroxol proposé par Krogh-Moe [41] semble donner la meilleure représentation compte-tenu des propriétés. Bien qu'aucune preuve concluante ne soit disponible pour ce modèle, il est accepté par toute la communauté scientifique.

Cependant, il n'y a pas de consensus sur le nombre d'anneaux boroxol. Krogh-Moe propose que le réseau vitreux soit presque totalement constitué de ces anneaux boroxol [41]; Mozzi et Warren affirment également que la majeure partie du verre est constitué d'anneaux boroxol [44]. Guha et

Walrafen postulent que la structure du verre B_2O_3 est composée d'une proportion égale d'anneaux de boroxol et de triangles BO_3 [45], alors que la conclusion de certaines études par dynamique moléculaire [46] est qu'une structure de verre constituée d'un réseau aléatoire de triangles BO_3 mais sans anneaux boroxol s'accorde raisonnablement bien avec les données de diffraction des rayons X et des neutrons.

Ainsi, la question sur les anneaux boroxol pose un grand débat dans la communauté. Les travaux de Soppe et al. à la fin des années 80 [47] ont amené un élément de réponse lié à la cinétique de trempe. En effet, Soppe et al. ont étudié la fonction de distribution radiale pour différents verres pures B_2O_3 élaborés avec différentes vitesses de trempe (10^4 k/s à 10^{-3} k/s). Ils se rendirent comptent que la présence d'anneaux était fortement liée à l'histoire thermique du verre. Les verres trempés lentement montrent que la structure contient, en plus des unités BO_3 connectées aléatoirement, un grand nombre de triangles BO_3 appariés qui sont connectés par un angle $B-O-B$ d'environ 120°. La diminution de la vitesse de refroidissement entraîne alors une densification de la structure. Cette densification résulte d'une tendance accrue des atomes de bore à devenir équiplanaires avec les triangles BO_3 adjacents, sans que les oxygènes n'adoptent cette même tendance, de sorte que même la structure du verre trempé lentement ne contiendra pratiquement pas d'anneaux boroxol. Cependant, une structure du verre de trioxyde de bore sans anneaux boroxol est une des principales problématiques pour l'interprétation de son spectre Raman. En effet, le spectre présente une bande intense et étroite à 805 cm^{-1} qui est généralement attribuée à un mode vibration des anneaux boroxol [48]. Soppe et al. proposent deux types de configuration pouvant expliquer la présence de ce signal figure 9. Les configurations représentées sur la figure 9 et en particulier la figure 9b ont également une très bonne symétrie et une vibration de l'oxygène (1) pourrait donc être un bon candidat pour la bande situé à 805 cm^{-1} sur le spectre Raman [47].

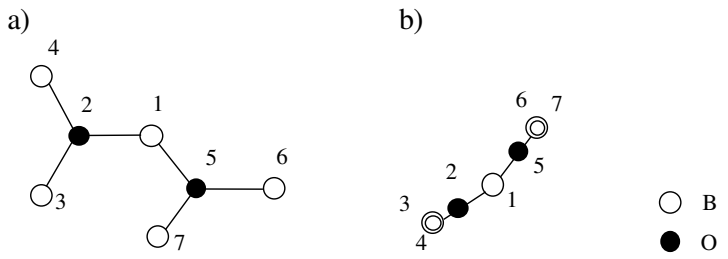


Figure 9: Paires d'unités structurales BO_3 présentes dans la structure du verre pure B_2O_3 avec des angles $B-O-B$ de 120° [47]

Avec cette synthèse des principaux modèles de structure du verre pure B_2O_3, on peut très facilement se rendre compte de la complexité de la structure du réseau de verres borates pour des systèmes chimiques plus complexe.

III.3.2. L'anomalie du bore et les borates alcalins et alcalino-terreux : B_2O_3 - $MO_{z/2}$

L'histoire des études structurales sur les verres borates a été fortement influencée, sinon dominée, par l'existence de maxima, de minima ou de points d'inflexion observée dans les propriétés des systèmes borates binaires. En effet, pour les systèmes B_2O_3-M_2O, l'ensemble des propriétés (coefficient de dilatation thermique, densité, température de transition vitreuse, …) présente une évolution non-linéaire en fonction de la proportion en alcalins. En particulier, un certain nombre de changements brusques des propriétés s'opèrent dans ces verres lorsque leur composition est proche de 15% molaire d'oxyde modificateur [49-51] (figure 10) . Ce phénomène peu commun et non observé dans la plupart des verres sans bore est plus connu sous le nom de « l'anomalie du bore » car il ne pouvait pas être facilement expliqué par des éléments structuraux évidents.

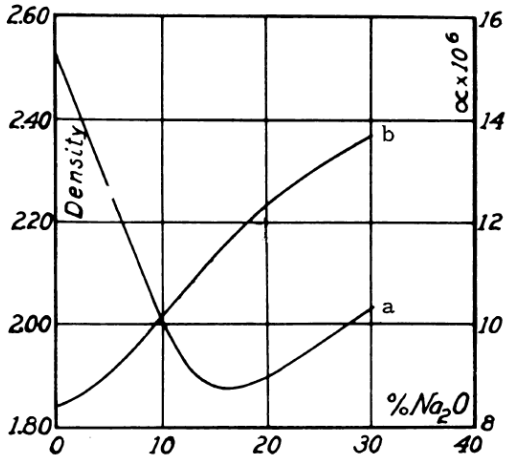
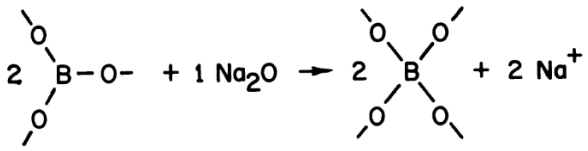


Figure 10: illustration du phénomène appelé anomalie du bore. a: évolution du coefficient de dilatation thermique ; b : évolution de la densité en fonction de la composition dans le binaire B_2O_3-Na_2O [50].

Cette « anomalie du bore » observée grâce aux données expérimentales a ainsi stimulé un certain nombre de publications proposant des modèles structuraux tous construits autour de la capacité relativement unique du bore à exister dans deux états de coordination distincts. La validité de tous ces modèles dépendait donc de la possibilité de quantifier les différentes unités structurales BO_3 et BO_4. Cette possibilité a finalement été offerte par Bray grâce à la RMN du noyau ^{11}B, et de nombreux modèles se sont révélés erronés. Sur les expériences de Biscoe et Warren illustrées sur la figure 10, on peut distinguer clairement un minimum du coefficient de dilatation thermique aux alentours de 15% molaire de Na_2O. Biscoe et Warren ont fait valoir que l'ajout d'ions modificateurs entraine un changement de spéciation des entités BO_3 en unités BO_4 jusqu'à une certaine composition. Ils affirment ensuite que les unités $B0_4$ sont liées au reste de la structure dans quatre directions, et que la structure du réseau est tridimensionnelle plutôt que bidimensionnelle. Ce réseau 3D entraînerait alors une augmentation marquée de la résistance mécanique et de la densité. Ils conclurent ainsi que la diminution rapide du coefficient de dilatation thermique entre 0 et 16% molaire de Na_2O est due au changement progressif de la coordination du unités BO_3 en BO_4 selon l'expression simplifiée suivante :



Le minimum du coefficient de dilatation thermique ainsi que le changement de pente qui s'opère sur l'évolution de la densité aux alentours de 15 % molaire de Na_2O (figure 10) ont donc été attribués à un arrêt de la réaction représentée ci-dessus. D'autres exemples illustrant l'anomalie du bore ont été évoqués par plusieurs autres études sur la viscosité [51, 52] et le volume molaire [53] en fonction de la composition du verre. Mais avant même la disponibilité des données de RMN, pour prouver ou infirmer la théorie, Krogh-Moe [54] avait critiqué ces dernières "anomalies" comme n'étant pas une preuve acceptable d'une saturation de la proportion de BO_4 dans la gamme de composition comprise entre 10-20 mol.% d'oxyde alcalin.

Quand Bray Montra en 1963 par RMN [55] que l'évolution de la proportion de BO_4 dans le réseau suivait la loi $\frac{x}{x-1}$ jusqu'à 30% molaire d'oxyde modificateur alcalin figure 11, cette interprétation faite sur l'anomalie du bore s'effondra définitivement.

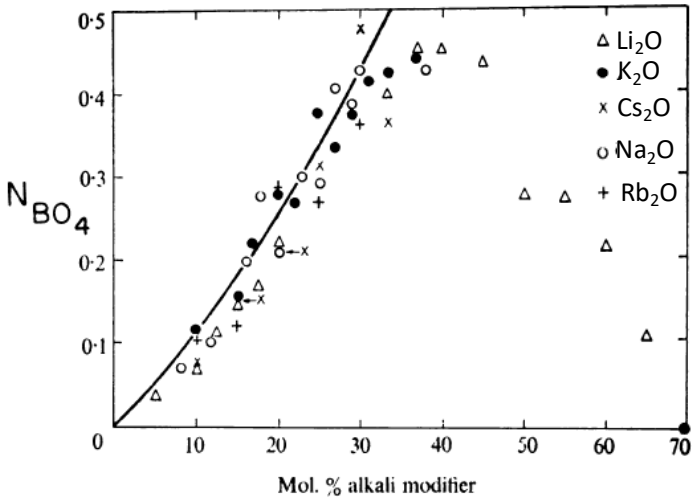


Figure 11: évolution de la proportion de BO_4 (N_{BO4}) dans la structure des borates alcalins en fonction de la teneur molaire en oxyde alcalin [55]

Uhlman et al. décidèrent d'élucider alors le problème en étudiant l'évolution du coefficient de dilatation thermique dans des binaires borates alcalins de façon plus fine en faisant évoluer la composition d'un pas de 2% molaire d'oxyde alcalin. Et le résultat est juste extraordinaire (figure 12) ! On n'observe pas de minimum strict aussi marqué que sur la figure 10, mais une sorte de plateau. Les caractéristiques générales de la figure 12 ont été expliquées par Uhlman et al. en termes qualitatifs comme la compétition entre deux processus: la formation de tétraèdres $B0_4$, tendant à diminuer le coefficient de dilatation, et l'introduction de cations modificateurs, tendant à l'augmenter. L'augmentation prononcée de la dilatation thermique au-dessus d'environ 30% molaire d'oxyde alcalin pourrait être corrélée avec les données RMN de Bray [55] (figure 11) montrant la réduction des configurations $B0_4$ avec l'addition d'oxyde alcalin dans cette gamme. Ainsi, les caractéristiques de dilatation thermique des verres de borate alcalin ne sont pas du tout « anormales », mais varient avec les changements structuraux d'une manière généralement prévisible. Cette ambigüité sur « l'anomalie du bore » montre à quel point l'apport de la RMN dans l'étude des matériaux vitreux a considérablement changé les choses.

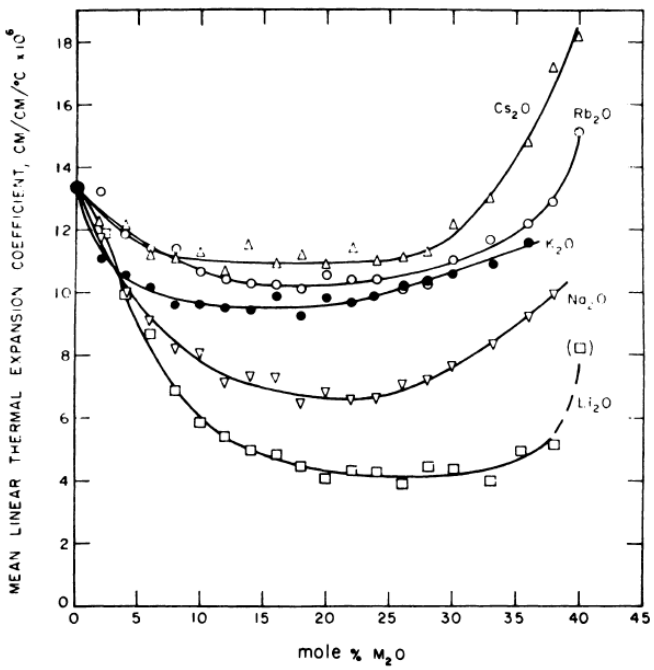


Figure 12: évolution du coefficient de dilatation thermique des borates alcalins en fonction de la teneur molaire en oxydes modificateurs alcalins [56].

Pour résumer, l'ajout d'oxydes modificateurs dans le réseau vitreux B_2O_3 entraine un changement de spéciation des unités BO_3 en BO_4 jusqu'à environ 30 % molaire d'oxyde alcalin. Les unités BO_4 ainsi formées, chargées négativement, nécessitent une compensation de charge, assurée par les ions alcalins, qui jouent donc un rôle de compensateurs de charge. Au-delà de 30% molaire d'oxyde alcalins, les cations commencent à jouer un rôle de modificateur en créant des oxygènes non pontants. « L'anomalie du bore » n'était donc qu'une erreur liée à l'absence de données et de techniques structurales suffisamment puissantes pour sonder l'ordre local telle que la RMN.

III.3.3. Modèle Théorique de Krogh-Moe et les unités supertructurales dans les borates

La théorie sur la structure des verres borates de Krogh-Moe est maintenant largement, sinon universellement acceptée. Bien que de nombreux détails soient discutables, il ressort clairement que toutes les nouvelles données et concepts sont actuellement comparés à cette théorie. De ce fait, il est approprié d'en faire un résumé concis. Krogh-Moe propose que le réseau des verres borates alcalins ne soit pas simplement un réseau aléatoire de trièdres BO_3 et de tétraèdres BO_4 qui se joignent aux sommets mais que ce réseau contient en réalité des unités superstructurales bien définies et stables dans le réseau désordonné [54]. D'après Krogh-Moe ces unités superstructurales doivent être identiques aux unités que l'on retrouve dans les borates cristallins de composition voisine de celle du verre. Cependant, en raison de considérations thermodynamiques ou cinétiques, toutes les unités superstructurales existant dans les matériaux cristallins ne seront pas retrouvées dans les verres. Ainsi, d'après les études de thermodynamique [54] et de spectroscopie infrarouge [41], Krogh-Moe définit une théorie selon laquelle quatre unités superstructurales seulement peuvent exister dans les borates alcalins vitreux pour des teneurs en oxyde modificateur inférieures ou égales à 34% molaire [41]. Ces unités superstructurales sont : l'anneau boroxol, les unités pentaborate, tétraborate, triborate et diborate illustrées sur la figure 13.

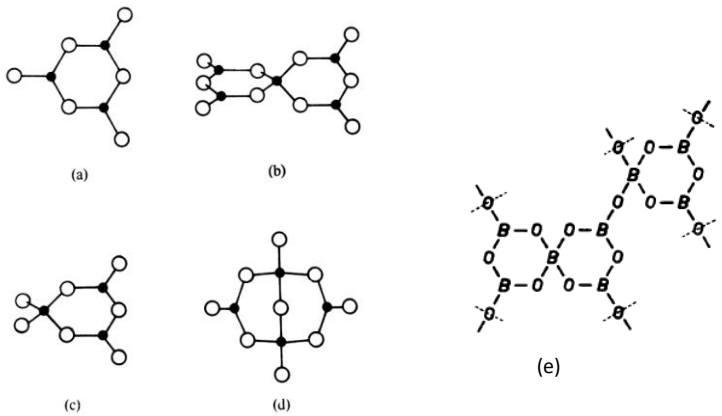


Figure 13: les unités superstructurales borates qui sont supposées exister dans des verres de borate alcalin avec une teneur en oxyde modificateur ≤ 34% molaires. (a) anneau boroxol, (b) pentaborate, (c) triborate, (d) diborate et tétraborate [41]

Cependant, la théorie de Krogh-Moe ne donne pas les quantités relatives de ces unités en fonction de la composition du verre. On peut néanmoins déterminer ces quantités relatives d'après la règle du levier. Ainsi, pour un système binaire alcalin xM_2O-$(1-x)B_2O_3$, on retrouverait par mole de verre :

- $\frac{2-10x}{3}$ Anneaux de boroxol
- x tetraborate avec $0 \leq x \geq 20$ % molaire

$x > 20$ % molaire, la quantité de tétraborate décroitrait de façon linéaire jusqu'à être nulle à $x = 33\%$ molaire tandis que la proportion de diborate croitrait de façon linéaire jusqu'à un maximum ou 1 unité sur 3 dans le verre est une unité diborate.

Cependant d'après les résultats fournis par la RMN sur la quantification des unités BO_4 , la proportion théorique de diborate est impossible à atteindre dans le verre (figure 11) [55]. Ainsi, Krogh-Moe propose qu'il y ait une quantité inférieure à x unités tétraborates dans le verre expérimental. Par conséquent, la version idéale de la théorie de Krogh-Moe décrite ici était connue dès le début comme n'étant pas meilleure qu'une approximation. Il illustre cependant le cadre conceptuel essentiel qui peut être testé, modifié, affiné sur la base des résultats d'expérimentations plus approfondis comme on a pu le faire dans les décennies qui suivirent grâce notamment à la RMN.

III.3.4. Les borates de terre rare : système B_2O_3-Tr_2O_3

La majeure partie des informations structurales obtenues dans les système borate de terre rare provient de la spectroscopie Raman sur des verres de composition proche de la stœchiométrie de la phase cristalline métaborate de terre rare (TrB_3O_6) de composition $3B_2O_3$-TR_2O_3. En effet, l'ajout de terre rare dans le trioxyde de bore entraine des phénomènes de démixtion dans le verre. Le diagramme de phase B_2O_3 – La_2O_3 présente une large zone d'immiscibilité qui s'étend de 1 à 20% molaire de La_2O_3 (figure 14) et qui tend à augmenter avec la diminution du rayon cationique de la terre rare et donc de l'augmentation de sa force de champ [57].

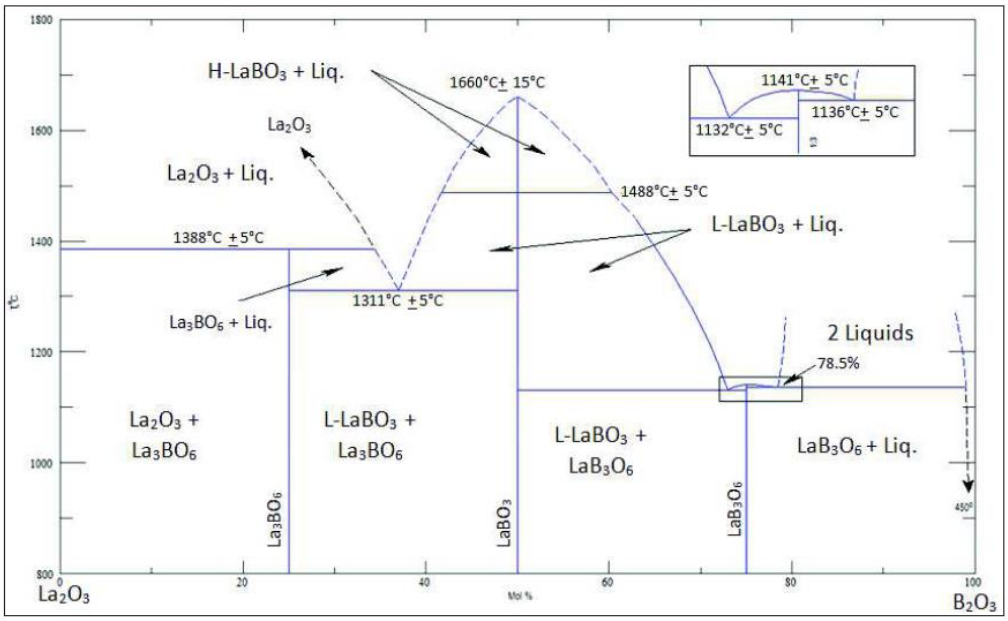


Figure 14: digramme de phases du système binaire B_2O_3-La_2O_3 [58]

Toutefois on peut obtenir un verre homogène de composition métaborate de terre rare qui se trouve dans le domaine très restreint d'homogénéité compris entre 21,5 et 28% molaire de trioxyde de lanthane ou avec des teneurs en terre rare très faibles inférieures à 1% molaire. Les verres qui ont une composition très faible en La_2O_3 (entre 0.5 et 1% molaire) montrent par spectroscopie Raman, une structure très proche de celle du verre pure B_2O_3 en grande partie constituée d'anneaux boroxol caractérisés par une bande prépondérante à 808 cm^{-1} [57]. Cette bande disparait des spectres des verres contenant 25 % molaire de lanthane, c'est-à-dire pour la composition métaborate $75B_2O_3$-$25La_2O_3$, ce qui indique un changement dans la structure du réseau. Les fréquences des bandes obtenues correspondant à celles du spectre du cristal de métaborate de lanthane LaB_3O_6 [57], de même composition que le verre, il semble qu'il existe une grande similitude entre la structure du verre à courte distance et celle du cristal de métaborate de lanthane LaB_3O_6. On en déduit que le lanthane joue le même rôle structural dans les deux systèmes (vitreux et cristallin). De ce fait une étude de la structure cristalline du métaborate de lanthane permet de déterminer le rôle structural de ce cation modificateur dans le réseau vitreux.

Le cristal métaborate a une structure monoclinique 12/a [59-61] formée de chaînes boratées infinies, constituées d'une alternance d'unités tétraédriques BO_4, liées à des trièdres BO_3, avec une proportion de 1 : 2. Chaque trièdre est porteur d'un atome d'oxygène non pontant, ce qui représente 1 oxygène non pontant pour 2 atomes d'oxygène pontants. Les chaînes sont connectées entre elles par les cations La^{3+}, qui possèdent un site cristallographique unique. Le cation La^{3+} possède 10 atomes d'oxygène dans sa sphère de coordination, 4 oxygènes non pontants et 6 oxygène pontants. La stabilité relative de cette structure est déterminée par la distance séparant deux atomes d'oxygène issus de chaînes adjacentes. Cette distance diminue avec la taille des cations terres rares. La diminution de cette distance $(O-O)$ a pour conséquence l'augmentation de la force de répulsion entre les atomes d'oxygène, ce qui défavorise la formation de la structure métaborate de terre rare. Il devient donc impossible d'obtenir des verres de stœchiométrie métaborate de terre rare lorsque le cation est trop petit (exemple Sm^{3+}).

En ce qui concerne la structure vitreuse, des études plus récentes que celle précédemment citée du verre de composition $75B_2O_3$-$25La_2O_3$, par spectroscopie Raman montrent que la structure est

composée d'une majorité de chaînes métaborate mais aussi d'une multitude d'autres groupes structuraux tels que des unités diborate, orthoborates, pyroborates… [62] La structure serait donc plus complexe que celle que l'on peut décrire en considérant uniquement la structure cristalline de la phase TRB_3O_6.

III.4. Les borosilicates du système SiO_2-B_2O_3-$MO_{z/2}$

Les borosilicates trouvent des applications dans de nombreux domaines notamment optique car ce sont les premiers systèmes qui ont permis d'élaborer les « crown glass » avec le système borosilicate de baryum. Tout comme pour les aluminosilicates et borates, les borosilicates ont fait l'objet de nombreuses études structurales permettant de mieux exploiter leurs propriétés, voire de les prédire. Nous présentons dans cette section le modèle structural principalement utilisé dans l'étude de ce type de système.

Yun et Bray [63, 64] sont les premiers à avoir proposé un modèle structural pour les verres des systèmes SiO_2-B_2O_3-$MO_{z/2}$ à partir du système ternaire de borosilicate de sodium $xSiO_2$-yB_2O_3-zNa_2O plus communément connu sous le nom de *modèle de Bray*. Ce modèle a ensuite été modifié et affiné par d'autres auteurs et on peut citer entre autre les travaux de J. Stebbins [65]. Le modéle initial de Bray tire son origine des résultats RMN quantifiant la fraction atomique de bore tétracoordonné avec l'oxygène BO_4 notée (N_4) et la fraction atomique de bore tricoordonné BO_3 (triangle asymétrique) contenant un ou deux oxygènes non pontants notée (N_{3A}). D'après ce modèle, Il apparaît que la variation de N_4 et N_{3A} dépend des rapports molaires donnés par les expressions (4) et (5) ci-dessous :

$$R = \frac{Na_2O}{B_2O_3} \tag{4}$$

$$K = \frac{SiO_2}{B_2O_3} \tag{5}$$

Pour des valeurs de $K \leq 8$ le modèle d'origine propose que la structure dépend du rapport R selon les six conditions décrites ci-dessous.

1. Pour des compositions où $\boldsymbol{R < 0,5}$, on se retrouve dans une situation favorable à la démixtion. En effet, le réseau vitreux serait constitué de deux phases : l'une riche en bore et en alcalin et l'autre riche en silicium. Comme pour les systèmes borates, l'introduction d'ions alcalins transforme progressivement une partie des unité BO_3 du réseau borate en BO_4.
2. Pour la composition correspondant à $\boldsymbol{R = 0,5}$ on se retrouve dans la même situation que celle décrite ci-dessus à savoir une situation favorable à une démixtion avec deux réseaux (borate alcalin et silicate) à la différence que le réseau borate alcalin est principalement constitué d'unités diborates constituées de deux unités BO_3 pour deux unités BO_4.
3. Dans la région de composition comprise dans $\boldsymbol{0,5 < R < \left(0,5 + \frac{K}{16}\right)}$, les alcalins transforment les unité BO_3 en BO_4 détruisant ainsi les entités diborate. Les unités BO_4 formées commencent alors à intégrer le réseau silicate en se liant aux unités SiO_4 pour former des entités $BSi_4O_{10}^-$ (groupe reedmergnerite) ce qui favorise l'homogénéisation de la structure. Ce processus s'arrête lorsque tous les SiO_4 prennent part à la formation des unités $BSi_4O_{10}^-$. Dans cette zone de composition, la fraction de BO_4 (N_4) augmente et sa valeur maximale N_4max dépend du taux de silice à incorporer dans les groupes reedmergnerite et donc de K.

4. Lorsque la composition satisfait la condition $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R_{max}} = \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{16}}\right)$, la structure du verre est uniquement constituée d'unités $BSi_4O_{10}^-$ et d'unités diborate. Pour la valeur limite $\boldsymbol{K} = \mathbf{8}$, la structure est uniquement constituée d'unités $BSi_4O_{10}^-$.
5. Pour la région de composition $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{16}}\right) < \boldsymbol{R} < \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right)$, l'ajout d'ions modificateurs ne change plus la concentration de BO_4 (N_4 est constant). Les ions modificateurs en excès forment alors des atomes d'oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 des unités $BSi_4O_{10}^-$. Lorsque la limite supérieure $\boldsymbol{R} = \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right)$ est atteinte, le verre est constitué de groupements diborates et $BSi_4O_{10}^-$ contenant des oxygènes non pontants sur les tétraèdres SiO_4.
6. Lorsque la composition se trouve dans l'intervalle $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right) < \boldsymbol{R} < (\mathbf{2} + \boldsymbol{K})$, l'ajout d'alcalins détruit en partie les unités $BSi_4O_{10}^-$ pour former des entités SiO_4 Q^2 et des unités pyroborates tandis qu'une autre partie vient quant à elle détruire les unités diborates pour former des unités pyroborates supplémentaires. La fraction N_4 diminue alors fortement puisqu'il y a destruction des BO_4 contenus dans les unités $BSi_4O_{10}^-$ jusqu'à être nulle pour $\boldsymbol{R} = (\mathbf{2} + \boldsymbol{K})$. A cette composition, le verre est très dépolymérisé puisqu'il est constitué d'unités BO_3 contenant des oxygènes non pontants et d'unités SiO_4 (Q^2).

Les études ultérieures par spectroscopie RMN et Raman ont permis d'affiner ce modèle structural et d'y apporter des corrections. Les expériences RMN des noyaux ^{11}B et ^{17}O [65] ont fourni de nouveaux éléments sur l'environnement du bore et les corrélations entre le Bore et le silicium en particulier sur les connectivités B/Si. Les modifications et affinements apportés au modèle de Bray peuvent être résumés selon trois points :

1. Pour les compositions dans la région $\boldsymbol{R} < \mathbf{0,5}$, il y a déjà la formation partielle d'un réseau borosilicate avec l'apparition des entités $BSi_4O_{10}^-$. En effet les expériences MQMAS en ^{11}B montrent deux sites BO_4 dont l'un est attribué à l'unité BO_4 dans l'entité $BSi_4O_{10}^-$ qui correspondrait à des BO_4(4Si) et l'autre aux unités BO_4 dans les entités danburite associées à des BO_4(1B,3Si) (figure 15). Les spectres montrent également deux sites BO_3 qui seraient des BO_3 *ring* en anneaux de boroxol et des BO_3 non-ring (qui ne sont pas dans les anneaux) et seraient partiellement liés à des unités SiO_4. Lorsque $\boldsymbol{R}$ augmente, la proportion d'unités BO_3 en anneaux de boroxol reste constante alors que celle des BO_3 non ring diminue, ce qui semble indiquer que les cations modificateurs convertissent préférentiellement les BO_3 non impliqués dans les anneaux boroxol tandis que les unités BO_3 en anneaux restent stables avec l'addition d'alcalins, préférant rester en agrégats. Ceci semble donc indiquer que cette condition $\boldsymbol{R} < \mathbf{0,5}$ ne mène pas forcément à la démixtion mais entraine un réseau borosilicate très complexe.

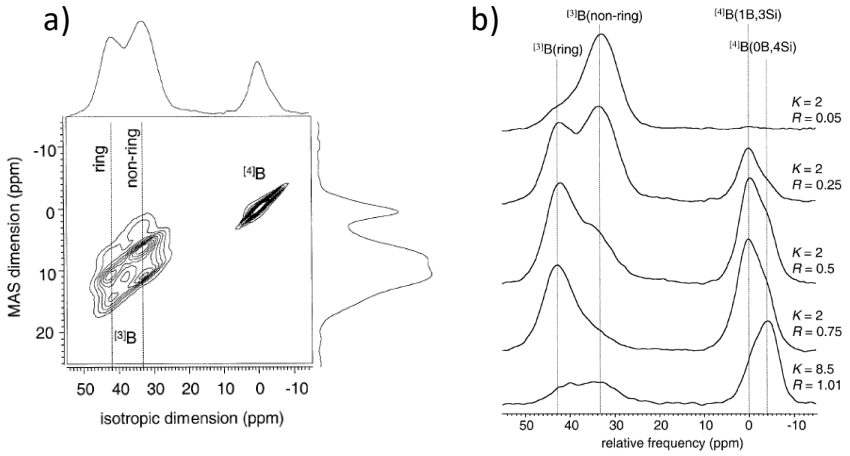


Figure 15 : a) spectre RMN 3QMAS ^{11}B d'un verre borosilicate de sodium de composition K=2 et R = 0,25. Projections de la dimension isotrope des spectres 3QMAS ^{11}B pour des verres borosilicates de sodium. On observe deux sites BO_4 mais également deux sites BO_3 dans la région de composition R < 0,5 ce que ne prédisait pas le modèle d'origine de Bray [65].

2. Pour la composition correspondant à $\boldsymbol{R = R_{max} = \left(0,5 + \frac{K}{16}\right)}$, on aurait déjà la formation d'oxygènes non pontants sur les tétraèdres $SiO_4(Q^n(0B))$. Ainsi, La formation d'atomes d'oxygènes non pontants débuterait bien avant que la teneur maximale en BO_4 ne soit atteinte.
3. Dans la région de composition $\boldsymbol{\left(0,5 + \frac{K}{16}\right) < R < \left(0,5 + \frac{K}{4}\right)}$, les résultats des expériences RMN du noyau ^{29}Si montrent que la proportion d'unités SiO_4 (Q^3) liées à un ou deux atomes de bore est négligeable ($Q^3(1B)$ ou $Q^3(2B)$) est négligeable. Les NBO se formeraient donc sur les unité SiO_4 qui ne sont pas liées à des atomes de bore, contrairement à ce qui est proposé par le modèle de Bray. Ceci est rendu possible par les unités danburites qui concentrent un plus grand nombre d'atomes de bore que les entités reedmergnerites ($BSi_4O_{10}^-$).

III.5. Les borosilicates de terre rare du système SiO_2-B_2O_3-Ln_2O_3

Très peu de données existent dans la littérature concernant la structure des verres dans les systèmes ternaires SiO_2-B_2O_3-Ln_2O_3. Ceci s'explique probablement en raison de la difficulté d'obtenir des verres homogènes dans ces systèmes. Dans la suite de ce paragraphe, nous considérerons que la terre rare est le Lanthane (La). Les principales informations de la littérature portent sur les phases cristallines accessibles dans ces systèmes qui sont au nombre de dix et sont très bien connues. Sur ces dix phases cristallines, seulement trois sont des borosilicates de lanthane $LaBSiO_5$, $La_3Si_2BO_{10}$, $La_{9,66}Si_5BO_{26}$ et $La_5Si_2BO_{13}$. La phase $LaBSiO_5$ a fait l'objet de plusieurs études dues à son intérêt dans le cadre des phénomènes optiques non linéaires. Elle est de type stillwellite et appartient au système cristallin trigonal (groupe d'espace $P3_1$) [66]. Elle est composée de chaînes hélicoïdales infinies, faites uniquement d'unités BO_4 et SiO_4 (figure 16). Les tétraèdres SiO_4 sont de type Q^2, c'est-à-dire que les atomes de silicium portent tous deux atomes d'oxygènes non pontants et deux atomes d'oxygènes pontants. Ces unités silicatées sont liées à deux tétraèdres BO_4 consécutifs, qui eux ne portent aucun atome d'oxygène pontant, formant ainsi des anneaux de type $[B_2SiO_7]^{4-}$, le long de l'axe 3_1 du cristal figure 17.

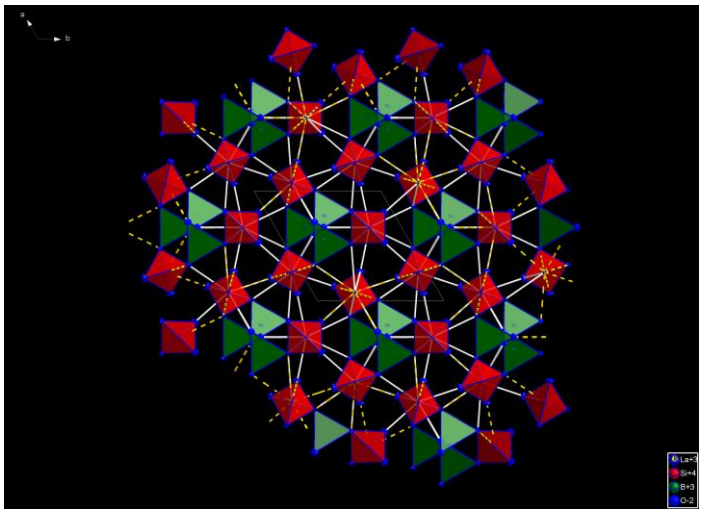


Figure 16: structure de la phase cristalline $LaBSiO_5$ dessinée à partir du logiciel de structure Diamond avec une vue perpendiculaire à l'axe c.

Les cations La^{3+} sont situés le long de l'axe formé par les atomes de silicium avec un nombre de coordinence de CN=9 avec l'oxygène. Cette phase $LaBSiO_5$ est non centro-symétrique et possède des propriétés pyroélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques, qui sont très intéressantes pour la synthèse de vitrocéramiques avec des propriétés optiques non linéaires [66-70].

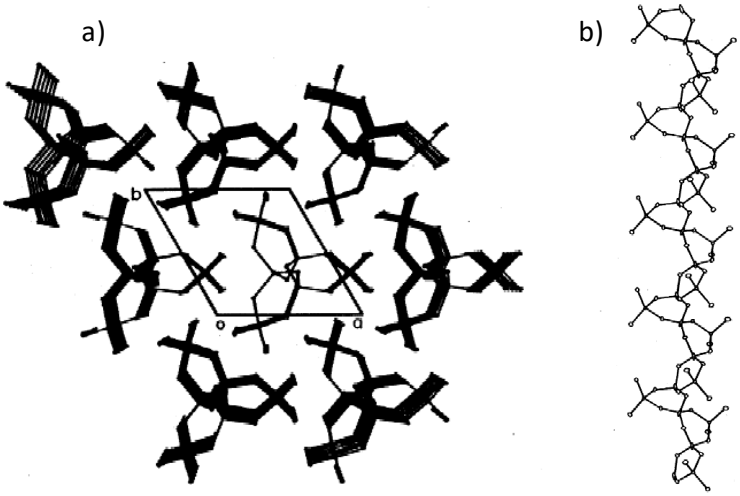


Figure 17: Chaîne hélicoïdale infinie de $[BSiO_5]$:a) perpendiculaire à l'axe c; (b) parallèle à l'axe c [66].

En ce qui concerne les verres dans le système SiO_2-B_2O_3-La_2O_3, Trègouët et al. ont récemment montré que l'étendue du domaine vitrifiable est très restreinte [71] :

- Des verres homogènes peuvent être obtenus pour des compositions définies dans les intervalles de composition donnés par : 40 à 50 % molaire de SiO_2, 30 à 60 % molaire de B_2O_3 et 20 à 30 % molaire de La_2O_3.

- Pour les compositions dans le domaine 20 à 40 % molaire de SiO_2, 40 à 60 % molaire de B_2O_3 et 0 à 40 % molaire de La_2O_3, les échantillons sont séparés en phases avec différents types de microstructures.
- Lorsque la teneur en La_2O_3 est comprise entre 40 et 60 % molaire, les échantillons sont cristallisés.

Nous résumons dans le paragraphe ci-dessous, les résultats obtenus par Trégouët et al. sur les études structurales menées par spectroscopie Raman et RMN, sur les verres homogènes de ce système.

Etant donné qu'on a déjà exposé la description structurale des verres du système B_2O_3-La_2O_3, menons l'interprétation de la structure du système SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 en considérant une substitution du trioxyde de bore B_2O_3 par de la silice SiO_2. En effet, les études par spectroscopie Raman menées par Trègouët et al. sur les verres de composition : SiO_2 compris entre 0 et 36% molaire , 75 à 35 % molaire de B_2O_3 et 25 à 29% molaire de La_2O_3 ont montré que l'introduction de SiO_2, conduit très rapidement à une modification des unités superstructurales de type anneaux boroxol avec notamment la disparition de ces anneaux contenant des unités BO_4 présents dans la structure du verre de métaborate de lanthane $75B_2O_3$-$25La_2O_3$. Cela s'accompagne d'une augmentation de la proportion d'entités Q^n et d'unités BO_3 dépolymérisées de type T^1 et T^0. Ceci est corroboré par la RMN du noyau ^{11}B qui met en évidence une forte diminution de la proportion relative des unités BO_4 dans la structure lorsque la teneur en SiO_2 augmente et est accompagné de l'augmentation de la proportion relative d'unité BO_3 très dépolymérisées. De même, la RMN du noyau ^{29}Si, met en évidence une dépolymérisation progressive des unités Q^n, aboutissant à une forte teneur en entités Q^1 et Q^2, pour les compositions les plus riches en SiO_2. Les résultats par RMN du noyau ^{17}O ont montré l'absence d'atomes d'oxygène libres, et ont permis de quantifier la teneur en oxygènes non pontants qui augmente le long de la série, en accord avec les observations faites sur l'évolution de la dépolymérisation du réseau vitreux [71, 72].

Ainsi, du système SiO_2-B_2O_3-Tr_2O_3 on retient un domaine de vitrification très restreint qui favorise la synthèse de verres très dépolymérisés mis en évidence par les différentes méthodes spectroscopiques. On remarquera aussi l'absence de superstructures borates dans les verres de ce système défavorisées par la présence d'un oxyde formateur de réseau (SiO_2) et le très fort champ du cation modificateur La^{3+}, contrairement aux verres des systèmes borosilicates alcalins et alcalino-terreux présentés dans la section I.6.

III.6. Les aluminoborosilicates du système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-$MO_{z/2}$

C'est le système le plus complexe que l'on a étudié dans cette thèse. L'ajout d'aluminium dans le système borosilicate semble diminuer la tendance à la séparation de phases par la formation de liaisons $B-O-Al-O-Si$ qui favoriseraient l'homogénéisation du réseau [73]. De ce fait, la structure des verres du système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-$MO_{z/2}$ est plus complexe et va surtout dépendre du rapport entre la taux d'aluminium et le taux de modificateur introduit dans le verre, donné par l'expression de l'équation (2), c'est-à-dire du caractère peralcalin $\left({}^{z.n_M}/_{n_{Al}} > 1\right)$ ou peralumineux $\left({}^{z.n_M}/_{n_{Al}} < 1\right)$ comme dans le cas des aluminosilicates.

- Si la composition est dans le domaine peralcalin : $\left({}^{z.n_M}/_{n_{Al}} > 1\right)$,

Les expériences RMN du noyau ^{27}Al montrent que l'aluminium est majoritairement en coordinence 4 (AlO_4). L'aluminium joue donc le rôle de formateur de réseau [74]. L'augmentation du taux d'alumine dans ce domaine de composition peralcalin entraine la diminution de la proportion de BO_4 et donc

l'augmentation des unités BO_3 suggérant ainsi que les ions modificateurs sont préférentiellement dans le voisinage de l'aluminium et favorisent la présence d'espèce AlO_4 [74].

Pour mieux décrire ce type de systèmes aluminoborosilicate, des auteurs ont adapté le modèle de Bray précédemment décrit à ce système en introduisant le rapport R' donné par l'expression (6), le rapport K étant inchangé selon l'expression (5) [75, 76].

$$R' = \frac{[Na_2O] - [Al_2O_3]}{[B_2O_3]} \quad (6)$$

L'observation de la variation de la proportion de BO_4 dans la structure par RMN MAS ^{11}B en fonction du rapport R', montre que la quantité N_4 augmente progressivement jusqu'à une valeur max (N_{4max}) puis diminue avec une pente plus faible [74]. Néanmoins, la valeur N_{4max} dans le système aluminoborosilicate quaternaire est inférieure à celle du système borosilicate ternaire, ce qui indique que les ions Na^+ excédentaires ne sont pas seulement engagés dans la conversion des unités BO_3 en BO_4, mais sont également associés à des unités SiO_4 créant ainsi des oxygènes non pontant au voisinage du silicium lorsque $R' < R'_{max}$ [74]. On en conclu que l'ajout d'aluminium dans les borosilicates augmente la compétition entre le bore et le silicium vis-à-vis des cations modificateurs et il apparaît que les ions alcalins sont plus susceptibles de se trouver dans l'environnement du bore que dans celui du silicium.

D'autre part, les résultats obtenus par RMN du noyau ^{11}B montrent également que la teneur maximale de BO_4 (N_{4max}) diminue lorsque le rapport $\frac{Al_2O_3}{B_2O_3}$ augmente. Ceci montre que l'ajout d'alumine favorise la formation d'oxygènes non pontants sur les entités bore BO_3 au détriment de la formation des entités BO_4. Ceci s'explique par la faible stabilité du point de vue énergétique des liaisons AlO_4-BO_4 créant une charge formelle de l'oxygène trop importante [77]. A partir de ces observations et en considérant que l'insertion des entités AlO_4 est similaire à celle des BO_4, un autre modèle considère le bore et l'aluminium comme des cations de même type et suggère de remplacer la teneur $[B_2O_3]$ dans le modèle de Bray par la teneur $([B_2O_3] + [Al_2O_3])$ [78].

Si l'oxyde modificateur dans le système quaternaire aluminoborosilicate est remplacé par un alcalino-terreux, la force de champ plus élevée du cation modificateur alcalino-terreux engendre la formation d'oxygène non pontant sur les unité BO_3 au détriment de la formation d'unités BO_4. Si on est dans le cas de cations modificateurs mixtes, c'est-à-dire lorsqu'on introduit des cations modificateurs alcalins et alcalino-terreux en même temps dans le réseau, il a été montré que les cations alcalino-terreux se localisent préférentiellement au voisinage de l'aluminium [79]. Il a également été remarqué que, comme pour les systèmes aluminosilicates et borosilicates, l'augmentation de la teneur en cations modificateurs à force de champ élevée induit une stabilisation des liaisons de type AlO_4-BO_4, mais également l'apparition d'entités AlO_5 au sein du réseau.

- Si la composition est dans le domaine peralumineux $\left({}^{z.n_M}/_{n_{Al}} > 1\right)$,

La proportion de BO_4 dans la structure est proche de zéro, du fait de l'absence de cations modificateurs disponibles pour convertir les unités BO_3 en BO_4. De même, très peu de cations modificateurs sont disponibles pour former des oxygènes non pontants, ce qui se traduit par un réseau vitreux plus polymérisé et un décalage du déplacement chimique des spectres RMN du noyau ^{29}Si vers des valeurs plus négatives [30, 80]. Toutefois, étant donné la forte proportion de liaisons $Si - O - Al$ au sein du réseau, le barycentre du signal de résonance couvre une assez large gamme autour de -90 ppm (par

rapport à -110 ppm pour de la silice pure). Quelle que soit la composition des verres, l'allure quasiment constante des spectres RMN du noyau ^{27}Al confirme la présence majoritaire des cations Al^{3+} en coordinence tétraédrique AlO_4 [74].

Conclusion

Ce chapitre consacré à l'état de l'art sur la structure des verres d'oxydes, décrit les modèles qui constituent aujourd'hui un consensus dans la communauté des verres grâce à l'appui des techniques spectroscopiques (RMN, RAMAN, XANES.) et des simulations par dynamique moléculaire. Le réseau silicaté SiO_2 – M_xO_z est bien décrit par le modèle du réseau aléatoire continu modifié proposé par Greaves en 1990, où la répartition des cations modificateurs $M^{z/x+}$ est inhomogène et concentrée dans des régions dépolymérisées. Nous utiliserons la notation Q^n (n : 1 à 4) pour qualifier les unités tétraédriques SiO_4, n désignant le nombre d'oxygènes pontants. Les travaux de Lippmaa et al [3] en RMN du silicium, concernant une large gamme de composés cristallins, ont permis de fournir des informations précieuses sur les gammes de déplacements chimiques attendues selon les espèces Q^n. L'introduction d'oxydes d'alcalins, alcalino-terreux ou lanthanides M_xO_z entraine la dépolymérisation du réseau silicaté et l'apparition d'oxygènes non pontants dans le verre jusqu'à la limite de solubilité de l'oxyde modificateur. Au-delà, on observe une séparation de phases ou une cristallisation. La force de champ du cation modificateur joue ici un rôle majeur en favorisant la séparation de phases par mobilisation des oxygènes non pontants et par la tendance à la création de clusters.

Le réseau aluminosilicaté SiO_2 - Al_2O_3 – M_xO_z est enrichi de nouvelles propriétés grâce à la spécificité de coordinence multiple de l'aluminium. La coordinence tétraédrique, la plus commune dans les verres, nécessite une compensation de charge. Les travaux d'Engelhardt en RMN du silicium en 1985 ont permis d'apporter des données précieuses sur les gammes de déplacements chimiques des espèces Q^n(mAl) (m désigne le nombre de liaisons chimiques Si –O – Al partagées) observées dans les systèmes amorphes aluminosilicatés. La coordinence pentaédrique est favorisée dans les systèmes peralumineux, voir sur la ligne de compensation de charges, en particulier en présence de cations modificateurs de force de champ élevée, tels que les alcalino-terreux et les lanthanides. Dans ce cas on peut également observer le non-respect du principe d'évitement de Loewenstein (absence de liaisons entre polyèdres d'aluminium) et la répartition des oxygènes non pontants est plus aléatoire dans le réseau.

Dans le verre B_2O_3, la présence prépondérante d'anneaux boroxol, non prédite par la théorie classique du réseau aléatoire, est soutenue par de nombreux auteurs dont Krogh-Moe, mais des études à différentes vitesses de trempe montrent que les arrangements des triangles BO_3 sont très impactés par la vitesse de trempe. Dans les binaires B_2O_3 – M_xO_z la spécificité structurale du bore a donné lieu à l'observation d'anomalies (extrêma) pour diverses propriétés expliquées par les deux états structuraux possibles du bore triangulaire et tétraédrique et dans ce dernier cas, compensé en charge. Les travaux de Bray et al ont été importants en RMN du bore ^{11}B pour quantifier ces deux environnements distincts dans les binaires B_2O_3 – M_2O et les ternaires SiO_2 - B_2O_3 – M_2O. La structure dans le système ternaire est alors décrite en fonction des fractions molaires R = M_2O/B_2O_3 et K = SiO_2/ B_2O_3. A faible valeur de R le verre serait constitué d'unités diborates mais aussi de BO_3 ring et non ring, puis quand R croit, la formation croissante de BO_4 permettrait d'observer des unités reedmergnerite $BSi_4O_{10}^-$ {BO_4(4Si)} et danburite {BO_4(1B, 3Si)}. Dans le système ternaire au lanthane, la région permettant d'obtenir des verres homogènes est extrêmement réduite (40 à 50 mol. % de SiO_2, 30 à 60 mol. % de B_2O_3 et 20 à 30 mol.% de La_2O_3) et permet l'élaboration de verres particulièrement dépolymérisés d'après l'étude de Trègouët et al [71] : la substitution de B_2O_3 par SiO_2 entraine l'augmentation des unités BO_3 (T^0 et T^1),

la réduction des unités BO_4 et une forte teneur en unités Q^1 et Q^2 . La phase cristalline $LaBSiO_5$ non centrosymétrique susceptible de se former dans ce système, est prometteuse pour des applications optiques de vitrocéramiques.

Enfin le système pseudo quaternaire boroaluminosilicaté d'alcalin est décrit par le modèle de Bray modifié ($R = (M_2O\text{-}Al_2O_3)/B_2O_3$). L'aluminium permet de diminuer la tendance à la démixtion grâce à des liaisons B-O-Al-O-Si qui favoriseraient l'homogénéisation du réseau, et il occupe des sites tétraédriques préférentiellement au bore. Ainsi le taux N_{4max} observé est inférieur à celui du système ternaire SiO_2 - B_2O_3 - M_2O et diminue lorsque le rapport molaire Al_2O_3/ B_2O_3 augmente. Les cations à force de champ élevée sont moins favorables à la formation de BO_4 mais induisent une stabilisation des liaisons AlO_4 – BO_4, voire l'apparition d'entités AlO_5.

Références :

[1] B. Christin, L. Leonid, Y. Xin, B. J. Anibal, Y. Bing, K. W. E., H. Markus, S. S. K., W. Radosław, S. Marek, S. Joachim, and F. Hans-Joachim, "Ultrathin Silica Films: The Atomic Structure of Two-Dimensional Crystals and Glasses," *Chemistry – A European Journal,* vol. 20, pp. 9176-9183, 2014.

[2] L. Lichtenstein, M. Heyde, and H.-J. Freund, "Atomic arrangement in two-dimensional silica: from crystalline to vitreous structures," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 116, pp. 20426-20432, 2012.

[3] M. M. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, "Investigation of the structure of zeolites by solid state high resolution 29Si NMR spectroscopy," *J. American Chemical Society,* vol. 103, pp. 4992-4996, 1981.

[4] B. R. O. MYseN, D. Virgo, and C. M. Scarfe, "Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study," *Am. Mineral,* vol. 65, pp. 690-710, 1980.

[5] B. O. Mysen, D. Virgo, and F. A. Seifert, "The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma," *Reviews of Geophysics,* vol. 20, pp. 353-383, 1982.

[6] F. Y. Galakhov and B. G. Varshal, "Causes of Phase Separation in Simple Silicate Systems," Boston, MA, 1973, pp. 7-11.

[7] A. Dietzel, "Cation field intensities and their relations to devitrification phenomena, to formation of compounds, and to melting points of silicates," *Z. Elektrochem.,* vol. 48, pp. 9-23, 1942.

[8] S. Block and E. M. LEVIN, "Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: II, Coordination Principles Applied to Immiscibility," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 40, pp. 113-118, 1957.

[9] B. E. Warren and A. G. Pincus, "ATOMIC CONSIDERATION OF IMMISCIBILITY IN GLASS SYSTEMS*," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 23, pp. 301-304, 1940.

[10] E. M. LEVIN, "Structural Interpretation of Immiscibility in oxide systems: IV, occurrence, extent, and temperature of the monotectic," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 50, pp. 29-38, 1967.

[11] W. H. Zachariasen, "THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 54, pp. 3841-3851, 1932/10/01 1932.

[12] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. J. Gurman, "Local structure of silicate glasses," *Nature,* vol. 293, p. 611, 1981.

[13] S. K. Lee, S. B. Lee, S. Y. Park, Y. S. Yi, and C. W. Ahn, "Structure of amorphous aluminum oxide," *Physical Review Letters,* vol. 103, p. 095501, 2009.

[14] V. Sarou-Kanian, A. N. Gleizes, P. Florian, D. Samélor, D. Massiot, and C. Vahlas, "Temperature-dependent 4-, 5-and 6-fold coordination of aluminum in MOCVD-grown amorphous alumina films: a very high field 27Al-NMR study," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 117, pp. 21965-21971, 2013.

[15] P. F. McMillan, W. T. Petuskey, B. Coté, D. Massiot, C. Landron, and J.-P. Coutures, "A structural investigation of CaO・Al2O3 glasses via 27Al MAS-NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 195, pp. 261-271, 1996.

[16] J. A. Tangeman, B. L. Phillips, P. C. Nordine, and J. R. Weber, "Thermodynamics and Structure of Single-and Two-Phase Yttria− Alumina Glasses," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 108, pp. 10663-10671, 2004.

[17] R. Sato, P. McMillan, P. Dennison, and R. Dupree, "Structural investigation of high alumina glasses in the CaO-Al2O3-SiO2 system via Raman and magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 32, pp. 149-156, 1991.

[18] P. F. McMillan and R. J. Kirkpatrick, "Al coordination in magnesium aluminosilicate glasses," *American Mineralogist,* vol. 77, pp. 898-900, 1992.

[19] S. K. Lee and S. Sung, "The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca–Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study," *Chemical Geology,* vol. 256, pp. 326-333, 2008.

[20] E. Gambuzzi, A. Pedone, M. C. Menziani, F. Angeli, D. Caurant, and T. Charpentier, "Probing silicon and aluminium chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations," *Geochimica et Cosmochimica Acta,* vol. 125, pp. 170-185, 2014.

[21] W. Loewenstein, "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials,* vol. 39, pp. 92-96, 1954.

[22] S. lNo Ltrr, "High-resolution 2esi NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations," *American Mineralogist,* vol. 70, pp. 332-343, 1985.

[23] R. Onsrnrrnr and R. lNrns Krnxplrmcx, "27Al and'zesi MASS NMR spectroscopy of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite," *American Mineralogist,* vol. 73, pp. 534-546, 1988.

[24] C. I. Merzbacher, B. L. Sherriff, J. S. Hartman, and W. B. White, "A high-resolution 29Si and 27Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 124, pp. 194-206, 1990.

[25] B. O. Mysen, D. Virgo, and I. Kushiro, "The structural role of aluminum in silicate melts; a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere," *American Mineralogist,* vol. 66, pp. 678-701, 1981.

[26] B. O. Mysen, D. Virgo, and F. A. Seifert, "Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts," *American Mineralogist,* vol. 70, pp. 88-105, 1985.

[27] J. R. Allwardt, S. K. Lee, and J. F. Stebbins, "Bonding preferences of non-bridging O atoms: Evidence from 17O MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses," *American Mineralogist,* vol. 88, pp. 949-954, 2003.

[28] S. K. Lee and J. F. Stebbins, "Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations," *Geochimica et Cosmochimica Acta,* vol. 70, pp. 4275-4286, 2006.

[29] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, "Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy," *Chemical Geology,* vol. 229, pp. 173-185, 2006.

[30] G. Engelhardt, "Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state^< 29> Si and^< 27> Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance," *Phys Chem Glasses,* vol. 26, pp. 157-165, 1985.

[31] M. Eden, "27Al NMR studies of aluminosilicate glasses," in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. vol. 86, ed: Elsevier, 2015, pp. 237-331.

[32] J. Kohli, J. Shelby, and J. Frye, "A structural investigation of yttrium aluminosilicate glasses using 29Si and 27Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance," *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 33, pp. 73-78, 1992.

[33] T. Schaller and J. F. Stebbins, "The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A 27Al and 17O MAS NMR Study," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 102, pp. 10690-10697, 1998 1998.

[34] S. K. Lee and J. F. Stebbins, "The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses," *American Mineralogist,* vol. 84, pp. 937-945, 1999.

[35] S. K. Lee and J. F. Stebbins, "Al–O–Al and Si–O–Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al= 1: quantification of framework disorder," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 270, pp. 260-264, 2000.

[36] J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee, and T. Kiczenski, "Quantification of five-and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution 27Al NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 275, pp. 1-6, 2000.

[37] M. J. Toplis, S. C. Kohn, M. E. Smith, and I. J. Poplett, "Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR," *American Mineralogist,* vol. 85, pp. 1556-1560, 2000.

[38] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, "Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A 27Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation," *Geochimica et Cosmochimica Acta,* vol. 68, pp. 5071-5079, 2004/12/15/ 2004.

[39] J. F. Stebbins and Z. Xu, "NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass," *Nature,* vol. 390, p. 60, 1997.

[40] J. Goubeau and H. Keller, "RAMAN-Spektren und Struktur von Boroxol-Verbindungen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,* vol. 272, pp. 303-312, 1953.

[41] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses,* vol. 6, p. 46, 1965.

[42] N. Borrellft and G.-J. Su, "An interpretation of the infra-red spectra of vitreous boron oxide," *Glass Technology,* vol. 4, p. 206, 1963.

[43] K. Fajans and S. W. Barber, "Properties and Structures of Vitreous and Crystalline Boron Oxide1," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 74, pp. 2761-2768, 1952/06/01 1952.

[44] R. L. Mozzi and B. E. Warren, "The structure of vitreous boron oxide," *Journal of Applied Crystallography,* vol. 3, pp. 251-257, 1970.

[45] "Low frequency Raman spectra of v-B2O3 as a function of temperature and pressure," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 80, pp. 3807-3815, 1984.

[46] "A molecular dynamic calculation of the structure of B2O3 glass," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 73, pp. 4032-4036, 1980.

[47] W. Soppe, C. van der Marel, W. F. van Gunsteren, and H. W. den Hartog, "New insights into the structure of B2O3 glass," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 103, pp. 201-209, 1988/07/01/ 1988.

[48] W. Soppe, J. Kleerebezem, and H. W. d. Hartog, "Raman spectroscopy study of (B2O3)1−x−y(Li2O)x(Li2Cl2)y and (B2O3)1−x−y(Li2O)x(Cs2O)y," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 93, pp. 142-154, 1987/08/01/ 1987.

[49] E. Gooding and W. Turner, "A Study of the series of glasses containing sodium oxide, boric oxide and silica," *J. Soc. Glass Technol,* vol. 18, pp. 32-66T, 1934.

[50] J. Biscoe and B. E. Warren, "X-RAY DIFFRACTION STUDY OF SODA-BORIC OXIDE GLASS *," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 21, pp. 287-293, 1938.

[51] R. L. GREEN, "X-RAY DIFFRACTION AND PHYSICAL PROPERTIES OF POTASSIUM BORATE GLASSES*," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 25, pp. 83-89, 1942.

[52] L. SHARTSIS, W. CAPPS, and S. SPINNER, "Density and Expansivity of Alkali Borates and Density Characteristics of Some Other Binary Glasses," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 36, pp. 35-43, 1953.

[53] F. Eversteijn, J. Stevels, and H. Waterman, "Density, refractive index, and specific refraction of vitreous boron oxide and of sodium borate glasses as functions of composition, method of preparation, and rate of cooling," *Phys. Chem. Glasses,* vol. 1, pp. 123-133, 1960.

[54] J. Krogh-Moe, "Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system," *Phys. Chem. Glasses,* vol. 3, pp. 101-110, 1962.

[55] P. Bray and J. O'keefe, "Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses," *Phys. Chem. Glasses,* vol. 4, pp. 37-46, 1963.

[56] D. R. Uhlmann and R. R. Shaw, "The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 1, pp. 347-359, 1969/08/01/ 1969.

[57] I. N. CHAKRABORTY, J. E. SHELBY, and R. A. CONDRATE, "Properties and Structure of Lanthanum Borate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 67, pp. 782-785, 1984.

[58] E. M. Levin, C. R. Robbins, and J. L. Waring, "Immiscibility and the system lanthanum oxide–boric oxide," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 44, pp. 87-91, 1961.

[59] E. M. Levin, R. S. Roth, and J. B. Martin, "Polymorphism of ABO3 type rare earth borates," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials,* vol. 46, pp. 1030-1055, 1961.

[60] J. S. Ysker and W. Hoffmann, "Die Kristallstruktur des La [B 3 O 6]," *Naturwissenschaften,* vol. 57, pp. 129-129, 1970.

[61] G. Abdullaev, K. S. Mamedov, and G. Dzhafarov, "Crystal structure of Sm (BO 2) 3 and Gd (BO 2) 3 metaborates," *Kristallografiya,* vol. 20, pp. 265-269, 1975.

[62] R. K. Brow, D. R. Tallant, and G. L. Turner, "Polyhedral arrangements in lanthanum aluminoborate glasses," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 80, pp. 1239-1244, 1997.

[63] Y. Yun and P. Bray, "Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O・B2O3・SiO2," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 27, pp. 363-380, 1978.

[64] Y. Yun, S. Feller, and P. Bray, "Correction and addendum to``Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System Na2O・B2O3・SiO2''," *Journal of Non Crystalline Solids,* vol. 33, pp. 273-277, 1979.

[65] L.-S. Du and J. F. Stebbins, "Site Preference and Si/B Mixing in Mixed-Alkali Borosilicate Glasses: A High-Resolution 11B and 17O NMR Study," *Chemistry of Materials,* vol. 15, pp. 3913-3921, 2003/10/01 2003.

[66] L. Chi, H. Chen, H. Zhuang, and J. Huang, "Crystal structure of LaBSiO5," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 252, pp. L12-L15, 1997.

[67] B. Strukov, E. Ragula, S. Y. Stefanovich, I. Shnaidshtein, S. Arkhangel'skaya, and A. Onodera, "Ferroelectric phase transition in LaBSiO 5 crystals from results of thermal and dielectric measurements," *Physics of the Solid State,* vol. 40, pp. 1193-1195, 1998.

[68] V. Sigaev, A. Mamonov, P. Pernice, A. Aronne, S. Y. Stefanovich, and A. Bush, "Pyroelectric composites based on LaBSiO5 stillwellite," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 20, pp. 1225-1229, 2000.

[69] V. N. Sigaev, A. V. Dechev, S. L. Kadyshman, O. L. Al'takh, S. Stefanovich, and V. I. Molev, *Glasses in the La2O3-B2O3-SiO2 system and crystallization of the ferroelectric LaBSiO5 phase* vol. 22, 1996.

[70] V. N. Sigaev, E. V. Lopatina, P. D. Sarkisov, S. Y. Stefanovich, and V. I. Molev, "Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses," *Materials Science and Engineering: B,* vol. 48, pp. 254-260, 1997/08/29/ 1997.

[71] H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, T. Lerouge, and L. Cormier, "Exploration of glass domain in the SiO2-B2O3-La2O3 system," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 476, pp. 158-172, 2017/11/15/ 2017.

[72] H. l. n. Trégouët, "Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.

[73] W.-F. Du, K. Kuraoka, T. Akai, and T. Yazawa, "Study of Al2O3 effect on structural change and phase separation in Na2O-B2O3-SiO2 glass by NMR," *Journal of materials science,* vol. 35, pp. 4865-4871, 2000.

[74] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, H. Doweidar, and I. Gohar, "11B, 29Si and 27Al nuclear magnetic resonance studies of Na2O-Al2O3-B2O3-SiO2 glasses," *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 34, pp. 52-57, 1993.

[75] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, and T. Maekawa, "Nuclear magnetic resonance studies of 0.139 MO (or M' 2O)· 0.673 SiO2·(0.188− x) Al2O3· xB2O3 (M= Mg, Ca, Sr and Ba, M'= Na and K) glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 331, pp. 128-136, 2003.

[76] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, and T. Maekawa, "Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 270, pp. 48-59, 2000.

[77] L.-S. Du and J. F. Stebbins, "Site connectivities in sodium aluminoborate glasses: multinuclear and multiple quantum NMR results," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance,* vol. 27, pp. 37-49, 2005.

[78] L.-S. Du and J. F. Stebbins, "Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution 11B, 27Al and 17O NMR study," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 351, pp. 3508-3520, 2005.

[79] J.-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas, "Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 293, pp. 290-296, 2001.

[80] G. Engelhardt and D. Michel, "High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites," 1987.

Chapitre IV : Etude structurale des verres d'aluminosilicate de terre rare peralcalin

IV.1. Présentation de la série des verres LaAS IV-2

IV.2. Caractérisation microstructurale des échantillons LaAS IV-3

IV.2.1. Les phases cristallines par DRX IV-3

IV.2.2. La microscopie électronique IV-6

IV.2.3. Diagramme ternaire LaAS.....IV-10

IV.3. Caractérisation structurale des verres de la série H LaAS homogènes IV-12

IV.3.1. Environnement local de noyau ^{27}Al.....IV-12

IV.3.2. Environnement local du ^{29}Si IV-16

IV.3.3. Détermination des espèce Q^n(mAl) : Méthode de déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si.....IV-17

IV.3.4. Confrontation à l'édition spectrale.....IV-21

IV.4. Evolution de la structure au cours de la démixtion IV-24

IV.4.1. Environnement local du noyau ^{27}Al IV-24

IV.4.2. Environnement local du noyau ^{29}Si IV-26

Conclusion IV-30

Référence:..... IV-31

Les verres aluminosilicates incorporant de grandes quantités de terres rares dans le système SiO_2-Al_2O_3-Tr_2O_3, sont à l'origine de nombreuses applications dans plusieurs domaines, en raison de leurs propriétés remarquables. Ces applications très diverses touchent entre autre le domaine optique tels que les lasers, miroirs, amplificateurs optiques, et autres composants optiques [1]. Dans le système SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3 dit LaAS, les verres possèdent une température de transition vitreuse très élevée de l'ordre de 900°C et de faibles coefficients de dilatation thermique α_{th} [2, 3]. Ce système est également très intéressant dans l'étude de la structure de verres modèles pour le stockage de déchets hautement radioactifs (produit de fissions et actinides) issus du traitement du combustible irradié dans les centrales nucléaires. Les propriétés des verres LaAS ne se limitent pas qu'à cela. Les verres LaAS ont également des duretés élevées de l'ordre de 8 Gpa et une excellente durabilité chimique [1, 4, 5]. Pour toutes les applications et potentielles utilisations rapidement citées ci-dessus, prévenir ou favoriser la démixtion est un enjeu important pour produire des verres totalement homogènes ou au contraire élaborer des vitrocéramiques. Cependant dans la littérature peu d'auteurs se sont intéressées à l'étude de l'évolution de la structure au cours de la démixtion.

Les résultats majeurs concernant la démixtion du point de vue thermodynamique, dans le système binaire SiO_2-La_2O_3 ont été obtenus par NA Toropov et ses collaborateurs dans les années soixante. Ils ont observé un grand domaine d'immiscibilité liquide-liquide dans le système binaire pour des compositions comprises entre 2,3 et 23% molaire de La_2O_3 à une température monotectique de 1675 °C [6] . La modélisation thermodynamique de la métastabilité dans ce système a également été développée par S.S. Kim et ses collaborateurs, avec des résultats extrêmement proches de ceux de Toropov et al, renforçant ainsi la robustesse des études précédentes [7]. Dans le système ternaire LaAS, J.R. Shelby et al. ont réalisé les premières études structurales dans les années 90. Ces études ont identifié un domaine de vitrification centré sur la composition à $60SiO_2$-$20Al_2O_3$-$20TR_2O_3$ (% molaire) [1]. Depuis lors, au cours de la dernière décennie, quelques études se sont intéressées à la formation des verres d'aluminosilicates de terres rares [4] et la structure de verres AS de terre rare par spectroscopie Raman [8, 9], par spectroscopie FTIR [9-11] et par spectroscopie résonance magnétique nucléaire à l'état solide [11-19].

Les travaux de S. Iftekhar et al. ont permis d'analyser un grand domaine de composition couvrant la majeure partie de la région de vitrification à 1600 ° C et les propriétés physiques (densité, Tg, dureté, indice de réfraction) de ces verres[20]. Jaworski et al. ont démontré la présence de liaisons Al-O-Al dans des verres d'aluminosilicate de lanthane grâce à des expérience RMN ^{27}Al de corrélations 2Q – 1Q [16]. Il n'en reste pas moins que les verres de ce système sont nettement moins explorés que leurs homologues à base d'oxydes modificateurs classiques, tels que les métaux alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Mg, Ca…) comme on l'a décrit dans le modèle de structure des aluminosilicates dans le chapitre III. De même, la description de l'évolution de l'ordre local dans les verres d'aluminosilicates de terres rares au cours de la séparation de phases n'a jamais fait l'objet d'études approfondies.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont basés sur une caractérisation structurale du réseau aluminosilicaté à partir de la spectroscopie RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al, pour des verres LaAS homogènes, démixés et partiellement cristallisés en termes d'espèces Q^n(mAl), et d'expériences 2D de type MQMAS ^{27}Al à haut champ magnétique. La microscopie électronique et la diffraction des rayons X complètent cette caractérisation. En RMN du silicium dans les verres, compte-tenu du recouvrement partiel des domaines de déplacements chimiques des différentes espèces Q^n(mAl) [21] et de large distribution des environnements dans le réseau vitreux [19], l'attribution du signal ^{29}Si est très difficile. Des expériences RMN INADEQUATE ^{29}Si filtrées MQ sur des échantillons enrichis en ^{29}Si peuvent être utilisées pour discriminer les signaux des espèces Q^n(mAl) comme indiqué dans la référence [19]. Néanmoins, l'enrichissement en ^{29}Si est coûteux et les temps de relaxation de certains systèmes ne permettent pas toujours de réaliser ces expériences de type INADEQUATE ^{29}Si filtrées MQ. Nous nous

sommes donc intéressés au développement d'une méthode simple et semi-quantitative pour estimer la présence des espèces Q^n(mAl) dans des verres homogènes et à phase séparée, en combinant les données des spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al. Cette méthode de calcul du spectre ^{29}Si a été appliquée à d'autres verres décrits dans la référence [22], où les spectres ont été explorés au moyen d'expériences INADEQUATE ^{29}Si filtrées MQ [19] afin de comparer et discuter les approches..

IV.1. Présentation de la série des verres LaAS

Seize échantillons ont été préparés dans le système LaAS, avec des teneurs en trioxyde de lanthane comprises entre 5 et 30 % molaire en utilisant le procédé de fusion-trempe classique décrit dans le chapitre II. Les échantillons ont été sélectionnés avec un rapport atomique nAl/nSi compris entre 0,1 et 1 et sont nommés de la manière suivante **Z-AlxSiLay** (x = % molaire d'Al_2O_3 et y =% molaire de La_2O_3), Z faisant référence à la microstructure de l'échantillon. (**Z = respectivement H / C / Ss / Sng soit homogènes / partiellement cristallisés / séparés par décomposition spinodale / séparés par la nucléation-croissance**). Les compositions sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Présentation de la série d'échantillons LaAS étudiés : composition molaire, rapports atomiques $3.nLa/nAl$ et nAl/nSi et microstructures obtenues (H : homogène ; C : partiellement cristallisé ; Ss : séparation de phases type spinodale ; Sng : séparation de phases de type nucléation croissance)

Échantillons	SiO_2	Al_2O_3	La_2O_3	$3.nLa/nAl$	nAl/nSi	*Microstructure*
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	60	20	20	3,0	0,7	*H*
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	55	22	23	3,1	0,8	*H*
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	52	24	24	3,0	0,9	*H*
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	60	25	15	1,8	0,8	*H*
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	81	4	15	11,3	0,1	S_{ng}
S_s-Al_8SiLa_6	86	8	6	2,3	0,2	S_s
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	75	10	15	4,5	0,3	S_{ng}
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	75	15	10	2,0	0,4	S_s
C-Al_5SiLa_{10}	85	5	10	6,0	0,1	*C*
C-Al_5SiLa_{20}	75	5	20	12,0	0,1	*C*
C-Al_7SiLa_{23}	70	7	23	9,9	0,2	*C & S_{ng}*
C-$Al_{12}SiLa_{28}$	60	12	28	7,0	0,4	*C*
C-$Al_{15}SiLa_5$	80	15	5	1,0	0,4	*C*
C-$Al_{18}SiLa_{30}$	52	18	30	5,0	0,7	*C*
C-$Al_{23}SiLa_7$	70	23	7	0,9	0,7	*C*
C-$Al_{30}SiLa_{10}$	60	30	10	1,0	1,0	*C*

Les échantillons étudiés sont quasiment tous dans le domaine peralcalin $3.nLa/_{nAl} > 1$ et satisfont la relation $nAl/_{nSi} < 1$ décrits dans le chapitre III excepté C-$Al_{30}SiLa_{10}$ qui se trouve sur la ligne de compensation de charge avec $3.nLa/_{nAl} = 1$ et $nAl/_{nSi} = 1$. La qualification des microstructures donnée sur la dernière colonne du tableau a été obtenue sur les échantillons issus de la trempe grâce à l'imagerie par microscopie électronique et aux expériences de diffraction des rayons X, qui sont présentées ci-dessous. Le tableau est donc divisé en trois série :

- La série **H** concerne les échantillons optiquement transparents dans le spectre visible

- La série **S** concerne les échantillons translucides
- La série **C** concerne les échantillons qui sont opaques

IV.2. Caractérisation microstructurale des échantillons LaAS

Certains échantillons apparaissent transparents après la synthèse dans les conditions décrites précédemment et d'autres sont opaques ou opalescents. Les analyses MEB ont permis d'examiner l'origine de leur apparence optique. En effet, la transparence optique peut être lié à la présence d'hétérogénéités comme nous l'avons vu avec le modèle de Rayleigh-Gans dans le cas des vitrocéramiques transparentes chapitre I. Ainsi, l'imagerie par MEB ou MET peut renseigner sur l'origine d'une opalescence par exemple et le caractère amorphe ou cristallin des échantillons de la famille LaAS a été vérifié par DRX (figure 1).

IV.2.1. Les phases cristallines par DRX

Avant de procéder à l'imagerie par microscopie électronique, le caractère amorphe ou cristallin des échantillons a été vérifié par DRX. Les expériences sur les échantillons transparents de la série **H** donnent des diffractogrammes qui ne présentent aucun pic de diffraction (figure 1) ce qui signifie que ces échantillons sont totalement amorphes (dans la limite de la sensibilité de l'expérience).

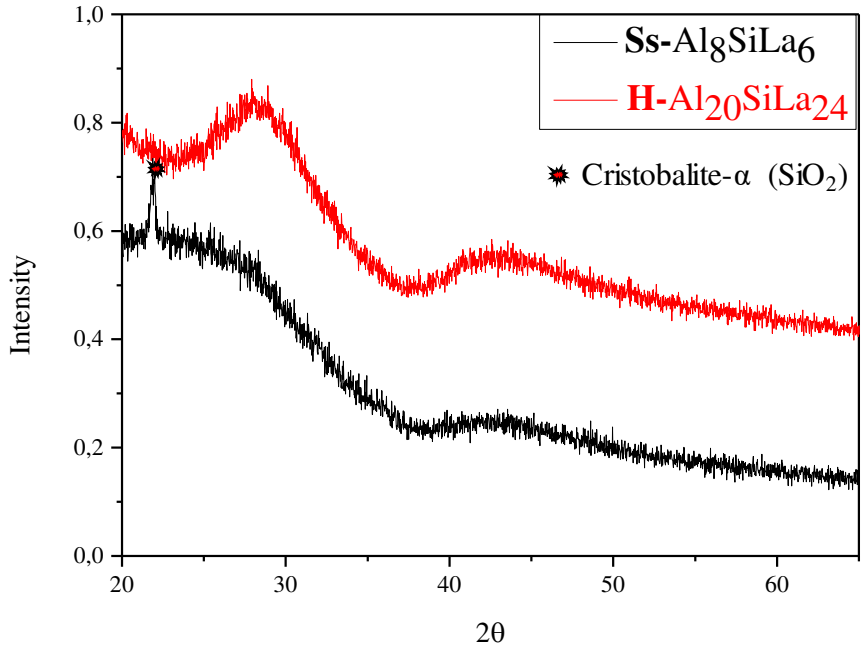


Figure 1 : Diffractogrammes représentatifs des échantillons homogènes de la série H : En rouge le verre H-Al20SiLa24 transparent et homogène qui ne présente aucun pic de diffraction et en noir, le verre Ss-Al8SiLa6 séparé en phases qui montre un unique pic.

Les échantillons de la série **S** donnent également des diffractogrammes exempts de pic de diffraction à l'exception de **Ss-Al8SiLa6** qui montre un unique pic attribué à la présence fort probable de cristobalite SiO_2 sur la base des diffractogrammes des échantillons partiellement cristallisés.

Les échantillons de la série **C** sont caractérisés par des diffractogrammes avec des pics très intenses. Cinq diffractogrammes représentatifs d'échantillons partiellement cristallisés, notés C dans le tableau 1 (colonne microstructure) sont présentés dans cette section. Les principales phases cristallines rencontrées dans cette série sont : la mullite orthorhombique $Al_{2,35}Si_{0,64}O_{4,82}$, le cristobalite-α SiO_2, une phase aluminosilicate de lanthane de stœchiométrie $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ et la phase sorosilicate de lanthane $La_2Si_2O_7$.

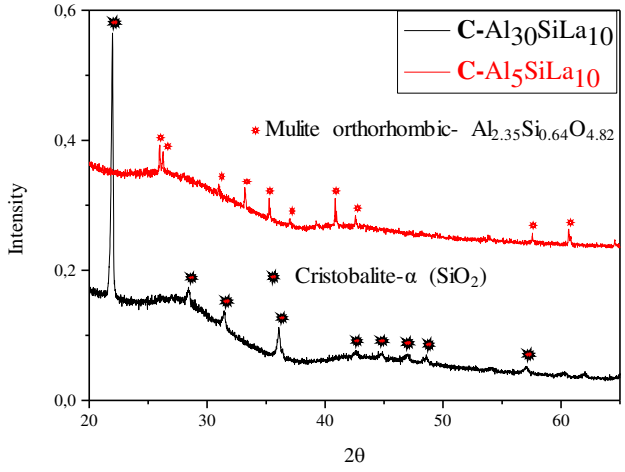


Figure 2: Diffractogrammes des échantillons C-Al30SiLa10 et C-Al5SiLa10 de la série C de verres LaAS partiellement cristallisés. Les phases présentes sont identifiées comme étant de la cristobalite-α (SiO_2) (C-Al30SiLa10) et de la mullite orthorhombique $Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82}$ pour l'échantillon d'après la base de données ICSD

On retrouve la mullite et la cristobalite-α respectivement dans les échantillons C-Al5SiLa10 et C-Al30SiLa10 (figure 2). Les phases aluminosilicate de lanthane et sorosilicate se forment respectivement dans l'échantillons C-A18SiLa30 et les échantillons C-Al7SiLa23 et Al5SiLa20 (figure 3 et 4).

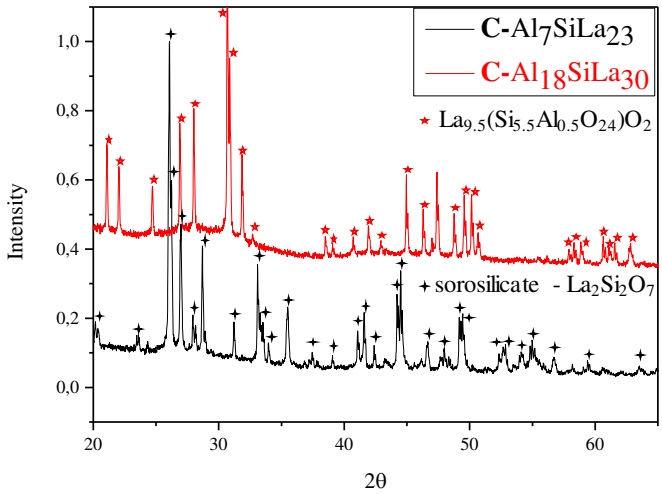


Figure 3 : Diffractogrammes des échantillons C-Al7SiLa23 et C-Al18SiLa30 de la série C de verres LaAS partiellement ristallisés. Les phases présentes sont identifiées comme étant la phase sorosilicate $La_2Si_2O_7$ (C-Al7SiLa23) et une phase aluminosilicate de lanthane $La9.5(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ (C-Al18SiLa30) d'après la base de données ICSD.

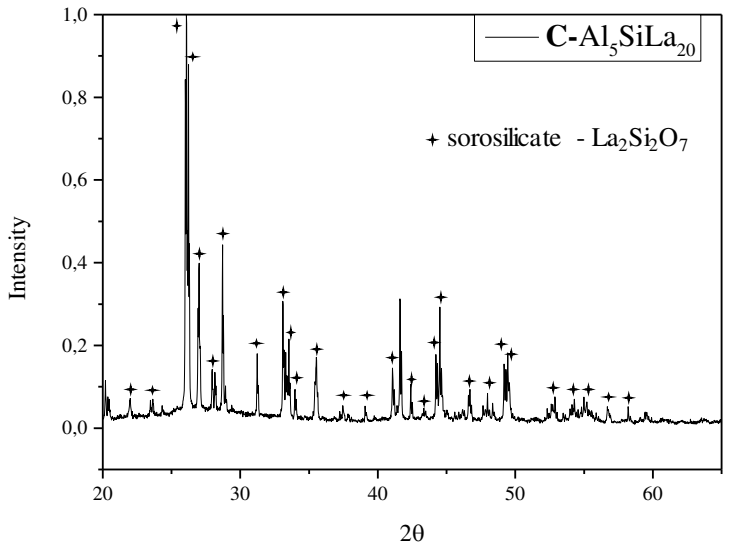


Figure 4: Diffractogramme de l'échantillon C-Al5SiLa20 de la série C des verres LaAS partiellement cristallisés. La phase présente est identifiée comme étant la phase sorosilicate $La_2Si_2O_7$ d'après la base de données ICSD.

Nous n'avons pas quantifié les proportions relatives des différentes phases par rapport au verre. Néanmoins la forme de la ligne base suggère qu'il reste une matrice vitreuse dans l'ensemble des échantillons cristallisés. Ces résultats en DRX donnent un aperçu sur le comportement du système en fonction des rapport $3.nLa/_{nAl}$ et $nAl/_{nSi}$. En effet dans la série des échantillons partiellement cristallisés,

- Pour $nAl/_{nSi} = 1$ (échantillon très riche en aluminium C-Al30SiLa10) et $3.nLa/_{nAl} = 1$ (ligne de compensation de charge), on observe la cristallisation de la cristobalite et donc la ségrégation des unité $Q^4(SiO_4)$ qui se séparent ainsi de l'aluminium du réseau.. En extrapolant ce résultat, le lanthane pourrait donc se trouver préférentiellement au voisinage de l'aluminium lorsque les proportion d'aluminium et silicium sont équivalentes.

- Pour $nAl/_{nSi} \ll 1$ (échantillon très pauvre en aluminium C-Al7SILa23 et C-Al5SiLa20), on observe comme pour $nAl/_{nSi} = 1$, la formation d'une phase cristalline sans aluminium. Toutefois dans ce cas, les unités formées associent le lanthane et le silicium pour constituer la phase sorosilicate $La_2Si_2O_7$ qui est une phase très dépolymérisée ne contenant que des Q^1 et des Q^0 (figure 5). Ceci peut s'expliquer par le fait que ces échantillons sont dans le domaine peralcalin avec $3.nLa/_{nAl} = 9.9$ pour C-Al7SiLa23 et $3.nLa/_{nAl} = 12$ pour C-Al5SiLa20.

- Le cas $nAl/_{nSi} \ll 1$ peut également mener à la formation d'une phase aluminosilicate (la mullite). On observe ce cas dans l'échantillon C-Al5SiLa10. Dans ce cas on est sur un rapport $3.nLa/_{nAl}$ plus faible que dans deux cas précédents. $3.nLa/_{nAl} = 6$

- Une seule phase aluminosilicate de lanthane a été observée dans les conditions $^{nAl}/_{nSi} < 1$ et $^{3.nLa}/_{nAl}$ pas trop élevé (exemple C-Al18SiLa30 : $^{nAl}/_{nSi} = 0{,}7$ et $^{3.nLa}/_{nAl} = 5$)

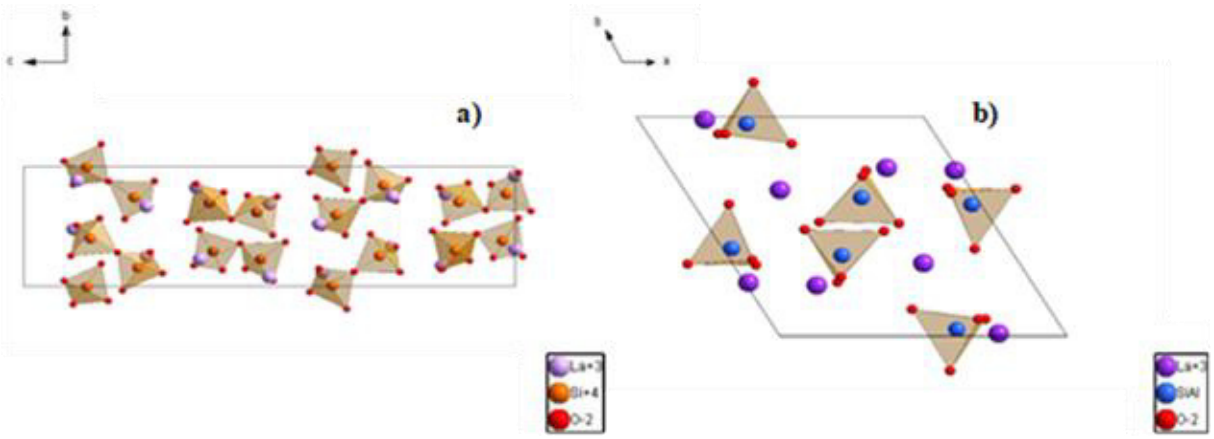
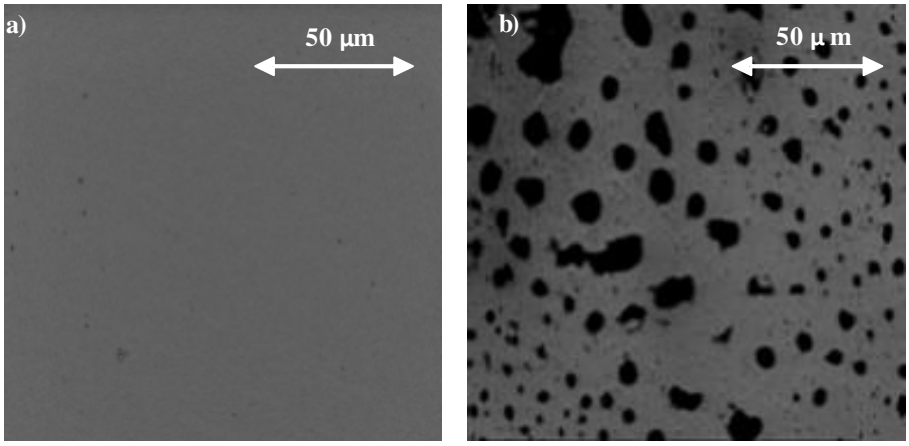


Figure 5: Modèle structural des phases cristallines a) sorosilicate $La_2Si_2O_7$ [23] et b) aluminosilicate de lanthane $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ [24]

IV.2.2. La microscopie électronique

Comme nous l'avons déjà dit, l'observation de la microstructure est indispensable dans l'étude de nos verres. Le présence d'hétérogénéités due à une séparation de phases ou à une cristallisation contrôlée ou pas peut être facilement mise en évidence grâce ce type d'imagerie. Ainsi, après avoir caractérisé la caractère amorphe ou cristallin de nos verres par DRX, nous avons caractérisé leur homogénéité par MEB et MET avec les méthodes d'acquisition qui sont décrites dans le chapitre II. La figure 6 montre trois types de microstructure d'échantillons représentatifs de la série LaAS obtenues par MEB: microstructure d'un échantillon séparé en phases Ss-Al8SiLa6, microstructure d'un échantillon partiellement cristallisé C-Al7SiLa23 et la microstructure d'un verre homogène dans le cas de H-Al24SiLa24.



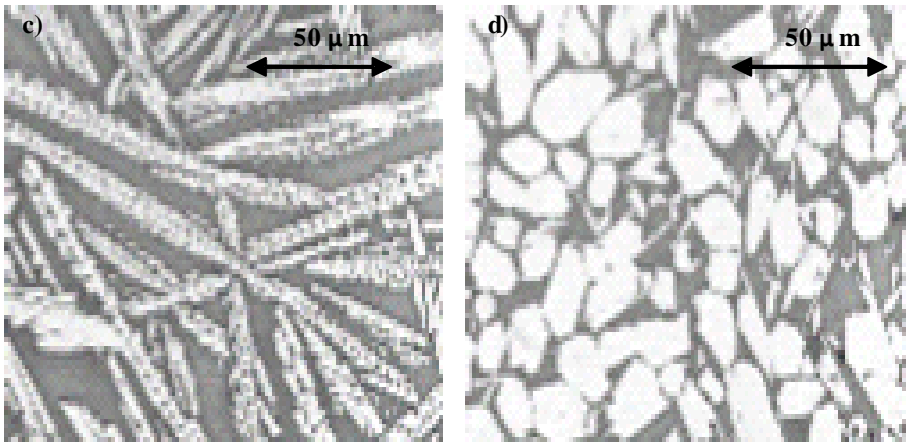


Figure 6: Micrographie MEB en mode BSE : a) verre transparent H-Al24SiLa24, b) échantillon translucide S_s-Al_8SiLa_6, c) et d) échantillon opaque C-Al7SiLa23 avec deux formes de cristaux ayant la même composition chimique $La_2Si_2O_7$.

- La micrographie du verre transparent H-Al24SiLa24 ne présente aucun contraste de densité électronique en imagerie en mode BSE (figure 6a). A cette échelle, cet échantillon est donc homogène. Tous les échantillons transparents présentent ce type des micrographie MEB.
- L'échantillon Ss-Al8SiLa6 qui est opalescent présente des zones sombres dans une matrice brillante (figure 6b), ce qui démontre une séparation de phases à l'échelle du micromètre de type nucléation-croissance. Selon l'analyse EDX, la séparation de phases dans Ss-Al8SiLa6 est caractérisée par une phase brillante (phase pauvre en silicium) et une phase sombre (phase riche en silicium).
- L'échantillon partiellement cristallisé C-Al7SiLa23 (figures 6c et 6d) montre deux formes cristallines différentes avec un contraste brillant dans une matrice probablement amorphe, conformément à la ligne de base du diffractogramme de rayons X (figure 3). D'après l'analyse EDX, ces cristaux ont des compositions relativement identiques avec un rapport atomique Si / La proche de 1. Le diffractogramme présenté sur la figure 3 confirme la présence d'une phase de silicate de lanthane La2Si2O7 (phase monoclinique ICSD appelée sorosilicate; 01-082-07 33).

D'autres formes de cristaux seraient probablement observées dans les autres échantillons partiellement cristallisés. Cependant ils n'ont pas fait l'objet de micrographies dans la mesure où dans cette étude on s'intéresse plus à l'évolution de la structure au cours de la séparation de phases et à la structure des réseaux des verres homogènes. Rappelons également que tous les échantillons partiellement cristallisés sont opaques ce qui signifie la présence de cristaux micrométriques (ou du moins atteignant la centaine de nanomètres) comme dans le cas de l'échantillon Al7SiLa23.

Nous ne nous sommes pas limités au MEB pour les verres homogènes et séparés en phases. En effet on peut considérer qu'un verre est homogène à l'échelle micrométrique alors qu'il présente des hétérogénéités à l'échelle nanométrique. Ainsi, nous avons fait des observations par MET sur les échantillons transparents et translucides. Les micrographies représentatives sont présentées sur les figures 7 et 8. Sur la figure 7 sont représentées les micrographies des échantillons transparents. Tout comme pour les micrographie MEB, aucun contraste de densité électronique n'est observé. Ceci nous permet de statuer sur le caractère homogène de ces verres.

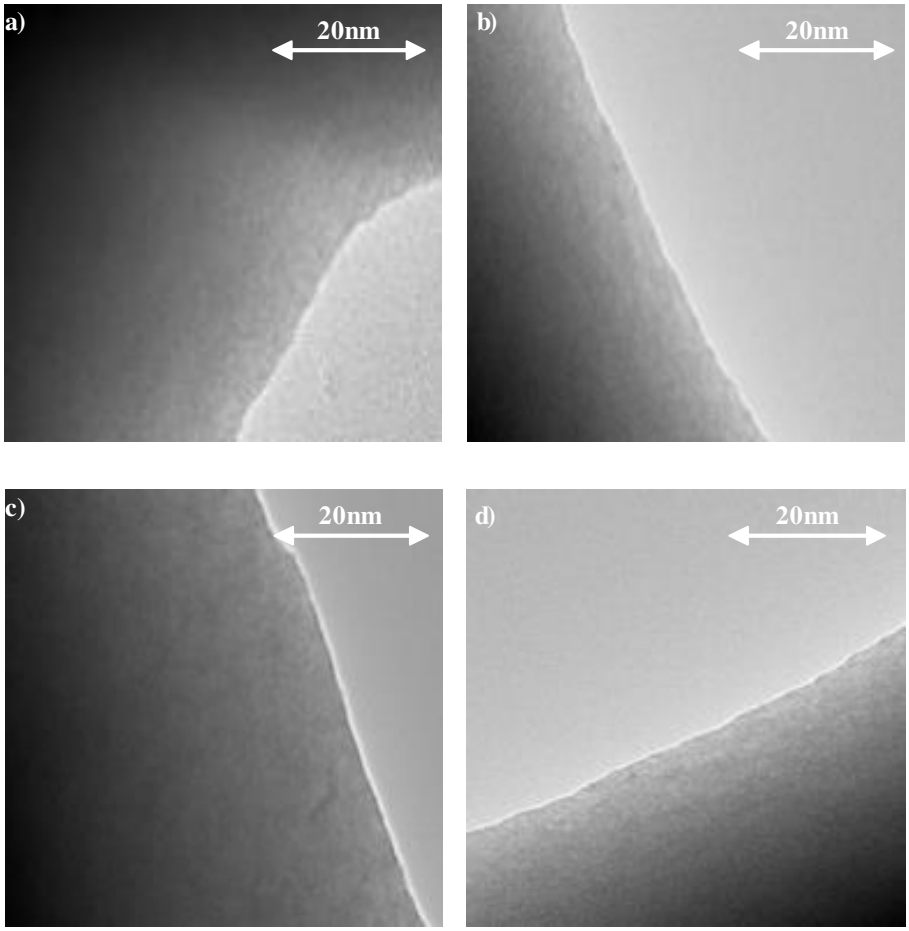


Figure 7: Micrographies MET en champ clair des échantillons transparent de la série H des verres LaAS. a) H-Al24SiLa24, b) H-Al22SiLa23, b) H-Al20SiLa20 et d) H-Al25SiLa15

À faible teneur d'Al_2O_3 ou de La_2O_3, deux types de microstructure de séparation de phases sont observés. La figure 8 montre les microstructures de démixtion observées sur les échantillons translucides. On observe une microstructure caractéristique d'une séparation de phase en décomposition spinodale sur l'échantillon Ss-Al8SiLa6 (figure 8a) et C-Al7SiLa23 (figure 8d) et une microstructure de type nucléation croissance sur les échantillons Sng-Al4SiLa15 (figure 8b), Sng-Al10SiLa15 (figure 8c) et Ss-Al15SiLa10 (figure 8e) avec des tailles de domaine comprises entre 5 et 10 nm. Le contraste en densité électronique n'évolue pas sur la série qui comporte des verres de compositions relativement proches pour le rapport atomique aluminium/silicium : $0{,}1 \leq {}^{nAl}/_{nSi} \leq 0{,}4$ alors que le rapport lanthane/aluminium est plus étendu : $2 \leq {}^{3nLa}/_{nAl} \leq 11{,}3$.

Cependant on peut remarquer que les nodules de démixtion apparaissent clairs dans cette région de composition et sont donc plus riches en éléments légers, en l'occurrence dans ce cas-ci les nodules sont riches en Si et la matrice riche en La. La quantification des différentes phases présentes n'a pas été possible par analyse EDX car l'instrument utilisé pour acquérir ces images fonctionne avec une sonde issue de l'émission thermoïonique d'un cristal de LaB_6 (taille minimale de la sonde 20 à 30 nm).

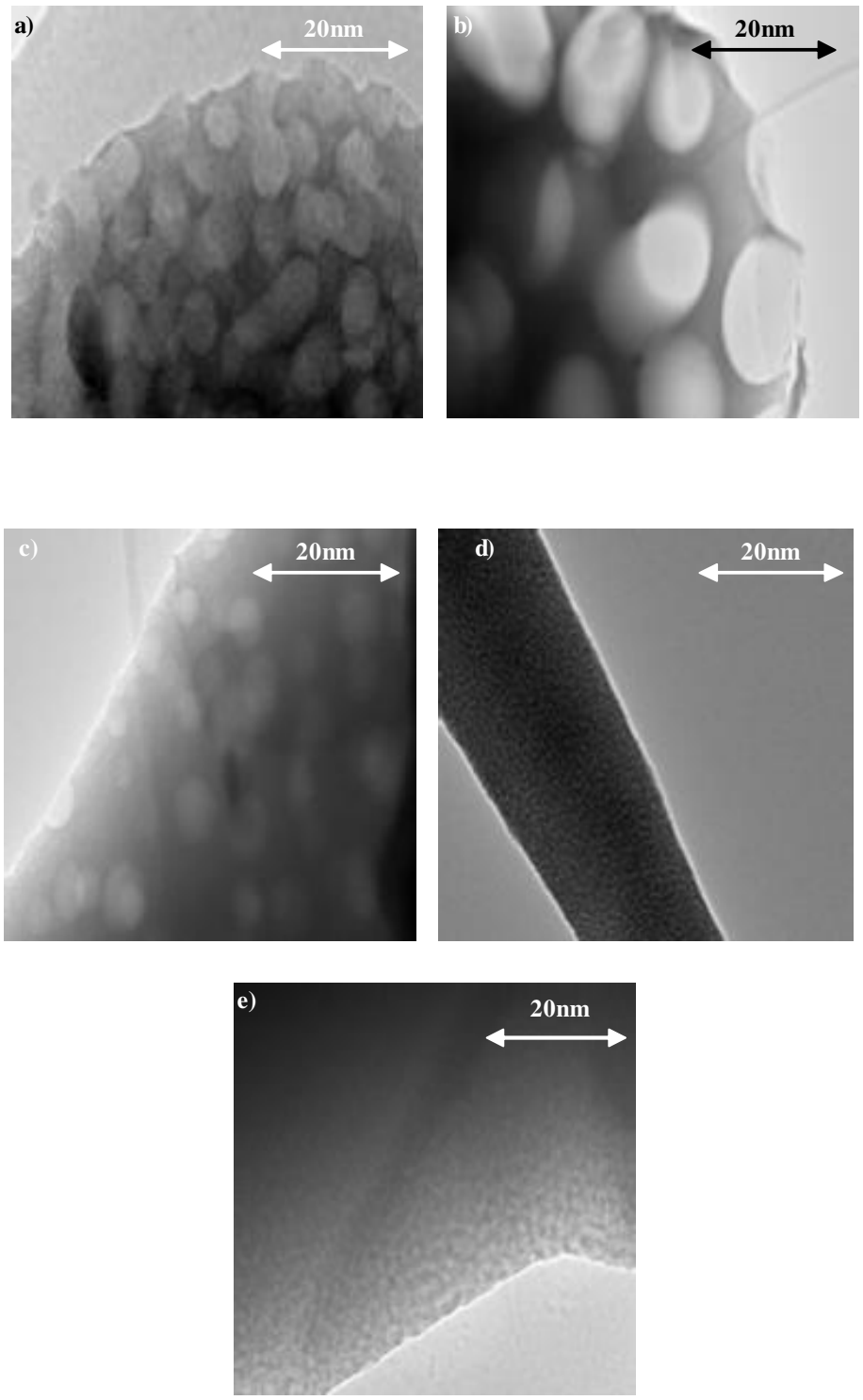


Figure 8: Micrographies MET en champ clair des échantillons translucides de la série S des verres LaAS : a) Ss-Al8SiLa6, b) Sng-Al4SiLa15, c) Sng-Al10SiLa15 d) C-Al7SiLa23 et e) Ss-Al15SiLa10

On remarquera également que la nucléation croissance est le type de microstructure qui domine dans la série S des verres LaAS. Elle serait donc présente pour les verres à faible teneur enAl_2O_3 ou La_2O_3, alors que la démixtion par décomposition spinodale interviendrait pour les verres ayant à la fois des faibles teneurs d'Al_2O_3 et de La_2O_3 comme Ss-Al8SiLa6. L'échantillon cristallisé C-Al7SiLa23 montre également des domaines séparés en phases par décomposition spinodale (figure 4d).

IV.2.3. Diagramme ternaire LaAS

Sur la base des résultats des analyses microstructurales, nous pouvons compléter le diagramme de composition pseudo-ternaire (figure 9) du système LaAS où sont portés les échantillons cristallisés et séparés en phases et la région permettant d'élaborer des verres homogènes dans ces conditions de synthèse.

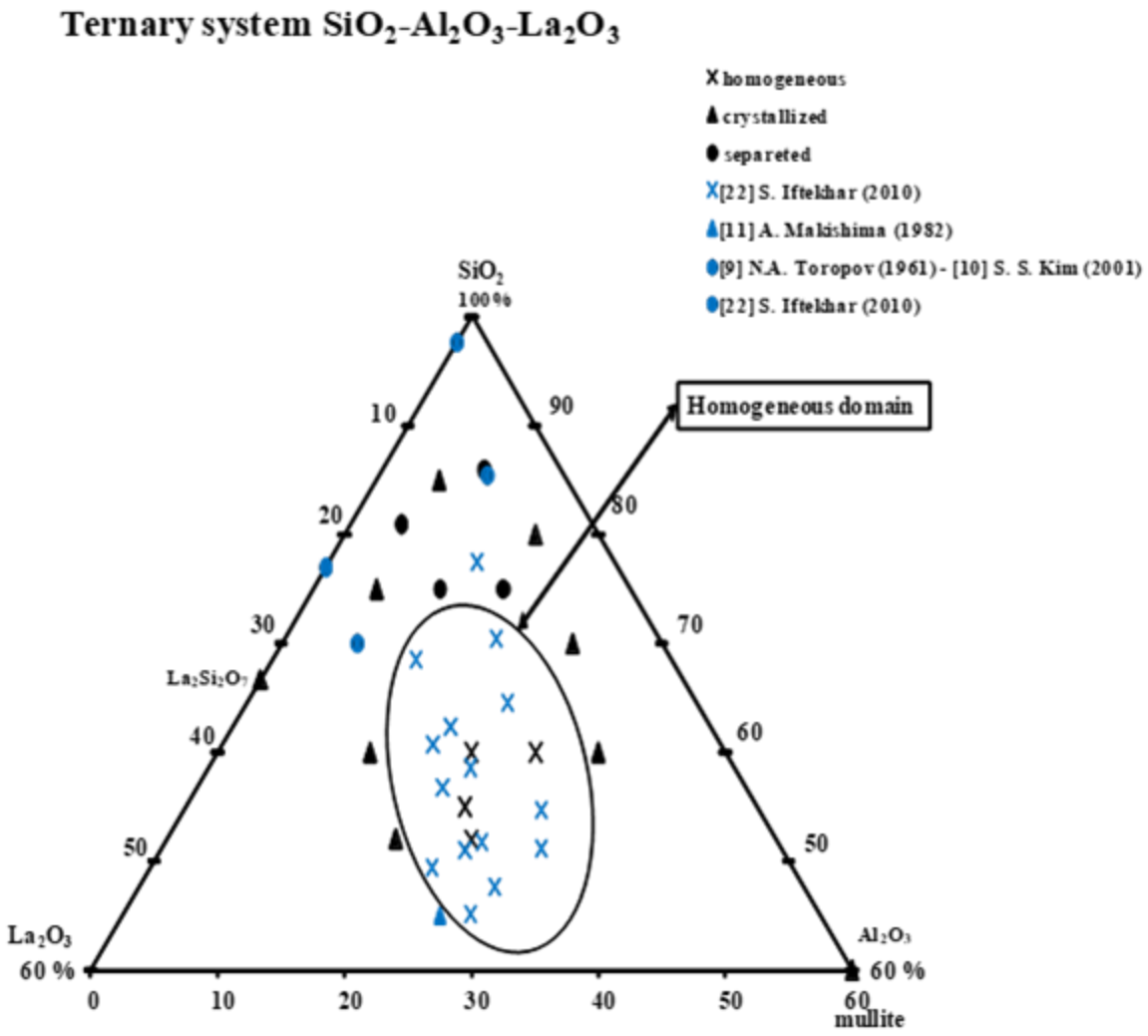


Figure 9: Diagramme de composition ternaire du système LaAS. Dans ce diagramme sont représentés des verres homogènes, des échantillons partiellement cristallisés et séparés en phases. En bleu: les points des études antérieures provenant de la littérature, en noir: les compositions étudiées dans ce manuscrit.

Sur la figure 9, nous avons rassemblé des données de la littérature (en bleu) et nos données (en noir) pour obtenir la description la plus complète du domaine de vitrification du système.

Le diagramme du système LaAS (figure 9) montre un grand domaine de vitrification permettant de synthétiser des verres homogènes par la méthode de fusion/trempe à une température de 1600 ° C. Le centre de cette région correspond approximativement à la composition H-Al20SiLa20 déterminée par Shelby et al. [1] et le domaine de vitrification est entouré d'échantillons partiellement cristallisés. Les verres homogènes peuvent contenir jusqu'à 24 % molaire de La_2O_3 selon notre étude et jusqu'à 28

% molaire pour des teneurs plus faibles en SiO_2 selon S. Iftekhar [20]. Cette région s'étire le long de la direction de l'Al_2O_3 entre 12 et 30 % molaire et le long de l'axe SiO_2 entre 45 et 80 % molaire. Aux teneurs plus basses en alumine, les échantillons apparaissent démixés, dans le prolongement du domaine de démixtion du binaire La_2O_3-SiO_2. Par conséquent, l'aluminium a une contribution favorable à la formation d'un réseau homogène amorphe en présence de lanthane comme seul élément modificateur de réseau. Le rapport ${3.nLa}/{nAl} > 1$ dans tous les verres homogènes, ce qui veut dire qu'il y a suffisamment de charges positives provenant des cations La^{3+} pour compenser la totalité de l'aluminium dans une configuration tétraédrique AlO_4. Le modèle de structure des verres AS propose alors un nombre d'oxygène non pontant théorique donné par l'équation 1.

$$ONP_{Th} = 6.L - 2A \tag{1}$$

Dans cette l'équation 1, on considère qu'il y a des charges en excès à partir d'un état hypothétique où la totalité de l'aluminium est en coordinence quatre dans le réseau. Les valeurs de ONP_{Th} dans la série H des verres LaAS sont données dans le tableau 2. On peut déduire de l'équation 1, le pourcentage d'oxygène non pontant $PONP_{Th}$ par l'équation 2.

$$PONP_{Th} = \frac{ONP_{Th}}{2S + 3.(L + A)} \tag{2}$$

S, A et L sont respectivement les teneurs en SiO_2, Al_2O_3 et La_2O_3 en % molaire.

Tableau 2: Table de composition de la série H des verres LaAS (% molaire) avec les nombres d'oxygènes non pontants attendus ONP(Th) à partir du modèle de structure des verres AS satisfaisant les conditions $\left({3.nLa}/{nAl} > 1\right)$ et ${nAl}/{nSi} < 1$

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	La_2O_3	3,La/Al	Al/Si	*Microstructure*	ONP_{Th}	$PONP_{Th}$ (%)
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	60	20	20	3,0	0,7	*H*	80	33
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	55	22	23	3,1	0,8	*H*	94	38
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	52	24	24	3,0	0,9	*H*	96	39
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	60	25	15	1,8	0,8	*H*	40	17

On remarque que nos verres sont attendus très dépolymérisé avec un taux important d'oxygènes non pontants théorique $PONP_{Th}$ (> 17%).

IV.3. Caractérisation structurale des verres de la série H LaAS homogènes

Pour décrire la structure à l'ordre local de nos verres, nous avons utilisé la RMN MAS des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si. Nous proposons dans cette section les résultats de ces expériences sur les échantillons homogènes. Nous développerons également la méthode nous permettant de déconvoluer les spectres RMN MAS du noyau ^{29}Si en précisant bien les limites de cette démarche. Mais commençons d'abord par le noyau ^{27}Al qui nous permet de distinguer et de quantifier les différentes espèces polyédriques de l'aluminium présent dans nos verres.

IV.3.1. Environnement local de noyau ^{27}Al

Les spectres résultant des expériences par RMN MAS ^{27}Al des verres homogènes sont donnés sur la figure 10. Les spectres montrent un signal large dans la région allant de 0 à 70 ppm, avec une forme de raie asymétrique caractéristique de la distribution dans des environnements désordonnés. Le signal de résonance est similaire pour tous les verres homogènes, avec un léger décalage vers les hautes fréquences lorsque la teneur en lanthane augmente.

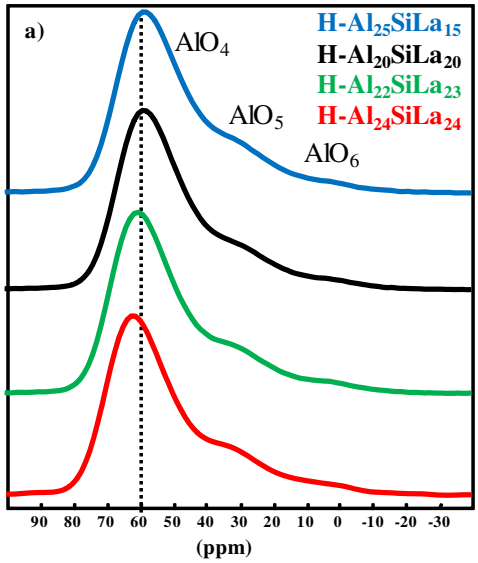


Figure 10: Spectres RMN MAS du noyau ^{27}Al des échantillons homogène de la série H des verres LaAS étudiés acquis avec un spectromètre haut champ 750MHz.

Pour quantifier les différentes espèces aluminium, nous avons réalisé des expériences MQMAS. Comme le montre la figure 11, ces spectres permettent de distinguer clairement les différentes espèces d'aluminium (AlO_4 et AlO_5 dans ce cas-ci). Il est donc possible de simuler ces spectres 2D à l'aide du logiciel DM-fit. L'utilisation du modèle Czsimple [25] implémenté dans ce logiciel, parfaitement adapté au cas des matériaux désordonnés, permet d'extraire le déplacement chimique isotrope et sa distribution ainsi que la constante de couplage quadripolaire moyenne des espèces AlO_4 et AlO_5. Les paramètres obtenus sont ensuite utilisés pour simuler les spectres quantitatifs RMN MAS 1D et quantifier les espèces AlO_4 et AlO_5. Un exemple de calcul du spectre du verre homogène H-Al22SiLa23, avec trois composants permettant de simuler les environnements AlO_4, AlO_5 et AlO_6 est donné sur la figure 12. Les résultats qui découlent de ces calculs sont données dans le tableau 3.

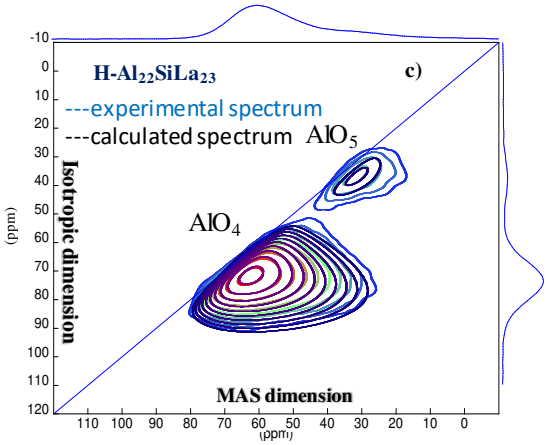


Figure 11: spectre MQMAS ^{27}Al de l'échantillon homogène H-Al22SiLa23 de la série H des verres LaAS acquis à partir d'un spectromètre haut champ 750 MHz.

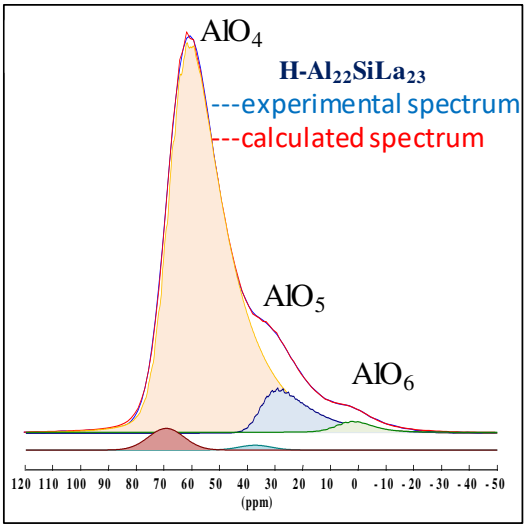


Figure 12: Spectre du verre H-Al22SiLa23 simulé avec le logiciel DM-fit en utilisant le modèle Czsimple.

Dans tous les verres homogènes, une grande partie de l'intensité correspond à un environnement tétraédrique (aux alentours de 90 %) (tableau 3). En effet, Le rapport $3.nLa/_{nAl} > 1$ dans toutes les compositions de la série des verres homogènes, ce qui est théoriquement suffisant pour compenser la totalité des charges négatives portées par les tétraèdre AlO_4, comme nous l'avions déjà introduit plus haut. Toutefois, on retrouve une partie non négligeable d'aluminium en coordinence cinq (AlO_5) (jusqu'à 10%) et une partie résiduelle d'aluminium en coordinence six (AlO_6) de l'ordre du pourcent.

Tableau 3: Intensité I (%), déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm), constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz) et distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (± 1 ppm) déduite des spectres de RMN MAS ^{27}Al et MQMAS des échantillons de la série H homogène des verres LaAS simulés avec DM-fit

Echantillon de la série H	AlO_4				AlO_5				AlO_6			
	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	**92**	**66,2**	**8,5**	**12**	**7**	**33,5**	**7**	**9**	**1**	**6,6**	**4,7**	**12**
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	**92**	**66,4**	**8,1**	**11**	**7**	**33,3**	**7,4**	**11**	**1**	**6,9**	**5,4**	**12**
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	**90**	**68,6**	**8,3**	**11**	**9**	**36**	**8,4**	**9**	**1**	**5,8**	**5,1**	**11**
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	**89**	**69,7**	**8,2**	**12**	**10**	**37,8**	**8,6**	**9**	**1**	**7,6**	**4,9**	**12**

Etant donné que les compositions se trouvent dans le domaine peralcalin $\left(3.nLa/_{nAl} > 1\right)$, le cation modificateur ici le lanthane, peut jouer le rôle de compensateur de charges pour l'AlO_4 et celui de modificateur de réseau, impliquant la création d'oxygènes non pontants par excès de charges positives dans le réseau aluminosilicate, en accord avec de nombreux travaux [11, 12, 15, 26]. Ainsi, la déconvolution des spectres de RMN MAS ^{27}Al permet de déduire le nombre de charges résiduelles (ONP_1) provenant des cations La^{3+} (équation 3) et le pourcentage relatif d'oxygènes non pontants ($PONP_1$) (équation 4). Les valeurs calculées à partir de l'équation 3 fournissent le nombre d'oxygènes non pontants présents au voisinage du silicium ou de l'aluminium. La localisation des oxygènes non pontants est un sujet toujours discuté. Toutefois d'après les travaux de Stebbins et al. les oxygènes non pontants seraient préférentiellement situés sur les tétraèdre SiO_4.

$$ONP_1 = 6.L - A.[2.I(AlO_4) + 4.I(AlO_5)] \quad (3)$$

$$PONP_1 = \frac{ONP_1}{2S + 3.(L + A)} * 100 \quad (4)$$

S, L et A sont respectivement les teneurs en SiO_2, La_2O_3 et Al_2O_3 en % molaire. $I(AlO_x)$ (avec x= 4, 5) représente l'intensité respectivement d'AlO_4 et AlO_5 donnée dans le tableau 3. On néglige la fraction d'AlO6 (≤ 1 %).

L'équation 3 suppose que l'AlO_4 et l'AlO_5 sont des formateurs de réseau et qu'il faut donc respectivement une et deux charges élémentaires pour compenser leur déficit de charge. On peut comparer les valeurs des ONP_1 avec les valeurs du nombre d'oxygènes non pontants théorique ONP_{Th} attendu avec le modèle de structure des verres aluminosilicates peralcalin calculé à partir de l'équation 1 (tableau 4).

Tableau 4: Comparaison du nombre d'oxygènes non pontants calculé à partir des spectres RMN MAS ^{27}Al des échantillons de série H des verres LaAS ONP_1 et son pourcentage relatif $PONP_1$ et nombre d'oxygènes non pontants prédit par le modèle de structure des verres AS dans le domaine peralcalin satisfaisant les relations $\left(3.nLa/_{nAl} > 1\right)$ et $nAl/_{nSi} < 1$ et son pourcentage relatif $PONP_{Th}$

Echantillons	ONP_1	ONP_{Th}	$PONP_1$	$PONP_{Th}$
$H\text{-}Al_{20}SiLa_{20}$	78	80	33	33
$H\text{-}Al_{22}SiLa_{23}$	91	94	37	38
$H\text{-}Al_{24}SiLa_{24}$	92	96	37	39
$H\text{-}Al_{25}SiLa_{15}$	36	40	15	17

On remarque qu'en considérant la présence d'aluminium en coordinence cinq supposé formateur de réseau, on a une légère déviation sur le pourcentage d'oxygènes non pontants qui peut aller jusqu'à 2 % dans les verres de la série H étudiés ici, le modèle des structures AS majorant le nombre d'ONP.

En ce qui concerne les valeurs de couplage quadripolaire moyen C_Q déterminées à partir de la déconvolution des spectres ^{27}Al données dans le tableau 3, elles sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [26, 27]. En effet, en présence de cations modificateurs avec une force de champ élevée tel que La^{3+}, le couplage quadripolaire moyen de l'aluminium en coordinence 4 prend des valeurs de l'ordre de 8 MHz (tableau 3) dues aux distorsions induites par ce cation.

Le léger décalage de la résonance ^{27}Al (figure 10 et tableau 3) vers les bas champs lorsque la quantité de lanthane augmente peut s'expliquer par une augmentation de la charge formelle négative. On peut s'attendre alors à la création d'oxygène non pontant au voisinage de l'aluminium en coordinence quatre, mais également à la formation de liaisons chimiques Al-O-Al. En effet cette hypothèse a déjà été évoquée dans d'autres travaux. On peut citer entre autre ceux de Jaworski et al. et Lee et al[16, 28] mais également des travaux antérieurs notamment issus des expériences de RMN du noyau ^{17}O qui suggèrent un désordre structural du réseau aluminosilicate plus important que celui prédit par le modèle de structure des verres AS, pouvant inclure des liaisons Al-O-Al dans des verres d'aluminosilicate lorsque l'oxyde modificateur est le lanthane ou l'yttrium [12]. Ainsi, une large distribution d'environnements est observée dans les verres homogènes LaAS. L'aluminium et le lanthane contribuent au désordre avec différentes configurations structurales, une substitution importante de l'aluminium en coordinence quatre (AlO_4) dans le réseau SiO_4, la présence significative d'aluminium en coordinence cinq (AlO_5) (entre 7 et 10%) et la présence d'atomes ONP en corrélation avec le rapport $\left(3.nLa/_{nAl}\right)$, qui pourraient se trouver non seulement au voisinage du silicium mais aussi au voisinage de l'aluminium.

IV.3.2. Environnement local du ^{29}Si

Pour étudier l'environnement local su noyau ^{29}Si, nous avons acquis des spectres RMN MAS ^{29}Si quantitatifs. Les spectres des verres de la série H sont représentés sur la figure 13. Ils sont caractérisés par un signal large (15 ppm) et symétrique dans une gamme de déplacement chimique comprise entre -75 et -105 ppm. Tout comme pour les spectres RMN MAS ^{27}Al, le barycentre des spectres est décalé vers les hautes fréquences lorsque la teneur en oxyde de lanthane augmente: de -90,7 ppm (verre H-Al25SiLa15) à -83,5 ppm (verre H-Al24SiLa24) ce qui peut s'expliquer par une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants au voisinage du silicium.

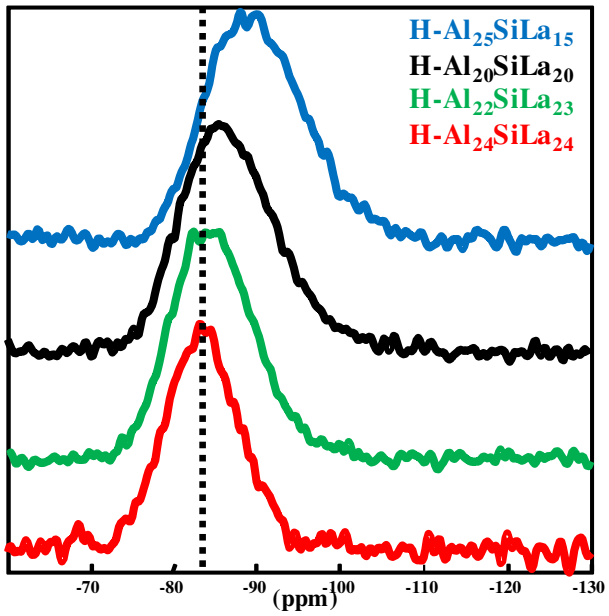


Figure 13: Spectres RMN MAS ^{29}Si des échantillons de la série H des verres LaAS homogènes : on observe un shift de la résonance du noyau ^{29}Si vers les hautes fréquences lorsque la teneur en lanthane augmente. Les spectres ont été acquis avec un spectromètre 300 MHz.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux que l'on trouve dans la littérature [15]. Cependant une très grande question subsiste. Quelles sont les espèces Q^n(mAl) présentes dans le réseau aluminosilicate ?

Cette question a fait l'objet de plusieurs études. Les travaux de Engelhard et ses collaborateurs sont sans doute ceux qui ont apporté les contributions les plus remarquables. En effet Engelhard et al., ont défini les domaines de déplacement chimique du tétraèdre SiO_4 Q^n(mAl) [29] (où m est le nombre d'aluminium lié au silicium par l'intermédiaire d'oxygène pontant et n le nombre de d'oxygènes pontants liés au silicium) bien vérifiées dans les systèmes vitreux [19]. Toutefois, compte tenu du chevauchement des domaines de déplacements chimiques entre les espèces Q^n(mAl) et de la large distribution des environnements dans un réseau vitreux, l'attribution des espèces à partir du signal RMN MAS ^{29}Si est très difficile. En règle générale, les spectres RMN MAS ^{29}Si donnent uniquement des indications sur les espèces les plus représentatives par l'intermédiaire du barycentre du spectre et des données qualitatives concernant les environnements plus ou moins polymérisés en tenant compte de l'étendue du domaine de déplacement chimique. Nous proposons ici une méthode de déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si de verres LaAS basée sur la simulation des spectres ^{27}Al et une attribution des composantes selon les domaines de déplacements chimiques établis par Engelhard pour les

espèces Q^n(mAl), complétée par un calcul chimique permettant de vérifier si la composition chimique du verre est respectée.

IV.3.3. Détermination des espèce Q^n(mAl) : Méthode de déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si

Les spectres RMN MAS ^{29}Si des verres homogènes de la série H ont été simulés qualitativement à partir de trois composantes. Le nombre de composantes gaussiennes introduites pour déconvoluer les spectres est défini par le nombre de composantes minimum ayant des valeurs de FWHM (Full Width at Half Maximum) similaires, fixée à 11 ± 0,5 ppm pour toutes les composantes. Aucune méthode directe ne pourrait fournir sans ambiguïté les largeurs des composantes gaussiennes, qui résultent d'un désordre local (longueurs de liaisons et angles de liaison). Néanmoins, des largeurs de raie de cet ordre de grandeur ont été déterminées dans une étude précédente sur des verres AS de terre rare par édition spectrale des espèces Q^n(mAl) par des expériences INADEQUATE ^{29}Si filtrées multi quanta avec une grande précision pour les unités Q^4(2, 3, 4 Al) [19]. Ainsi, la déconvolution est effectuée, d'une part selon les données d'Engelhard et en contrôlant la qualité de l'ajustement (convergence mathématique), et d'autre part, en contrôlant les données de composition chimique grâce au termes Δ_{ONP} et Δ_{Al} donnés par les équations 6 et 7 permettant de vérifier la déviation de composition par rapport à l'attribution des unités Q^n(mAl). Pour calculer Δ_{ONP}, on définit ONP_2 (équation 5) qui représente les nombre d'oxygènes non pontants déduits de l'attribution des composantes Q^n(mAl) lors de la déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si.

$$\mathrm{ONP}_2 = \left[\sum_{j=0}^{4}\sum_{i=1}^{4}(4-i) * I\left(Q^i(jAl)\right)\right] * \frac{S}{100} \tag{5}$$

$$\Delta_{ONP} = \frac{(\mathrm{ONP}_2 - \mathrm{ONP}_1)}{\mathrm{ONP}_2} * 100 \tag{6}$$

$$\Delta_{Al} = \left\{\left[\sum_{i=1}^{4}\sum_{j=0}^{i}\left(\frac{j}{4} * I\left(Q^i(jAl)\right)\right)\right] * \frac{S}{100} - 2A\right\} * \frac{100}{2A} \tag{7}$$

Ces deux termes sont les déviations relatives (en %) pour le calcul du taux d'aluminium (Δ_{Al}) et du taux d'oxygènes non pontants (Δ_{ONP}) via deux méthodes différentes et doivent converger lorsque l'attribution des différentes composantes des spectres RMN MAS ^{29}Si convient. Le terme Δ_{ONP} (équation 6) compare l'estimation de la quantité d'oxygènes non pontants respectivement à partir des calculs de spectres RMN MAS ^{29}Si (ONP_2 équation 5) et ^{27}Al (ONP_1 équation 3). Le terme Δ_{Al} (en %) (équation 7) compare le taux d'aluminium dans le verre, déduit indirectement de la déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si grâce à la quantification de l'intensité des espèces Q^n(mAl) introduites ($I(Q^n(mAl))$ (en %), avec les valeurs directes connues à partir de A qui représente la taux d'aluminium nominal dans le verres conformément au tableau 1. La meilleure déconvolution et interprétation des spectres RMN MAS ^{29}Si est alors définie pour les plus faibles valeurs des deux termes Δ_{ONP} et Δ_{Al}.

Dans un premier temps, pour déconvoluer les spectres, nous déduisons la proportion d'aluminium des espèces silicates en considérant que chaque aluminium peut être entouré de quatre silicium (facteur

1/4 dans l'équation 7), en supposant l'absence de liaison Al-ONP et en négligeant la présence probable de liaisons Al-O-Al, selon le principe d'évitement de Loewenstein[30-32]. Toutefois les valeurs calculées indiquent un décalage trop important.

Il convient donc dans un deuxième temps, de prendre en considération d'autres aspects structuraux. Les valeurs de déplacement chimique isotrope élevées observées pour le signal AlO_4 d'après les résultats du calcul des spectres RMN MAS ^{27}Al suggèrent la présence probable d'oxygènes non pontants au voisinage de l'aluminium. Partant de ce principe, on considère dans une approche simplifiée, une distribution homogène des oxygènes non pontants sur les tétraèdres SiO_4 et AlO_4. Ainsi, on modifie les équations 5 et 7 en tenant compte de la probable présence de liaisons Al-ONP et en introduisant un facteur ξ défini comme le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre AlO_4. Les expressions considérant les liaisons Al-ONP sont données par les équation 8 et 9 ci-dessous.

$$\mathrm{ONP}_2 = \left[\sum_{j=0}^{4}\sum_{i=1}^{4}(4-i) * I\left(Q^i(jAl)\right) + \xi * \sum_{i=1}^{4}\sum_{j=0}^{i}\left(\frac{j}{4-\xi}\right) * I\left(Q^i(jAl)\right)\right] * \frac{S}{100} \qquad (8)$$

$$\Delta_{Al} = \left\{\left[\sum_{i=1}^{4}\sum_{j=0}^{i}\left(\left(\frac{j}{4-\xi}\right) * I\left(Q^i(jAl)\right)\right)\right] * \frac{S}{100} - 2A\right\} * \frac{100}{2A} \qquad (9)$$

L'équation 8 remplace l'équation 5 avec l'ajout d'un second terme prenant en compte la fraction d'oxygènes non pontants liée à l'aluminium connecté au silicium de l'espèce Q^n(mAl) considérée. De la même manière, l'équation 9 remplace l'équation 7 avec un facteur 1/(4-ξ) valant 1/3 (en considérant que $\xi = 1$ dans des verres de la série H homogènes) au lieu de la valeur 1/4. Cette valeur est justifiée par le fait que le nombre d'oxygènes non pontants par formateur (Al et Si) dans les verres homogènes est proche de 1 $\left(\frac{ONP_1}{A+S} \approx 1\right)$.Les valeurs calculées sont représentées dans le tableau 5 (colonne Etape 1)

Tableau 5 : Paramètres permettant de contrôler l'ajustement des spectres RMN MAS ^{29}Si grâce à l'attribution des espèces Q^n(mAl). ONP_1 et ONP_2 sont respectivement les nombres d'oxygènes non pontants déduits de la simulation des spectres ^{27}Al et du calcul du spectre ^{29}Si. $PONP_1$ est le pourcentage d'oxygène non pontants dans le verre (eq.4); Δ_{ONP} est l'écart relatif (en %) entre les deux quantités ONP_1 et ONP_2 (eq.6). Δ_{Al} est l'écart relatif entre la quantité d'aluminium déduite du calcul du spectre ^{29}Si et la quantité d'aluminium nominal (2*A) dans le verre. Les colonnes (Etape 1) donnent les valeurs calculées à partir des équations (3,5,6 et 7), Les colonnes (Etape 2) donnent les valeurs calculées à partir des équations (3,8,6 et 9)

	ONP_1	$PONP_1$ (%)	ONP_2		$\lvert\Delta_{ONP}\rvert$(%)		$\lvert\Delta_{Al}\rvert$(%)	
échantillons			Etape 1	Etape 2	Etape 1	Etape 2	Etape 1	Etape 2
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	39	16	38	35	2	10	4	6
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	79	33	90	82	14	4	18	10
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	92	38	100	87	9	6	2	5
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	93	38	99	88	6	5	10	9

Considérant ces nouvelles équations 8 et 9, on obtient des écarts relatifs sur la quantité d'aluminium ((Δ_{Al}) inférieurs à 18 % (tableau 5, colonne 'Etape 1'). Ce résultat est plutôt satisfaisant car sur le verre H-Al22SiLa23 par exemple la valeur de $\Delta_{Al} = 2$ %. On peut également noter le très bon résultat obtenu pour le verre Al25SiLa15. Toutefois les valeurs de la déviation relative au nombre d'oxygènes non pontants restent encore améliorables. Pour avoir une meilleure approche permettant une description plus fine et une déviation plus faible des termes Δ_{Al} et Δ_{ONP}, nous considérons la présence de liaisons chimiques Al-O-Al observées expérimentalement par RMN (figure 14) et prédites par des simulations de dynamique moléculaire par Jaworski et al. [17].

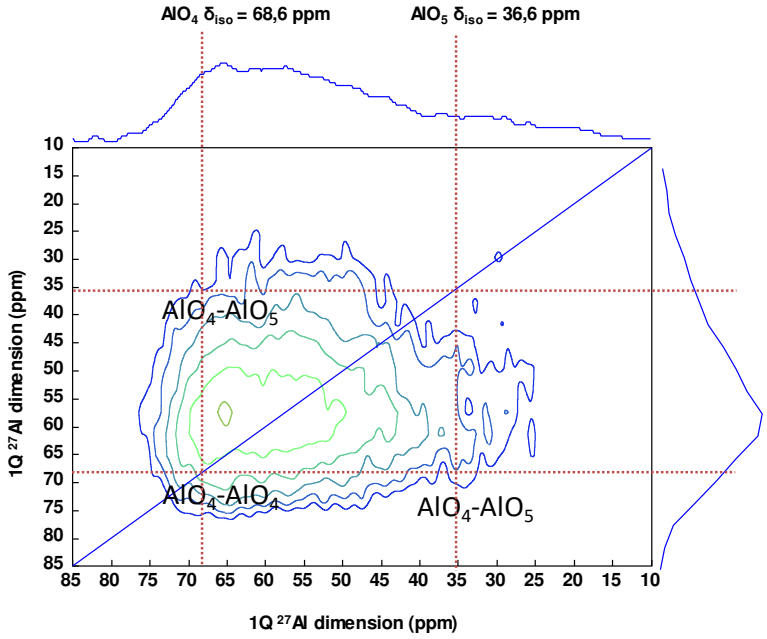


Figure 14: Spectre RMN de corrélation homonucléaire ^{27}Al-^{27}Al du verre homogène H-Al22SiLa23 obtenu à partir de l'expérience de recouplage dipolaire en MAS utilisant la séquence $R2_1^2$ avec un temps d'excitation des cohérence 2Q de 3ms à partir d'un spectromètre 17.6T. On retrouve une proximité spatiale entre les différents espèces AlO_4-AlO_4 et AlO_4-AlO_5.

Selon cette étude, la teneur en Al-O-Al dépend du degré de polymérisation dans les verres et suit une distribution statistique. La teneur en Al-O-Al peut atteindre 25% pour les verres dont le rapport Al / Si est proche de 1. D'après le degré de polymérisation de nos verres et la valeur du rapport atomique Al / Si proche de 1, un taux de liaisons Al-O-Al compris entre 18 et 25% peut être considéré dans la structure de nos verres homogènes. Ainsi, dans notre approche, on remplace l'expression $\left(\frac{1}{4-\xi} = \frac{1}{3}\right)$ par l'expression $\left(\frac{1-x}{3} + \frac{x}{2}\right)$, avec x le proportion d'Al-O-Al. Les valeurs de déviation relative des termes Δ_{Al} et Δ_{ONP} sont données dans le tableau 5 (colonne 'Etape 2'). Ces valeurs sont légèrement plus faibles (moins de 10%) par rapport aux valeurs obtenues à l'Etape 1.

Ainsi, selon cette approche, les espèces silicatées Q^n(mAl) retenues sont celles qui permettent d'obtenir les valeurs de la colonne Etape 2 et sont présentées dans le tableau 6. Un exemple de spectre simulé est donné sur la figure 15.

Tableau 6: Quantification des différentes espèces Q^n(mAl) obtenues dans les échantillons de la série H des verres LaAS homogènes en simulant les spectres RMN MAS ^{29}Si avec le logiciel DM-fit conformément aux valeurs retenues dans le tableau 5. Le rapport atomique Al / Si est déduit du tableau 1. Le rapport ONP_1/Si est déduit de Eq.3.

	ONP_1/Si	Al/Si	Q^2(0Al)	Q^3(3Al)	Q^3(2Al)	Q^4(4Al)	Q^3(1Al)	Q^4(3Al)	Q^3(0Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
échantillons			δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
			I (%)	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	0,6	0,8		-87		-93					-102	
				58		*37*					*5*	
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	1,3	0,7			-84					-91	-100	
					63					*32*	*5*	
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	1,6	0,8			-83			-89		-98		
					73			*24*		*3*		
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	1.8	0,9			-83	-87				-98		
					86	*12*				*2*		

Les verres homogènes dont la composition est proche de $60SiO_2$-$25Al_2O_3$-$15La_2O_3$ sont principalement composés de Q^4(4Al) (37%) et de Q^3(3Al) (58%). Alors que pour une teneur plus élevée d'oxygène non pontants, par exemple le verre homogène $55SiO_2$-$22Al_2O_3$-$23La_2O_3$ on a principalement des espèces Q^3 (2Al) (73%) et Q^4 (3Al) (24%) (Figure 14). Q^3(2-3Al) sont alors les principales espèces des verres homogènes, en accord avec la valeur élevée du nombre d'oxygène non pontants $\left(\frac{ONP_1}{A+S} \approx 1\right)$ et le rapport $\frac{Al}{Si} \approx 1$.

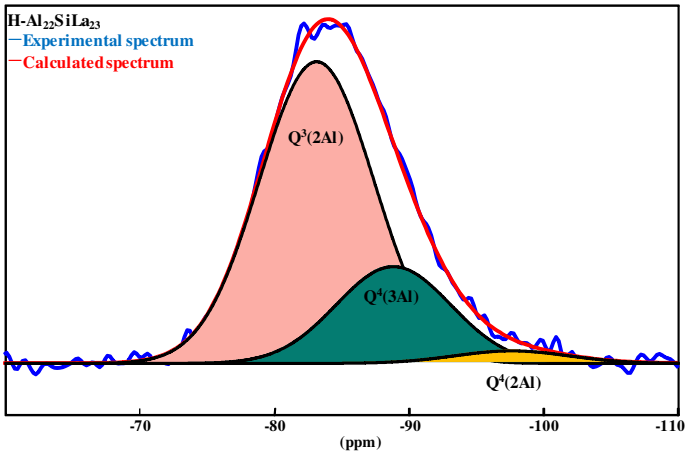


Figure 15 : Déconvolution du spectre RMN MAS ^{29}Si du verre homogène H-Al22SiLa23 avec le logiciel DM-fit en utilisant des forme de raie gaussiennes. Les espèces Q^n(mAl) sont définis d'après le tableau 6.

Cette méthode d'analyse des spectres RMN MAS ^{29}Si ne prétend pas donner une interprétation rigoureuse des signaux. Elle repose notamment sur de nombreuses hypothèses. La principale hypothèse est le nombre de composantes gaussiennes à introduire pour déconvoluer les spectres. Il est impossible de déterminer cette grandeur sans une expérience RMN directe utilisant l'édition spectrale des espèces Q^n(mAl). Toutefois ce genre d'expériences est difficile à mener sur des verres aussi dépolymérisés. La stratégie adoptée ici est d'introduire le nombre minimal de composantes gaussiennes permettant un ajustement correct et de proposer une description simplifiée de la structure basée sur des hypothèses élémentaires en ce qui concerne la structure du réseau aluminosilicate, notamment sur la localisation des oxygènes non pontants, avec l'hypothèse d'une distribution homogène dans les tétraèdres SiO_4 et AlO_4. Une éventuelle présence d'ions oxygènes libres, ou d'oxygènes tricoordonnées est négligée, en accord avec les résultats antérieurs obtenus à partir d'expériences RMN ^{17}O [11]. Le principal atout de ce calcul est le contrôle de la composition chimique déduit des espèces Q^n(mAl) présentes, offrant une description simplifiée de la structure par rapport à une réalité sans aucun doute plus complexe de l'organisation structurale des verres, qui relève d'une large distribution d'environnements, même dans ce 'simple' système ternaire.

IV.3.4. Confrontation à l'édition spectrale

Pour compléter cette approche, cette méthode de calcul a été confrontée à l'attribution des espèces pour le spectre RMN MAS ^{29}Si d'un verre aluminosilicate de terres rares (entièrement enrichi en ^{29}Si) étudié en utilisant l'édition spectrale des unités Q^n(mAl) avec des expériences de type INADEQUATE ^{29}Si filtré multi quanta [19]. Cette expérience RMN permet de séparer les motifs moléculaires sans hypothèses de déplacement chimique. Pour le verre de composition $60{,}5SiO_2$-$24{,}5Al_2O_3$-$5CaO$-$5La_2O_3$-$5Y_2O_3$ (% molaire) appelé Ca5La5Y5, les environnements Q^n(mAl) déduits de l'édition spectrale sont présentés figure 16 et tableau 7.

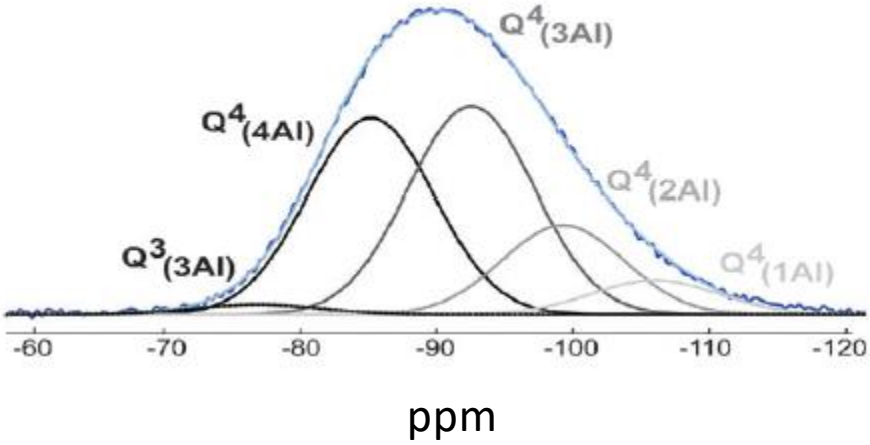


Figure 16: Spectres INADEQUATE ^{29}Si filtrés de 2 à 4 quanta du verre Ca5La5Y5 enrichi en ^{29}Si. La présence d'unités Q^3 est déduite du nombre d'atomes d'oxygènes non pontants. De plus, le spectre ^{29}Si ne peut pas être uniquement constitué d'unités Q^4 et la composante Q^3 ajoutée du côté gauche du spectre disparait dans une expérience INADEQUATE. Par conséquent, les auteurs supposent que cette composante correspond à des unités Q^3(3Al) attendues entre -75 et -85 ppm

Quatre espèces Q^n(mAl) avec une FWHM = 11 ± 0,5 ppm ont été identifiées grâce à l'édition spectrale sur ce spectre dont le signal a une largeur de 20,1 ppm. L'espèce Q^3(3Al) a été ajoutée pour tenir compte de la présence de signal résiduel dans cette région spectrale.

Tableau 7 : Quantification des différentes espèces Q^n(mAl) pour le verre Ca5La5Y5 d'après l'édition spectrale

	ONP_1/Si	Al/Si	Q^2(0Al)	Q^3(3Al)	Q^3(2Al)	Q^4(4Al)	Q^3(1Al)	Q^4(3Al)	Q^3(0Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
échantillons			δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
			I (%)	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*	*I(%)*
Ca5La5Y5	0,3	0,8		-77		-85		-93		-99	-106	
				4		35		37		16	8	

Les données obtenues sur les espèces Q^n(mAl) par édition spectrale du verre CaLa5Y5 ont été soumises aux équations 8,9 et 6 pour calculer les valeurs des termes d'écarts relatifs à la composition : $|\Delta_{Al}|$ et $|\Delta_{ONP}|$. Ces valeurs sont présentées tableau 8.

Tableau 8: Paramètres permettant de contrôler l'ajustement des spectres RMN MAS ^{29}Si grâce à l'attribution d'espèce $Q^n(mAl)$. ONP_1 et ONP_2 sont respectivement les nombres d'oxygènes non pontants déduits de la simulation des spectres ^{27}Al et du spectre ^{29}Si. $PONP_1$ est le pourcentage d'oxygène non pontants dans le verre Ca5La5Y5 (eq.4); Δ_{ONP} est l'écart relatif (en %) entre les deux quantités ONP_1 et ONP_2 (eq.6). Δ_{Al} est l'écart relatif entre la quantité d'aluminium déduite du calcul du spectre ^{29}Si et la quantité d'aluminium nominal (2*A) dans le verre.

	ONP_1	$PONP_1$ (%)	ONP_2	$\lvert\Delta_{ONP}\rvert$ (%)	$\lvert\Delta_{Al}\rvert$ (%)
échantillons			Etape 1	Etape 1	Etape 1
Ca5La5Y5	17	8	17	0,3	1,4

Pour ce verre Ca5La5Y5, dont la structure semble plus complexe que celle des verres de la série H du système LaAS, les cations Ca^{2+}, Y^{3+} et La^{3+} ont été considérés comme des cations modificateurs capables de jouer un rôle de compensateur de charge des espèces l'aluminium. Effectivement, l'aluminium y est principalement en coordinence quatre (91,5 % d'AlO_4) avec un déplacement chimique isotrope situé à 64 ppm, mais on retrouve également une petite portion d'AlO_5 (7 %)et une proportion négligeable d'AlO_6 (1,5 %) tout comme dans les verres de la série H de LaAS. Le rapport $\frac{ONP_1}{Si}$ y est plutôt faible $\left(\frac{ONP_1}{Si} = 0{,}3\right)$ par rapport à notre série H de verres LaAS homogènes (tableau 7). Toutefois, seulement 14% des oxygènes non pontants sont présents dans l'environnement des tétraèdres SiO_4 par l'intermédiaire des espèces $Q^3(3Al)$ (motif non édité mais simulé avec une intensité de 4 %).

Ainsi, si on considère que le reste des oxygènes non pontants est localisé dans l'environnement de l'aluminium, et qu'on calcule les valeurs des termes de déviation relative (Δ_{Al} et Δ_{ONP}) introduits plus haut avec les équations 8 ,6 et 9, on obtient des valeurs très satisfaisantes : $|\Delta_{Al}| = 1{,}4\%$ et $|\Delta_{ONP}| = 0{,}3\%$.

Cependant si on effectue le calcul en ne tenant pas compte des liaisons Al-ONP, ce qui veut dire qu'on considère que tous les oxygènes non pontants sont localisés sur les tétraèdre SiO_4 ($\xi = 0, dans\ les\ equations\ 8\ ,6\ et\ 9$)on trouve des valeurs de : $|\Delta_{Al}| = 6\ \%$ et $|\Delta_{ONP}| = 85\ \%$.

On peut déduire de ces résultats que dans le réseau vitreux fortement polymérisé du verre Ca5La5Y5 comportant trois types de cations modificateurs (Ca^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}), la distribution des oxygènes non pontants est très complexe et les oxygènes non pontants sont principalement localisés dans l'environnement des unités aluminium AlO_4, contrairement à l'hypothèse de distribution homogène mise en œuvre dans notre méthode de déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si pour décrire les verres homogènes de la séries H du système LaAS fortement dépolymérisé. Notons que ce résultat est plutôt en contradiction avec le schéma qui prévaut sur la distribution des oxygènes non pontants entre les tétraèdres Al et Si dans un réseau vitreux aluminosilicate.

Malheureusement, les expériences INADEQUATE ^{29}Si filtrées MQ sont difficiles à réaliser dans la série des verres homogènes LaAS compte tenu de la forte dépolymérisation de ces verres. Toutefois, cet exemple met en évidence la difficulté de décrire la distribution des oxygènes non pontants et montre la sensibilité des termes de déviation relative $|\Delta_{Al}|$ et $|\Delta_{ONP}|$ capables d'informer sur l'écart plus ou moins élevé entre l'attribution $Q^n(mAl)$ proposée et la réalité chimique du verre. Il montre également que tous les environnements $Q^4(mAl)$ sont représentés dans le verres Ca5La5Y5 conformément à

l'édition spectrale, soulignant ainsi la large distribution des environnements du réseau aluminosilicate en présence de différents cations modificateur avec des forces de champ élevées. Paradoxalement, dans notre approche, trois composantes gaussiennes seulement sont introduites pour la déconvolution des signaux RMN MAS ^{29}Si des verres homogènes. Même si la distribution des environnements peut être réduite en présence d'un unique cation modificateur, cette approche donne certainement une vision simplifiée du réseau. Malgré cela, l'application dans cet exemple du contrôle de la composition chimique grâce aux termes de déviation relative est très satisfaisant.

IV.4. Evolution de la structure au cours de la démixtion

Passons à la caractérisation structurale des échantillons séparés en phases. Le même raisonnement que celui développé pour les verres homogènes de la série H est appliqué dans le cas des échantillons séparés à l'exception de quelques modifications qui seront précisées. Nous commençons par quantifier les différents espèces aluminium en déconvoluant les spectres RMN MAS ^{27}Al puis nous utiliserons les même équations pour calculer les termes de déviation relative Δ_{ONP} et Δ_{Al} avec une valeur zéro du facteur ξ.

IV.4.1. Environnement local du noyau ^{27}Al

Les spectres acquis à partir des échantillons séparés en phases de la série S des verres LaAS sont représentés sur la figure 17 et les paramètres de simulation des spectres par le logiciel DM-fit sont présentés dans le tableau 9. Sur la figure 17, par comparaison avec le spectre du verre homogène H-Al20SiLa20, on observe que le signal de résonance est décalé vers les basses fréquences en présence de démixtion, indépendamment de la teneur en La_2O_3. Le décalage du signal de résonance est bien plus marqué pour les échantillons démixés par décomposition en nucléation/croissance (déplacement chimique isotrope situé aux alentours de 54 ppm dans le tableau 9). Le déplacement chimique isotrope des échantillons séparés en phases par décomposition spinodale est quant à lui situé entre celui des échantillons homogènes et démixés par décomposition en nucléation croissance (δiso =60 ppm pour Ss-Al8SiLa6 et δiso = 63,5 ppm pour Ss-Al15SiLa10). On peut également noter sur les spectres des échantillons séparés en phases l'absence quasi-totale d'aluminium hautement coordonné qui pourrait s'expliquer par un rapport $^{Al}/_{Si}$ très faible dans ces verres (les valeurs sont comprises entre 0,1 et 0,4).

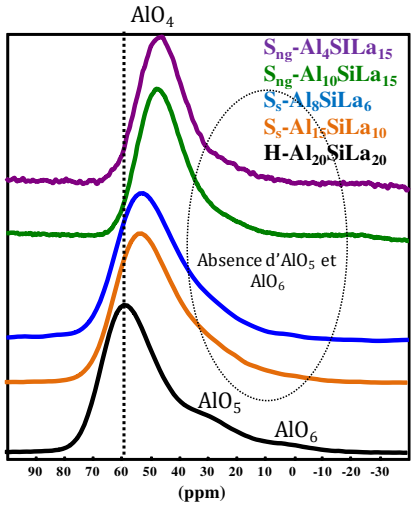


Figure 17: Spectres RMN MAS ^{27}Al des échantillons de la série S des verres LaAS séparés et comparés au spectre du verre homogène H-Al20SiLa20 se trouvant au centre du domaine de vitrification. Les spectres ont été acquis avec un spectromètre 750 MHz.

Sur la tableau 9, on voit que la quasi-totalité de l'aluminium est en coordinance quatre (AlO_4), même si on peut observer des traces d'AlO_5 introduites pour rendre compte de l'intégralité du spectre. Il est également intéressant de noter que les valeurs de la constante de couplage quadripolaire moyenne des échantillons Sng-Al4SiLa15 et Sng-Al10SiLa15 (décomposition en nucléation / croissance) sont nettement inférieures à celles des échantillons de la série H des verres LaAS homogènes. On aurait donc des tétraèdres AlO_4 moins distordus dans les échantillons séparés en phases par décomposition en nucléation croissance. Pour les échantillons avec décomposition spinodale, cette constante de couplage quadripolaire moyenne est cependant de l'ordre de celle des verres homogènes (échantillon Ss-Al8SiLa6 C_Q = 8,2 MHz) ou est plus élevée (Ss-Al15SiLa10 C_Q = 9,8 MHz). Le désordre structural au voisinage des unités AlO_4 serait ainsi plus important lors d'une démixtion par décomposition spinodale.

Tableau 9 : Intensité I (%), déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm), constante de couplage quadripolaire C_Q (MHz) et distribution de déplacement chimique Δ_{CS} (± 1 ppm) déduite des spectres de RMN MAS ^{27}Al et MQMAS des échantillons de la série S séparés en phases des verres LaAS simulés avec DM-fit.

Echantillon de la série S séparés en phases	AlO_4				AlO_5				AlO_6			
	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)
S_s-Al_8SiLa_6	98	60,8	8,2	14	2	29,7	3,5	14				
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	100	63,5	9,8	13,6	0				0			
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	97	54,2	7,4	12	3	25,3	7,2	5				
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	99	54,5	7,5	12	1	24 ,1	4,5	8				

La quantification des espèces aluminium permet de déterminer le nombre d'oxygènes non pontants ONP_1 et le pourcentage d'oxygènes non pontants $PONP_1$ donnés dans le tableau 10 et calculés avec la même méthode que celle appliquée sur les verres homogènes à partir des équations 3 et 4. On observe une faible variation entre les nombres d'oxygènes non pontants théoriques prédits par le modèle des verres AS peralcalins ONP_{Th} et ONP_1. Ceci est tout à fait normal compte-tenu de la proportion d'AlO_4 (tableau 9) dans ces verres séparés en phases.

Tableau 10: Le nombre d'oxygènes non pontants ONP_1 et son pourcentage relatif $PONP_1$ déterminés à partir de la déconvolution des spectre RMN MAS ^{27}Al grâce aux équations 3 et 4 en comparaison avec les nombres d'oxygènes non pontants théoriques attendus d'après le modèle de structure des verres AS peralcalins (équation 1 et 2).

Echantillons	*ONP_1*	ONP_{Th}	*$PONP_1$(%)*	$PONP_{Th}$ (%)
S_s-Al_8SiLa_6	82	82	37	37
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	20	20	9	9
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	69	70	31	31
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	30	30	13	13

IV.4.2. Environnement local du noyau ^{29}Si

Les spectres RMN MAS ^{29}Si des échantillons de la série S des verres LaAS séparés en phases sont représentés sur la figure 18. Ces signaux sont beaucoup plus larges que les spectres RMN MAS ^{29}Si des verres homogènes de la série H. On s'attend alors à un désordre structural plus important dans les échantillons séparés en phases avec une distribution d'environnement SiO_4 plus étendue. Par ailleurs, l'environnement de l'aluminium serait quant à lui très polymérisé comme le suggère le déplacement chimique de la résonance ^{27}Al (shift vers les basses fréquences au cours de la démixtion en comparaison avec le signal des verres homogènes) (tableau 9).

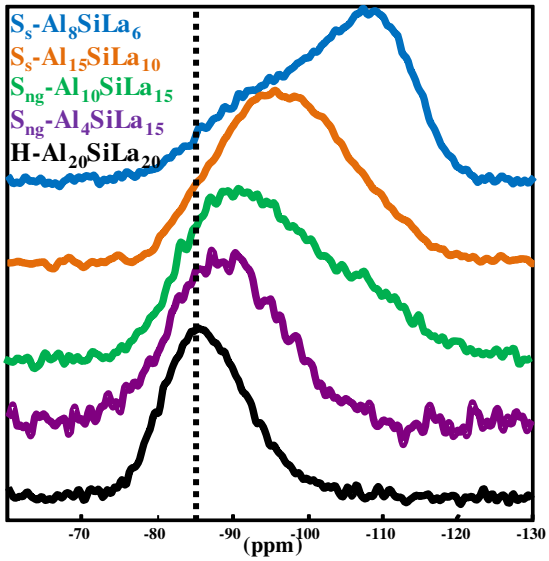


Figure 18: Spectre RMN MAS ^{29}Si des échantillons de la série S des verres LaAS séparés en phases et comparés avec le spectre du verre homogène se trouvant au centre du domaine de vitrification. Les spectres ont été acquis avec un spectromètre 300 MHz

Ces résultats suggèrent un changement notable de la distribution des oxygènes non pontants dans la structure au cours de la démixtion.

Pour déconvoluer les spectres et attribuer les espèces Q^n(mAl) aux différentes composantes gaussiennes introduites, nous adoptons la même méthode que celle utilisée pour déconvoluer les verres homogènes. Toutefois pour les échantillons séparés en phases, un nombre minimum de quatre composantes est nécessaire pour avoir une convergence mathématique. Ce qui n'est pas du tout choquant vu la largeur des spectres par rapport à celle des verres homogènes qui sont simulés avec trois composantes. De plus, compte-tenu de la position du déplacement chimique isotrope des signaux aluminium, l'hypothèse de la présence de liaisons Al-NBO n'est pas retenue et le principe d'évitement de Loewenstein (pas de liaisons Al-O-Al) est respecté. De ce fait nous utilisons les équations (5, 6 et 7) pour calculer les termes de déviation Δ_{ONP} et Δ_{Al}.

Les espèces Qn(mAl) retenues pour les échantillons séparés en phases sont données dans le tableau 11 et les valeurs des termes Δ_{ONP} et Δ_{Al} associées à cette assignation sont données dans le tableau 12.

Tableau 11: Quantification des différentes espèces Q^n(mAl) obtenues en déconvoluant les spectres RMN MAS ^{29}Si des échantillons de la série S des verres LaAS séparés en phases avec le logiciel DM-fit, conformément aux valeurs retenues dans le tableau 12. Le rapport atomique Al / Si est déduit du tableau 1. Le rapport ONP_1/Si est déduit de Eq.3.

	ONP_1/Si	Al/Si	Q^2(0Al)	Q^3(3Al)	Q^3(2Al)	Q^4(4Al)	Q^3(1Al)	Q^4(3Al)	Q^3(0Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
échantillons			δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
			I (%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)	I(%)
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	0,9	0,3	-84		-89		-96				-104	-111
			18		29		26				19	8
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	1,0	0,1	-79				-87		-94			-103
			9				45		36			10
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	0,4	0,4				-86	-94			-101		-110
						18	36			32		14
S_s-Al_8SiLa_6	0,2	0,2				-86			-95		-103	-111
						12			22		30	36

Les valeurs Δ_{ONP} et Δ_{Al} calculées avec les équations 5, 6 et 7 pour les échantillons séparés en phases sont inférieures à 16%, ce qui représente un résultat plutôt satisfaisant dans cette approche simplifiée.

L'application de cette méthode aux échantillons séparés en phases (avec un rapport atomique Al / Si < 0,4) montre une distribution plus large composée principalement d'espèces Q^4, Q^3 et Q^2, en comparaison avec les verres homogènes.

Tableau 12: Paramètres permettant de contrôler l'ajustement des spectres RMN MAS ^{29}Si par l'attribution d'espèces Q^n(mAl). ONP_1 et ONP_2 sont respectivement les nombres d'oxygènes non pontants déduits de la simulation des spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{29}Si. $PONP_1$ est le pourcentage d'oxygènes non pontants (eq.4); Δ_{ONP} est l'écart relatif (en %) entre les

deux quantités ONP_1 et ONP_2 (eq.6) et Δ_{Al} est l'écart relatif entre la quantité d'aluminium nominal et celle déterminée à partir des espèces Q^n(mAl) (eq.7)

échantillons	ONP_1	$PONP_1$ (%)	ONP_2	$\lvert\Delta_{ONP}\rvert$ (%)	$\lvert\Delta_{Al}\rvert$ (%)
	20	9	17	16	3
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	30	13	29	3	7
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	70	31	79	13	3
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	82	37	74	9	14

Les échantillons séparés en phases par une décomposition spinodale sont caractérisés par des quantités plus ou moins importantes d'espèces Q^4(mAl) et Q^4(0Al), preuve d'un réseau silicaté séparé d'un réseau aluminosilicate. En effet, l'échantillon Ss-Al15SiLa10 est composé de 36% de Q^3(1Al), 32% Q^4(2Al), 18% de Q^4(4Al) et 14% de Q^4(0Al) (tableau 11). De même dans l'échantillon Ss-Al8SiLa6, les espèces Q^4 (0Al) représentent une intensité de 36%, lorsque Q^4 (4Al) représente 12%. Or ces espèces purement silicatées Q^n sont absentes dans tous les verres homogènes. Ceci est un paramètre intéressant pour discuter du degré d'homogénéité des réseaux aluminosilicates, basé sur le niveau de mélange entre tétraèdres SiO_4 et polyèdres aluminium. Ainsi, dans ces échantillons séparés en phases par une décomposition spinodale, les espèces Q^3(0Al) et Q^4(1Al), via leur proximité avec le lanthane, sont susceptibles d'assurer la connectivité entre les réseaux silicates riches en espèces Q^4(0Al) et aluminosilicates.

Les échantillons caractérisés par une décomposition de type nucléation/croissance présentent une distribution plus large d'espèces entre les environnements plus ou moins polymérisés Q^n(mAl), avec une valeur de m assez faible (0, 1 et 2). Contrairement à la décomposition spinodale, les espèces Q^4(4Al) qui signent un degré de mélange Al/Si et de polymérisation plutôt élevé sont absentes et la présence d'espèce Q^2(0Al) est remarquable, attestant de la formation d'arrangements de silicate de lanthane. La figure 19 schématise les environnements attendus dans les verres présentant une séparation de phases de type nucléation croissance. Il est probable que les espèces Q^4(0Al) soient concentrées dans les nodules, alors que la matrice soit riche en espèces aluminosilicates telles que Q^3(1/2Al) et en lanthane. L'interface serait alors assurée par les espèces de type Q^4(1Al) ou $Q^{2/3}$(0Al). Cette description est en accord avec les analyses MET-EDX décrites en début de chapitre.

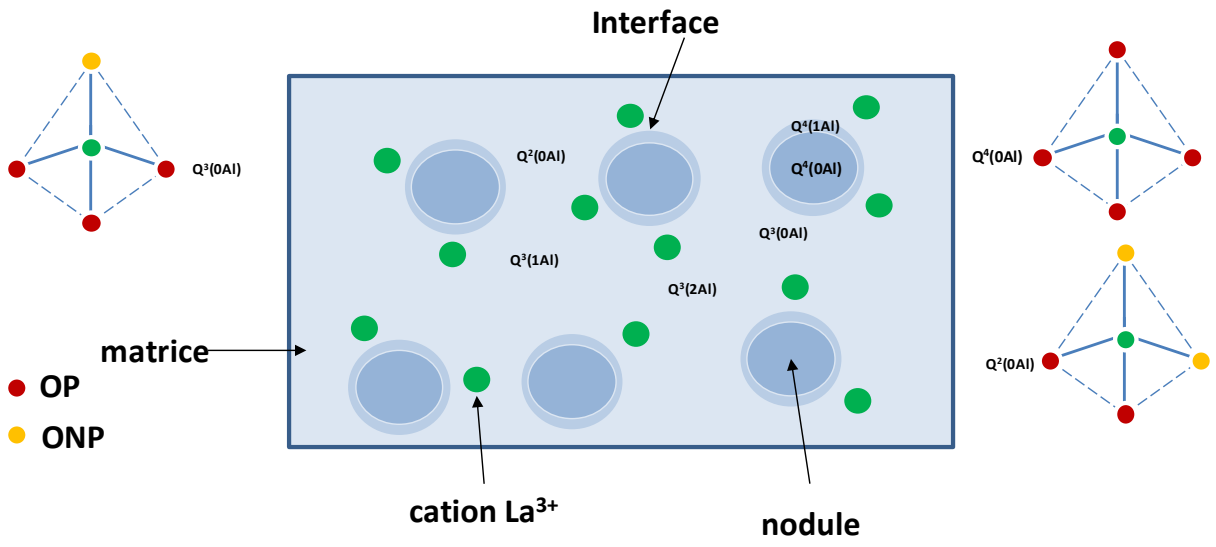


Figure 19: Représentation schématique de la structure des verres LaAS au cours de la séparation de phases par une décomposition en nucléation croissance.

Conclusion

L'approche RMN prenant en compte l'étude structurale dans le système ternaire SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3 donne accès à des informations précieuses sur les environnements locaux et le désordre local. Les échantillons de la série H des verres LaAS homogènes caractérisés par une teneur en aluminium assez important (Al / Si ≥ 0,7) et un taux de dépolymérisation supérieur à 16%, mettent en évidence le rôle des espèces aluminium hautement coordonnées sur l'homogénéisation du réseau grâce à une large distribution d'environnements et un important degré de mélange Al / Si caractérisé par la présence s'espèces Q^n(mAl) avec des valeurs élevées de m.

Une description structurale simplifiée et qualitative des spectres RMN MAS ^{29}Si est proposée avec l'attribution des espèces Q^n(mAl) par déconvolution du signal dans le cas des échantillons homogènes et séparés en phases. Cette approche est construite à partir des données de déplacements chimiques du noyau ^{29}Si retenues dans la littérature pour les aluminosilicates, des données de RMN MAS ^{27}Al et du contrôle de la composition chimique par les termes d'écart relatif Δ_{ONP} et Δ_{Al}. Dans cette approche, la présence de liaisons Si-ONP, Al-ONP et Al-O-Al est considérée dans les réseaux vitreux homogènes. La confrontation de cette approche avec l'attribution directe des espèces Q^n(mAl) par édition spectrale par des expériences INADEQUATE ^{29}Si filtrées MQ, permet d'observer la sensibilité de ces termes. Cette confrontation soulève la question complexe de la répartition des oxygènes non pontants dans le réseau aluminosilicate en présence de cations de forte intensité de champ, qui semblerait s'écarter de l'idée généralement admise que la localisation des oxygènes non pontants serait préférentiellement au voisinage du silicium.

En ce qui concerne la séparation de phases dans les verres LaAS, elle se produit pour des valeurs faibles du rapport atomique Al / Si et sur une large gamme de degré de dépolymérisation avec la décomposition spinodale ou la nucléation / croissance en fonction de la quantité de lanthane.

Ces deux types de séparation de phases ont également des spécifications structurales différentes d'après les spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al, avec notamment une très grande distribution d'espèces Q^n (mAl) et une forte présence d'environnements Q^n(0Al), notamment pour la séparation par nucléation/croissance. Selon ces analyses, Les échantillons démixés par décomposition spinodale sont caractérisés par des régions silicatées et aluminosilicatées polymérisées alors que les échantillons séparés en phases par une décomposition en nucléation/croissance sont dominés par des régions silicatés polymérisées et des régions de silicate de lanthane dépolymérisées avec une faible substitution des tétraèdres Si par Al.

Référence:

[1] J. E. Shelby and J. T. Kohli, "Rare-Earth Aluminosilicate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 73, pp. 39-42, 1990.

[2] K. Richardson, D. Krol, and K. Hirao, "Glasses for Photonic Applications," *International Journal of Applied Glass Science,* vol. 1, pp. 74-86, 2010.

[3] S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, and T. M. Monro, "Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres," *Optical Materials Express,* vol. 2, pp. 140-152, 2012 2012.

[4] A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, and T. Nagata, "Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare-Earth Oxides," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 65, pp. C-210-C-211, 1982.

[5] J. E. Shelby, *Rare Elements in Glasses* vol. 94-95: Key Engineering Materials, 1994

[6] I. A. Bondar', F. Y. Galakhov, and N. A. Toropov, "Silicates of the rare earths," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science,* vol. 11, pp. 351-355, 1962

[7] S. S. Kim, J. Y. Park, and T. H. Sanders Jr, "Thermodynamic modeling of the miscibility gaps and the metastability in the R2O3–SiO2 systems (R=La, Sm, Dy, and Er)," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 321, pp. 84-90, 2001.

[8] J. R. S. a. al, "Rare Elements in Glasses," *Key Engineering Materials,* vol. 94-95, pp. 1-42, 1994

[9] J. T. Kohli, R. A. Conrade, and J. E. Shelby, "Raman and infrared spectra of rare earth aluminosilicate glasses," vol. 34, 1993.

[10] A. Aronne, S. Esposito, and P. Pernice, "Ftir and dta study of lanthanum aluminosilicate glasses," *Materials Chemistry and Physics,* vol. 51, pp. 163-168, 1997 1997.

[11] N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, and P. Pernice, "Solid state 27Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 258, pp. 11-19, 1999.

[12] T. Schaller and J. F. Stebbins, "The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A 27Al and 17O MAS NMR Study," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 102, pp. 10690-10697, 1998 1998.

[13] J. T. Kohli, J. E. Shelby, and J. S. Frye, "Structural investigation of yttrium aluminosilicate glasses using 29Si and 27Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance," *Physics and Chemistry of Glasses,* vol. 33, pp. 73-78, June 1992

[14] N. S. P. Florian, D. Massiot, J.P. Coutures, "A 27-Al NMR study of the structure of lanthanum and yttrium based alumino–silicate glasses and melts," *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 111, pp. 9747-9757, 2007

[15] S. Iftekhar, E. Leonova, and M. Edén, "Structural characterization of lanthanum aluminosilicate glasses by 29Si solid-state NMR," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 355, pp. 2165-2174, 2009.

[16] A. Jaworski, B. Stevensson, B. Pahari, K. Okhotnikov, and M. Eden, "Local structures and Al/Si ordering in lanthanum aluminosilicate glasses explored by advanced 27Al NMR experiments and molecular dynamics simulations," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 14, pp. 15866-15878, 2012.

[17] A. Jaworski, B. Stevensson, and M. Eden, "Direct 17O NMR experimental evidence for Al-NBO bonds in Si-rich and highly polymerized aluminosilicate glasses," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 17, pp. 18269-18272, 2015.

[18] A. Jaworski, B. Stevensson, and M. Edén, "The Bearings from Rare-Earth (RE = La, Lu, Sc, Y) Cations on the Oxygen Environments in Aluminosilicate Glasses: A Study by Solid-State 17O NMR, Molecular Dynamics Simulations, and DFT Calculations," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 120, pp. 13181-13198, 2016/06/23 2016.

[19] J. Hiet, M. Deschamps, N. Pellerin, F. Fayon, and D. Massiot, "Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 11, pp. 6935-6940, 2009.

[20] S. Iftekhar, J. Grins, and M. Edén, "Composition–property relationships of the La2O3–Al2O3–SiO2 glass system," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 356, pp. 1043-1048, 2010.

[21] M. M. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, "Investigation of the structure of zeolites by solid state high resolution 29Si NMR spectroscopy," *J. American Chemical Society,* vol. 103, pp. 4992-4996, 1981.

[22] M. D. Julien Hiet, Nadia Pellerin, Franck Fayon and Dominique Massiot, "Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 11, pp. 6935–6940, 2009

[23] A. N. Christensen, "Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the (Si2 O7)6- ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis " *Zeitschrift fuer Kristallographie,* vol. 209, pp. 7-13, 1994.

[24] L. León-Reina, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda, "Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites," *Solid State Ionics,* vol. 177, pp. 1307-1315, 2006/06/15/ 2006.

[25] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. Coey, J.-P. Rebouillat, and A. Liénard, "Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids," *Physical Review B,* vol. 23, p. 2513, 1981.

[26] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot, and J. P. Coutures, "27Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 111, pp. 9747-9757, 2007 2007.

[27] E. I. Morin, J. Wu, and J. F. Stebbins, "Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effects on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content," *Applied Physics A,* vol. 116, pp. 479-490, 2014.

[28] S. K. Lee and J. F. Stebbins, "Al–O–Al and Si–O–Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al= 1: quantification of framework disorder," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 270, pp. 260-264, 2000.

[29] G. Engelhardt, "Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state^< 29> Si and^< 27> Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance," *Phys Chem Glasses,* vol. 26, pp. 157-165, 1985.

[30] J. F. Stebbins, J. Wu, and L. M. Thompson, "Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy," *Chemical Geology,* vol. 346, pp. 34-46, 2013.

[31] W. Loewenstein, "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials,* vol. 39, pp. 92-96, 1954.

[32] B. H. W. S. de Jong and G. E. Brown, "Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions—I. Electronic structure of H6Si2O7, H6AlSiO71−, and H6Al2O72−," *Geochimica et Cosmochimica Acta,* vol. 44, pp. 491-511, 1980/03/01/ 1980.

Journal of Non-Crystalline Solids 503–504 (2019) 352–365

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Deconvolution method of ^{29}Si MAS NMR spectra applied to homogeneous and phase separated lanthanum aluminosilicate glasses

Babacar Diallo[a,*], Mathieu Allix[a], Emmanuel Véron[a], Vincent Sarou-Kanian[a], Isabelle Bardez-Giboire[b], Valérie Montouillout[a], Nadia Pellerin[a]

[a] CNRS CEMHTI UPR 3079, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France
[b] CEA, DEN, DE2D, SEVT, LDMC– Marcoule, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Glass structure
Phase separation
Immiscibility
Solid state NMR

ABSTRACT

The structural and microstructural properties of both homogeneous and phase separated lanthanum aluminosilicate (La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 i.e. LaAS system) glasses were investigated. The microstructural observations and the structural characterization by X-ray Diffraction and by Nuclear Magnetic Resonance have highlighted the role of aluminum to favor a homogeneous vitreous aluminosilicate network by a high-level of Al/Si intermixing. A qualitative and simplified structure description is proposed from ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectra assignment according to Q^n(mAl) species by controlling the deviation of chemical parameters. According to this approach, a homogeneous distribution of non-bridging oxygen in the aluminosilicate network and Al-O-Al linkages are considered for homogeneous glasses with high Al/Si atomic ratio. Phase separated samples are characterized by a low Al/Si atomic ratio inducing spinodal or nucleation/growth phase separation according to the depolymerization level. Homogeneity degree of the samples is discussed according to the intermixing level between silicon tetrahedra and aluminum polyhedra as a function of the proportion of Q^n and Q^n(mAl) species.

1. Introduction

Aluminosilicate glasses incorporating large amounts of rare-earth (RE) oxide are source of a very vast domain of technical applications thanks to their remarkable properties (i.e lasers, mirrors, optical amplifier, lenses, and other optical components) [1]. Lanthanum aluminosilicate glasses La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, (LaAS system), possess high glass transition temperatures (T_g~900 °C) and low thermal expansion coefficients α_{th} [2,3] and allow a combination with conventional silica fibber based components [4]. It is also an interesting model system for the storage of nuclear wastes especially for highly radioactive wastes (Fission Products and Actinides) issued from the treatment of used fuel in nuclear power plants, because of their properties such as a high glass transition temperature which increases when the RE contain increases [5,6], high hardness (~8 GPa) [1] and an excellent chemical durability [6,7]. For all the technological applications quoted previously, prevent or favor devitrification is an important factor to produce either glass or glass-ceramics, depending on the usage. In the binary system La_2O_3-SiO_2, a large domain of liquid-liquid immiscibility was observed by N.A. Toropov and co-workers between 2.3 and 23 La_2O_3 mol% at monotectic temperature 1675 °C, and the critical point was located at 7.6 mol% La_2O_3 and 2075 °C [8]. Thermodynamic modeling of the metastability in this system has also been developed by S.S. Kim and coworkers reinforcing the previous results [9].

In the ternary LaAS system, J.R. Shelby et al. conducted the first structural studies in 90's. These studies identified a glass forming domain centered around the 60 SiO_2-20 Al_2O_3–20 RE_2O_3 (mol.%) composition [1]. Since then, some studies have investigated the formation of rare earth aluminosilicate glasses [10], and the structure of LaAS glasses by Raman [11,12] and FTIR [12–14] spectroscopy and solid–-state Nuclear Magnetic Resonance [14–22] spectroscopy over the last decade. The works of S. Iftekhar and cowerkers have allowed specifying a large composition domain spanning most of the glass-forming region at 1600 °C and the physical properties (density, T_g, hardness, refractive index) of these glasses [23]. While Jaworski et al. demonstrated the presence of Al-O-Al linkages in lanthanum aluminosilicate glasses thanks to 2Q–1Q ^{27}Al NMR correlations [19]. The fact remains that, glasses of this system are significantly less explored than their counterparts based on traditional modifiers oxides, such as alkali or alkali-earth metals (Na, K, Mg, Ca…). At the same way, structure of rare earth aluminosilicate glasses during phase separation has not been extensively studied at the local scale.

* Corresponding author.
E-mail address: Babacar.diallo89@gmail.com (B. Diallo).

https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.026
Received 18 June 2018; Received in revised form 27 August 2018; Accepted 19 October 2018
Available online 29 October 2018
0022-3093/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

This work is based on a structural characterization of aluminosilicate network for homogenous, phase separated and partially crystallized LaAS glasses in terms of Q^n(mAl) species by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, and 2D ^{27}Al MQMAS experiments at high magnetic field. Transmission Electron Microscopy (TEM), and X-ray diffraction complete this characterization. Taking into account the overlapping chemical shifts domains between the Q^n(mAl) species [24] and the broad distribution of environments in the glassy network [22], the ^{29}Si signal assignment is rather difficult. ^{29}Si MQ-filtered INADEQUATE experiments on ^{29}Si enriched samples can be used to estimate Q^n(mAl) species as shown in one of our previous paper [22]. Nevertheless, ^{29}Si enrichment is expensive and the relaxation times of some systems do not allow performing ^{29}Si MQ-filtered INADEQUATE type of experiments in many cases. So we propose a qualitative and simple method to estimate Q^n(mAl) species in homogeneous and phase separated glasses, combining the data of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra. This deconvolution method was applied to the other glasses described in one of our previous paper where the spectra were explored through ^{29}Si MQ-filtered INADEQUATE experiments [22] to compare the deconvolution parameters.

2. Materials and methods

Sixteen samples were prepared in the LaAS system, with lanthanum oxide contents ranging from 5-to 30 mol% by using a conventional melt-quenching method. Specimens were selected with an Al/Si atomic ratio ranging from 0.1 to 1. The samples are named *Z*-Al_xSiLa_y in the following (x = mol.% of Al_2O_3 and y = mol.% of La_2O_3), Z referring to the sample microstructure (Z = **H/C/S_s/S_{ng}** respectively Homogeneous/Partially crystallized/Phase separated by spinodal decomposition/phase separated by nucleation and growth). Reference compositions are summarized in Table 1.

All samples were synthesized starting from high purity oxide powders: SiO_2 (Acros Organics, France, Ultra-Pure), Al_2O_3 (Acros Organics, France, 99%) and La_2O_3 (Acros Organics, France, 99.995%), to obtain 5 g of the final sample. The powders mixture was heated in a 10% Pt−Rh crucible and melted under air in an electric furnace. The temperature was increased between 1100 and 1600 °C with a heating rate of 5 °C/min and the melts were held for 60 min at the final temperature and then quickly quenched in air. The melting was also carried out at 1600 °C for 5 h, however, no difference was observed between the samples thanks to the small volume.

Table 1
Composition of the studied samples in mol.% of oxides. Atomic ratios La/Al and Al/Si and sample microstructure according to the ESEM (and/or TEM) study (H: homogeneous glass, C: partially crystallized, S_s phase separation by spinodal decomposition and S_{ng} phase separation by nucleation and growth).

Oxide contents in mol %						
Samples	SiO_2	Al_2O_3	La_2O_3	La/Al	Al/Si	Microstructure
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	60	20	20	1.0	0.7	*H*
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	55	22	23	1.0	0.8	*H*
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	52	24	24	1.0	0.9	*H*
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	60	25	15	0.6	0.8	*H*
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	81	4	15	3.8	0.1	S_{ng}
S_s-Al_8SiLa_6	86	8	6	0.8	0.2	S_s
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	75	10	15	1.5	0.3	S_{ng}
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	75	15	10	0.7	0.4	S_s
C-Al_5SiLa_{10}	85	5	10	2.0	0.1	*C*
C-Al_5SiLa_{20}	75	5	20	4.0	0.1	*C*
C-Al_7SiLa_{23}	70	7	23	3.3	0.2	*C* & S_{ng}
C-$Al_{12}SiLa_{28}$	60	12	28	2.3	0.4	*C*
C-$Al_{15}SiLa_5$	80	15	5	0.3	0.4	*C*
C-$Al_{18}SiLa_{30}$	52	18	30	1.7	0.7	*C*
C-$Al_{23}SiLa_7$	70	23	7	0.3	0.7	*C*
C-$Al_{30}SiLa_{10}$	60	30	10	0.3	1.0	*C*

2.1. ESEM

Scanning electron microscopy was used to acquire micrographs in BSE (Back Scattering Electron) mode, of polished samples. The apparatus used was a pressure controlled ESEM (Environmental SEM) [Philips XL40] which is also equipped with a semiconductor detector for Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) allowing to determine the chemical composition of the samples according to a semi-quantitative measurement (accuracy of 1% for the cations).

2.2. X-ray diffraction

To determine the nature of the crystalline phases, powder X-ray diffractograms were recorded with a diffractometer (Bruker D8 Advance) using a Bragg–Brentano geometry and a $CuK\alpha_{1,2}$ radiation. Data were collected between 10° and 90° with a 0.016° step size. The crystalline phases were identified using ICSD database.

2.3. TEM

Samples for transmission electron microscopy (TEM) were prepared from powder dispersed in absolute ethanol, and deposited onto a holey carbon film supported by a copper grid. Bright field images were carried out with a TEM (Philips CM20) operating at 200 kV and equipped with an EDX probe.

2.4. NMR study

^{29}Si Magic Angle Spinning (MAS) NMR experiments were performed on a Bruker Avance WB 300 MHz (7 T magnetic field) operating at 59.63 MHz with Bruker MAS probe and a 4 mm ZrO_2 rotor spinning at 10 kHz speed. 192 scans were accumulated after a $\pi/2$ excitation pulse of 4.5 μs and using a recycle time of 900 s ensuring the complete relaxation of the magnetization. ^{29}Si chemical shift of spectra was referenced to TMS (Tetra-Methyl-Silane) at 0 ppm.

In the case of ^{27}Al ($I = 5/2$), MAS NMR spectra were collected on a Bruker Avance 750 MHz (17.6 T magnetic field) spectrometer equipped with high speed MAS probe heads using aluminum-free zirconia rotors of 2.5 mm diameter spinning at 30 kHz speed. 1D MAS NMR spectra were acquired using a $\pi/18$ pulse and a recycle time of 1 s to assure a quantitative signal. Chemical shifts were reported to 0 ppm with respect to $Al(NO_3)_3$ aqueous solution.

The deconvolution of NMR spectra was carried out using DM-fit [25] software, using Gaussian-Lorentzian line shape with a width of 11 ± 0.5 ppm for ^{29}Si MAS NMR spectra and Czsimple model lines [26] deduced from the GIM (Gaussian Isotropic Model) model in the case of ^{27}Al MAS NMR spectra.

2D 3QMAS experiments were carried out using a shifted-echo [27] sequence. A rf–field strength ν_{rf} = 150 kHz was used leading to optimal excitation and reconversion pulse of 3.4 and 1 μs respectively whereas a selective π refocusing pulse of 20 μs was performed at ν_{rf} = 10 kHz. The anisotropic dimension was synchronized with the spinning rate (30 kHz).

3. Results

3.1. Microstructural study

Some samples appear transparent after synthesis in the conditions described before and others are opaque or opalescent. ESEM analyses permitted to examine the origin of their optical appearance. The amorphous or crystalline character of LaAS samples was checked by XRD (Fig. 1). Fig. 1a shows X-ray diffractogram of homogeneous glass, **H**-$Al_{24}SiLa_{24}$ and phase separated sample, **S_s**-Al_8SiLa_6. No peak is observed for the homogeneous glass meaning that this sample is amorphous. All homogeneous glasses show such kind of diffractograms.

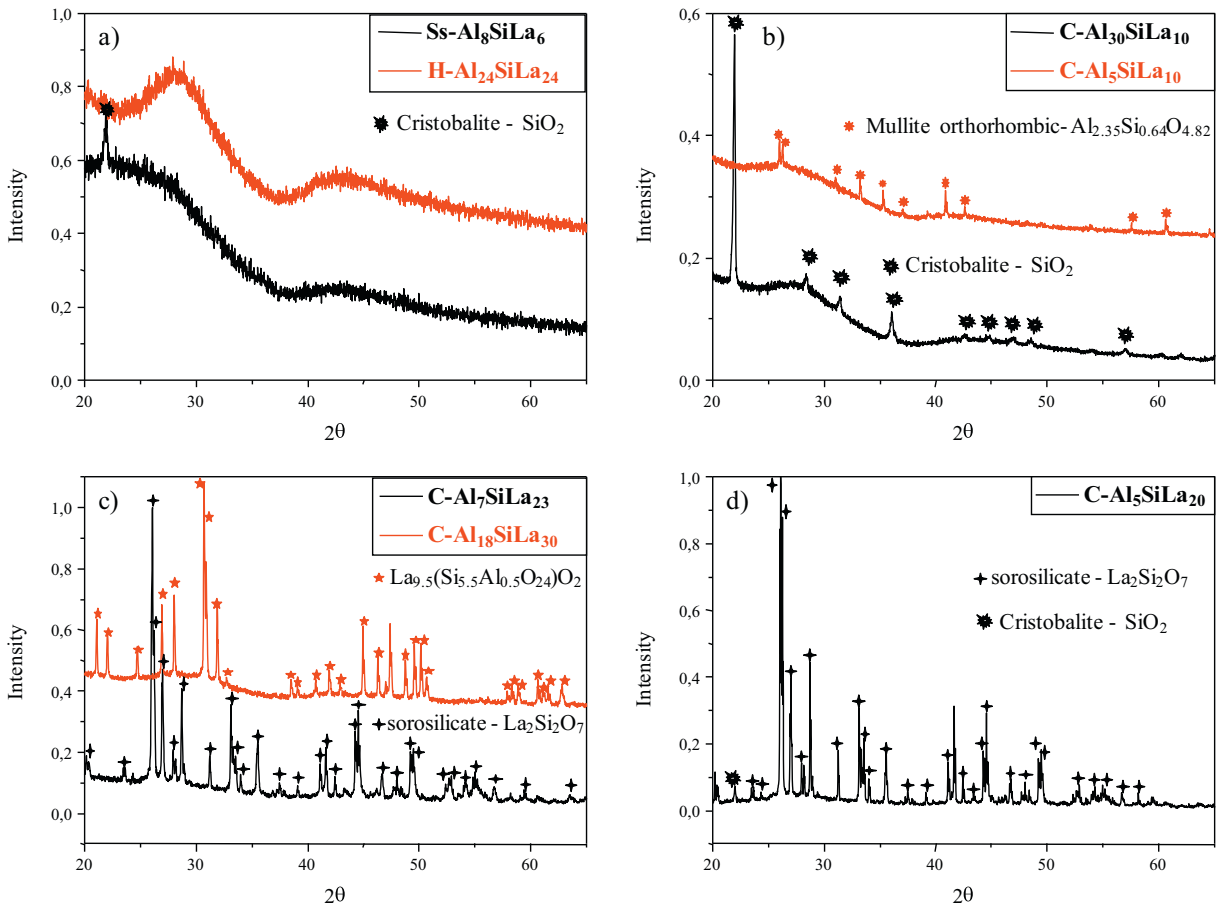


Fig. 1. RX diagrams of some LaAS studied samples:
a) Homogeneous glass H-$Al_{24}SiLa_{24}$ and phase separated sample S_s-Al_8SiLa_6 with a single pic {alpha-cristobalite - SiO_2}, b) Partially crystallized samples C-Al_5Sila_{10} {alpha-cristobalite - SiO_2} and C-$Al_{30}SiLa_{10}$ {Mullite orthorhombic- $Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82}$}, c) Partially crystallized samples C-Al_7SiLa_{23} {Sorosilicate - $La_2Si_2O_7$} and C-$Al_{18}SiLa_{30}$ {lanthanum aluminum silicon oxide - $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$} and d) Partially crystallized sample C-Al_5SiLa_{20} {Sorosilicate - $La_2Si_2O_7$} and {alpha-cristobalite - SiO_2}.

Fig. 1b, c and d show five representative diffractogram of partially crystallized samples, noted **C** in the Table 1 (microstructure column). Fig. 2 shows three types of sample microstructure: phase separation in **S_s**-Al_8SiLa_6, crystallization in **C**-Al_7SiLa_{23} and homogeneous glass in the case of **H**-$Al_{24}SiLa_{24}$. Indeed, homogeneous glasses present no electronic contrast variation by ESEM analysis in BSE mode (Fig. 2a). **S_s**-Al_8SiLa_6 sample is opaque and shows some dark areas in a bright matrix (Fig. 2b) which demonstrates a phase separation at micrometer scale. According to EDX analysis, the phase separation in **S_s**-Al_8SiLa_6 is characterized by a bright phase (silicon poor phase) and a dark phase (silicon rich phase). The partially crystallized sample **C**-Al_7SiLa_{23} (Fig. 2c and d) shows two different crystal shape with a bright contrast in a probably amorphous matrix according to the X-ray diagram baseline (Fig. 1c). From EDX analysis, these crystals have relatively identical compositions with a Si/La atomic ratio close to 1 and a very low amount of aluminum. The diffractogram presented on Fig. 1**c** confirms the presence of a lanthanum silicate phase {$La_2Si_2O_7$} (ICSD monoclinic phase named sorosilicate; 01-082-07 33). Fig. 1 shows also the presence of other crystalline phases in this system identified as alpha-cristobalite {SiO_2} in **C**-Al_5SiLa_{10} sample, lanthanum aluminum silicon oxide {$La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$} in **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$ sample and orthorhombic mullite {$Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82}$} in **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$. A very low amount of cristobalite phase could explain the presence of the unique peak in the **S_s**-Al_8SiLa_6 phase separated sample diffractogram (Fig. 1a) and is present in weak amount in the sample **C**-Al_5SiLa_{20} containing the sorosilicate phase.

All transparent glasses were studied by TEM to verify the homogeneity at nanometer scale. Fig. 3 presents micrographs of **H**-$Al_{24}SiLa_{24}$, **H**-$Al_{22}SiLa_{23}$, **H**-$Al_{20}SiLa_{20}$ and **H**-$Al_{25}SiLa_{15}$ glasses acquired in bright field. As observed by ESEM, samples exhibit no specific contrast so we conclude on the homogeneity of the glass structure at this scale. All optically transparent samples in Table 1 presented such homogeneity.

At lower Al_2O_3 or La_2O_3 content, two kinds of microstructure of phase separation are observed. **S_{ng}**-Al_4SiLa_{15} and **S_{ng}**-$Al_{10}SiLa_{15}$ (Fig. 4b, c) show clearly a glass-glass nucleation/growth decomposition with droplets size ranging from 5 to 10 nm, whereas **S_s**-Al_8SiLa_6 and **S_s**-$Al_{15}SiLa_{10}$ (Fig. 4a and e) present a spinodal decomposition. The crystallized sample **C**-Al_7SiLa_{23} show also phase separated domains by spinodal decomposition (Fig. 4d).

These analyses allowed completing the pseudo-ternary composition diagram (Fig. 5) for LaAS system indicating the crystallized and phase separated samples and the region lead to homogeneous glasses in this synthesis conditions. We have gathered data of the literature (in blue) and our data (in black) to give the best description of the system. On the binary La_2O_3-SiO_2 system a domain of phase separation has been established by Toropov at low La_2O_3 content (between 2.3 and 23 mol%) [8]. This region extends in the ternary diagram with alumina addition to silicon and lanthanum oxide, up to disappear at sufficiently high alumina content (≥15 mol%) in favor of homogeneous glasses. A large area for homogeneous glasses has been defined by S. Iftekhar [23] and confirmed by our own experiments. This region is surrounding by partially crystallized samples.

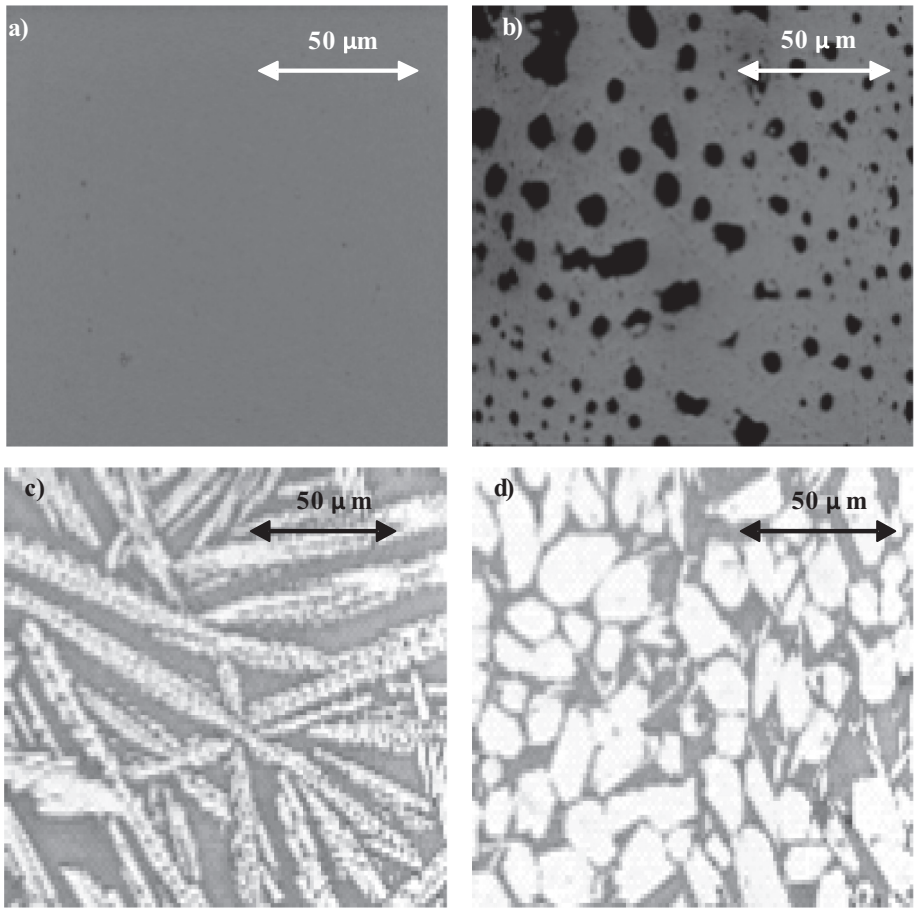


Fig. 2. ESEM micrographs in BSE mode: a) homogeneous glass H-$Al_{24}SiLa_{24}$, b) phase separated sample S_s-Al_8SiLa_6, c) and d) partially crystallized sample C-Al_7SiLa_{23} with $La_2Si_2O_7$ crystals.

3.2. ^{29}Si MAS NMR

^{29}Si MAS NMR spectra for some representative samples are presented in Fig. 6 (**a** t **d**). Homogeneous glasses (Fig. 6a) show a Broad (FWHM ≈ 15 ppm) and symmetric signal extended between −75 and −105 ppm and barycenter line is shifted towards the higher frequencies when the lanthanum oxide content increases: from −90.7 ppm (glass **H**-$Al_{25}SiLa_{15}$) to −83.5 ppm (glass **H**-$Al_{24}SiLa_{24}$). Our results are in great agreement with previous data [18] In the case of phase separated samples, more asymmetric line shape and Broad spectra (FWHM ranging from 30 to 50 ppm) are observed (Fig. 6b). We also noticed differences in function of the type of decomposition. The resonance is more asymmetric (in particular for $\mathbf{S_s}$-Al_8SiLa_6 spectrum) and shifted towards the lower frequencies for samples with spinodal decomposition compared to the samples with nucleation/growth ($\mathbf{S_{ng}}$-$Al_{10}SiLa_{15}$, $\mathbf{S_{ng}}$-Al_4SiLa_{15}). The barycenter position is located at around −110 ppm ($\mathbf{S_s}$-Al_8SiLa_6) and −90 ppm ($\mathbf{S_{ng}}$-$Al_{10}SiLa_{15}$).

Fig. 6c and 6d show ^{29}Si MAS NMR spectra for partially crystallized samples. The spectra of **C**-Al_5SiLa_{20} and **C**-Al_7SiLa_{23} are marked by a broad resonance with a sharp component towards −85 ppm. The lines shape can be respectively associated with the amorphous and the crystalline part of the materials in agreement with the XRD diffractograms (Fig. 1c and d); the line at-85 ppm could probably be assigned to ^{29}Si nuclei in sorosilicate phase. In the same way, **C**-Al_5SiLa_{10} spectrum exhibits a large resonance with a sharp component towards −110 ppm signature of cristobalite (Fig. 1b). However, in the case of **C**-Al_5SiLa_{20} the cristobalite phase highlighted by XRD, in rather low amount (Fig. 1d) cannot be clearly evidenced from the ^{29}Si MAS NMR spectrum attesting its low among. The **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$ spectrum shows a very slight asymmetric line shape and a width similar to the homogeneous glasses spectra. The **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$ sample spectrum presents a rather sharp and complex signal centered at around −80 ppm which could be partially assigned to the mullite crystalline phase and a very low and large signal assigned to the amorphous silica towards −110 ppm.

3.3. ^{27}Al MAS NMR

Samples were analyzed by ^{27}Al solid state MAS NMR (Figs. 7 and 8). The spectra for homogeneous glasses show a wide signal in the region starting from 0 to 70 ppm, with an asymmetrical line shape characteristic of distribution in disordered environments (Fig. 7a). The signal resonance is similar for all homogeneous glasses with a slight shift towards the higher frequencies when the lanthanum content increases. Fig. 7b shows ^{27}Al MAS NMR spectra of homogeneous **H**-$Al_{20}SiLa_{20}$ glass and phase separated samples. The signal is shifted towards the lower frequencies for phase separated samples, independently of the La_2O_3 content, with an intermediate chemical shift range for spinodal decomposition samples. ^{27}Al MQMAS spectra have been acquired for each sample. As shown on Fig. 7c, these spectra allow a clear distinction of different aluminum species (AlO_4 and AlO_5 in this case). It is then possible to simulate these 2D spectra using the DM-fit software. The use of the Czsimple [26] model implemented in this software, perfectly adapted to the case of disordered materials, allows extracting the isotropic chemical shift and its distribution as well as the mean quadrupolar coupling constant of AlO_4 and AlO_5. The obtained parameters are then used to simulate the quantitative 1D MAS NMR spectra and quantify the AlO_4 and AlO_5 species. Fig. 7d shows spectrum deconvolution for the homogeneous **H**-$Al_{22}SiLa_{23}$ glass, with three lines

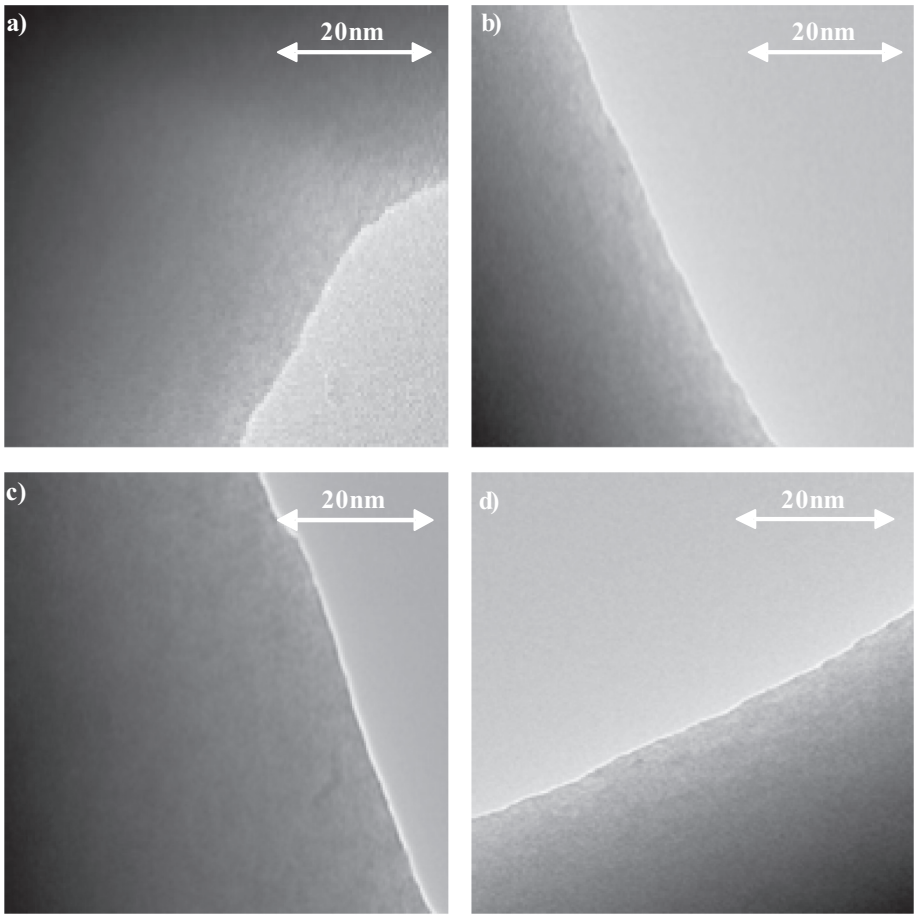


Fig. 3. TEM images in bright field of homogeneous glasses a) H-$Al_{24}SiLa_{24}$. b) H-$Al_{22}SiLa_{23}$, c) H-$Al_{20}SiLa_{20}$ and d) H-$Al_{25}SiLa_{15}$.

corresponding to the AlO_4, AlO_5 and AlO_6 environments. The NMR parameters extracted from the simulation are given in the Table 2.

In all cases, a large part of the intensity (90 to 98%) is assigned to the tetrahedral environment with a residual part for aluminum in five and six-fold coordinated with oxygen. Interestingly, the quadrupolar coupling constant values of $\mathbf{S_{ng}}$-Al_4SiLa_{15} and $\mathbf{S_{ng}}$-$Al_{10}SiLa_{15}$ samples (nucleation/growth decomposition) are notably lower and highly coordinated aluminum is quasi absent (Table 2). This mean quadripolar coupling constant is higher for samples with spinodal decomposition **Ss**-Al_8SiLa_6 and **Ss**-$Al_{15}SiLa_{10}$.

Fig. 8a presents spectra for partially crystallized samples. The resonance signal is relatively similar for **C**-Al_5SiLa_{10} and **C**-Al_7SiLa_{23}, with a very low intensity for the $Al0_5$ and AlO_6 species. The signal is enlarged for **C**-Al_5SiLa_{20}. Considering these three spectra, no sharp signal appears clearly. However, the signal for **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$ Fig. 8b sample is broad with a strong intensity in the range assigned to AlO_5 environments (20–50 ppm), and presents a sharp and intense component towards 0 ppm that can be attributed to aluminum in six fold coordination. The MQMAS spectra have been acquired for these crystalline samples but only the **C**-Al_7SiLa_{23} spectrum was deconvoluated (Table 2). As shown on Fig. 8, these MQMAS spectra allow a clear distinction of different aluminum species (AlO_4 and AlO_5) in **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$ and **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$ and AlO_6 specie despite its low intensity in the case of **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$. Considering the tightening of the outlines, a crystalline phase with tetracoordinated aluminum is certainly present in addition to an amorphous component in **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$ sample, but this contribution is not completely resolved by MQMAS. The signal in the case of **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$ sample is strongly shifted towards the higher frequencies and presents a sharp component towards 80 ppm that can be attributed to a crystalline phase with AlO_4 environments.

4. Discussion

The LaAS system diagram (Fig. 5) shows a rather large area of homogeneous glasses that can be synthesized by melt/quenching method at 1600 °C. The center of this region corresponds approximately to the **H**-$Al_{20}SiLa_{20}$ composition as determined by Shelby et al. [1]. Homogeneous glasses can incorporate up to 24 mol% of La_2O_3 according to this study, and up to 28 mol% for lower SiO_2 content according to S. Iftekhar [23].This region is stretched along the Al_2O_3 direction between 12 and 30 mol%, and along SiO_2 direction between 45 and 80 mol%. At lower alumina contents, the samples appear phase separated, in the prolongation of the binary La_2O_3-SiO_2 phase separation domain. Therefore, aluminum has a favorable contribution to lead to amorphous homogeneous network in presence of lanthanum as the only network modifier cation. The La/Al atomic ratio varies between 0.6 and 1 for the homogeneous glasses. These values are sufficient in the point of view of available charges to charge balance all four coordinated aluminum. Aluminum is effectively substituted in a large part (around 90%) to silicon in tetrahedral environment with oxygen, according to the ^{27}Al MAS NMR study (Fig. 7). In agreement with the literature [17,28], the aluminum quadrupolar coupling constant is then characterized by a high value (around 8 MHz, Table 2) in presence of cations with a high field strength such as La^{3+}. However, aluminum environments (Table 2) are clearly distinct for homogeneous and phase separated glasses. In the case of the homogeneous glasses, highly coordinated environments AlO_5 and AlO_6 (around 10% of aluminum) can be observed, in contrary to phase separated networks where > 97% of aluminum species are tetrahedrally coordinated, independently of the La/Al ratio (between 0.7 and 3.8). Taking into account its large excess compared to aluminum, lanthanum can play here the role of charge

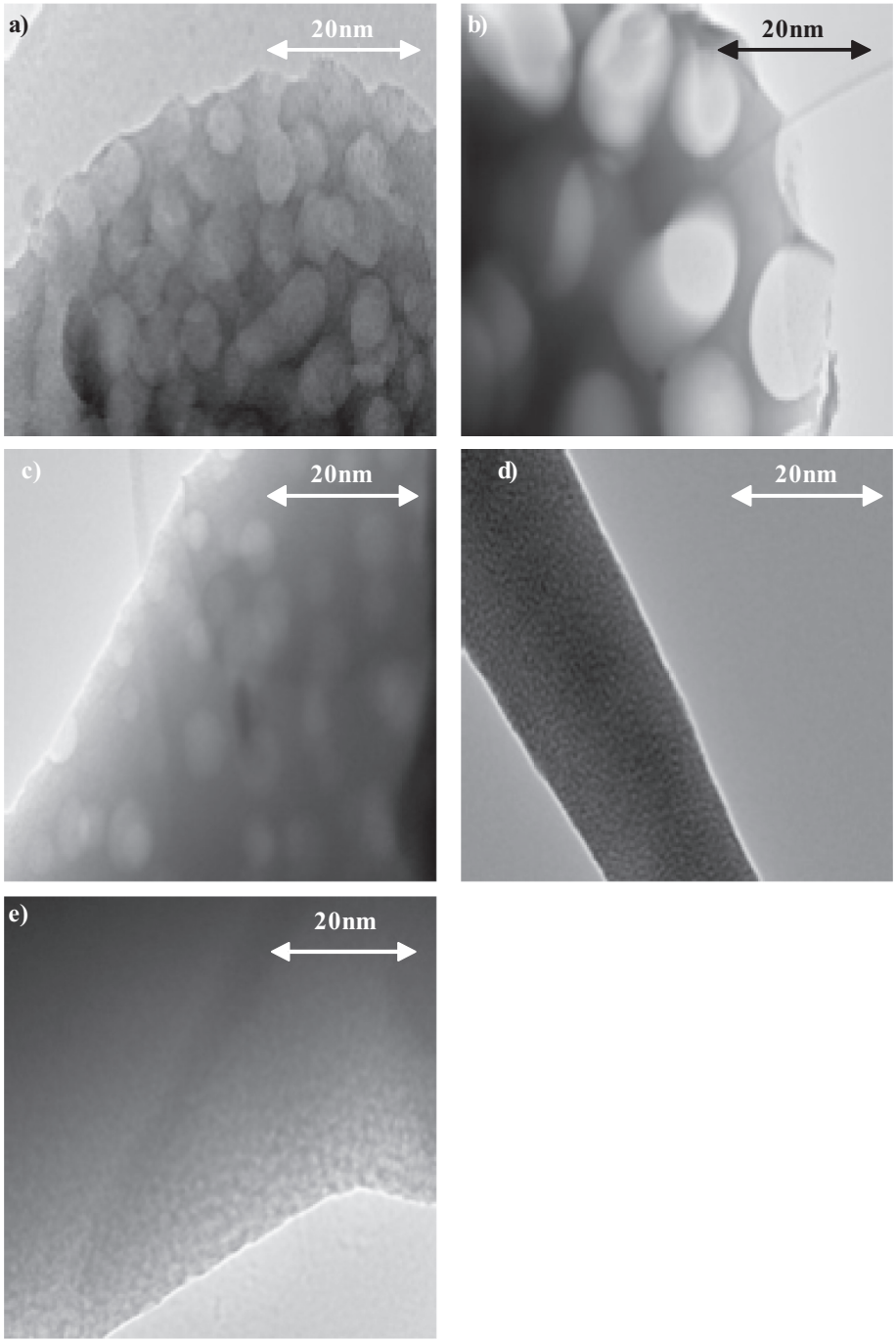


Fig. 4. TEM images in bright field of phase separated samples a) S_s-Al_8SiLa_6, b) S_{ng}-Al_4SiLa_{15}, c) S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$, d) C-Al_7SiLa_{23} and e) S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$.

balance for aluminum and the role of network modifier, involving non-bridging oxygen (NBO) in the aluminosilicate network in agreement with many works [14,15,18,29]. According to the ^{29}Si MAS NMR study (Fig. 6), homogeneous glasses are characterized by a shift of the resonance towards the low fields when the lanthanum content increases that can be explained by an increase of NBO part in silicon vicinity. In the same way, ^{27}Al resonance (Fig. 7a) is shifted towards the low fields (isotropic chemical shift between 66 and 70 ppm) when the lanthanum amount increases, that can be explained by an increase (in absolute value) of the partial negative formal charge of oxygen. The rise of the NBO part in the aluminum vicinity is then expected, but the formation of Al-O-Al chemical bonds is also possible [19,30]. Previous works, in particular from ^{17}O NMR, have mentioned a greater network disorder possibly including Al-O-Al linkages in lanthanum or yttrium aluminosilicate glasses [15]. Then a large distribution of environments is observed for homogeneous glasses with the contribution of aluminum and lanthanum in different structural configurations, a large substitution of aluminum tetrahedrally coordinated in the silicon network, the significant presence of aluminum pentahedrally coordinated (between 7 and 10%) and the presence of NBO atoms correlated to the lanthanum oxide content.

Quite the opposite, the isotropic chemical shift for AlO_4 is lower for the phase separated samples (between 54 and 64 ppm) and their ^{29}Si MAS NMR spectra are much larger than ^{29}Si MAS NMR spectra of homogeneous glasses. Then, a larger distribution is observed here for ^{29}Si environments, whereas probably the aluminum network is more polymerized, in comparison with homogeneous glasses. These results suggest a noticeable change of the NBO distribution in the

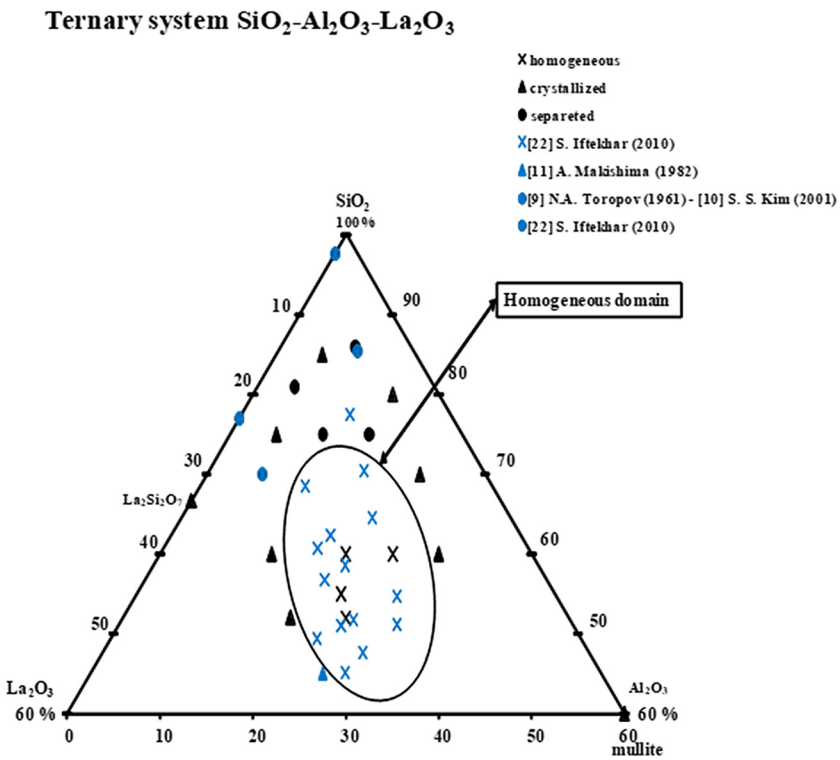


Fig. 5. Ternary composition diagram of LaAS system {SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3} for homogeneous glasses, partially crystallized and phase separated samples. In blue: points for previous studies of the literature, in black: compositions studied in the present work. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

aluminosilicate network for homogeneous and phase separated samples.

Thanks to a large range of minerals, Engelhard and coworkers have defined the chemical shifts domains for silicon tetrahedra Q^n(mAl) [24] (where m is the number of aluminum bonded to silicon through bridging oxygen and n is the number of bridging oxygen bonded to silicon) well verified in vitreous systems [22]. Taking into account the overlapping chemical shifts domains between the Q^n(mAl) species and the large distribution of environments in a glassy network, the ^{29}Si signal assignment is difficult. Usually ^{29}Si MAS NMR spectra give only indication on the more representative species (center of gravity of the peaks) and qualitative data concerning the more or less polymerized environments taking into account the line widths. However, an indicative signal assignment is often proposed by authors, based on a spectrum calculation and a components assignment according to the Engelhard chemical shifts domains for Q^n(mAl) species.

Here, the deconvolution of ^{29}Si MAS NMR spectra in the LaAS system has been optimized introducing some Gaussian components for Q^n(mAl) species (Fig. 9). Homogeneous glasses are qualitatively fitted according to 3 lines, compared to 4 or 5 lines for the broader spectra of phase separated samples. The components number is defined by the minimum line number of similar FWHM fixed to 11 ± 0.5 ppm for all components. No direct method could unambiguously provide the widths of these Gaussian lines, which stem from local disorder (bond lengths and bond angles). But line widths of this order of magnitude have been determined in previous study on aluminosilicate glasses by spectral editing of Q^n(mAl) by MQ-filtered INADEQUATE experiments with a great accuracy for Q^4(2, 3, 4 Al) units [22]. The assignment has been carried on, at one hand according to Engelhard data and controlling the fit quality (mathematical convergence), and at the other hand, controlling the chemical composition data thanks to deviation terms for aluminum and NBO between chemical data and fit data.

In this way, a qualitative signal assignment is proposed, based on a charge balance calculation and a simplified structure description. Taking into count the both roles of Lanthanum as modifier and charge balance cation, ^{27}Al MAS NMR spectra deconvolution allows deducing the residual charge number given by La^{3+} cations and able to introduce NBOs in the silicon or aluminum neighborhoods. This value is calculated from Eq. 1 and reported in Table 3.

$$NBO_1 = 6L - A.\,[2I(AlO_4) + 4I(AlO_5)] \tag{1}$$

Where NBO_1 is the number of NBO deduced from ^{27}Al MAS NMR spectra calculation, with $I(AlO_x)$ for x = 4, 5 the intensities (in %) of aluminum respective environments according to Table 2 (the AlO_6 part is neglected), and where **L** and **A** are respectively the La_2O_3 and Al_2O_3 contents (in mol.%) according to Table 1. Eq. 1 introduces aluminum tetrahedrally or pentahedrally coordinated as network former cations. Then AlO_4 and AlO_5 species need respectively one and two elementary charges as charge balance from lanthanum.

Then we deduce the rate (in %) of NBO, noted P_{NBO} thanks to the **Eq. 2** and reported in the Table 3:

$$P_{NBO} = \frac{NBO_1 * 100}{[2S + 3(A + L)]} \tag{2}$$

Where **S** is the SiO_2 content (in mol.%) in the sample according to Table 1.

The P_{NBO} values vary between 16 and 38% for the homogeneous glasses, depending of lanthanum and aluminum contents. According to the Tables 2 and 3, the part of AlO_5 environment is slightly reduced for the lowest NBO contents.

To control the chemical composition data, the two quantities ΔN_{NBO} (Eq. 3) and ΔN_{Al} (Eq. 4) are introduced. The ΔN_{NBO} value is deduced from NBO_2 (Eq. 5) and NBO_1 (Eq. 1) calculations.

$$\Delta N_{NBO} = \frac{(NBO_2 - NBO_1)}{NBO_2} * 100 \tag{3}$$

$$\Delta N_{Al} = \left\{ \left[\sum_{i=1}^{4} \sum_{j=0}^{i} (j/4).\, I(Q^i(jAl)) \right] . \frac{S}{100} - 2A \right\} . \frac{100}{2A} \tag{4}$$

$$NBO_2 = \left[\sum_{j=0}^{4} \sum_{i=1}^{4} (4 - i).\, I(Q^i(jAl)) \right] . S/100 \tag{5}$$

These two delta terms are relative deviations (in %) for the calculation of aluminum rate (ΔN_{Al}) and NBO rate (ΔN_{NBO}) via two different

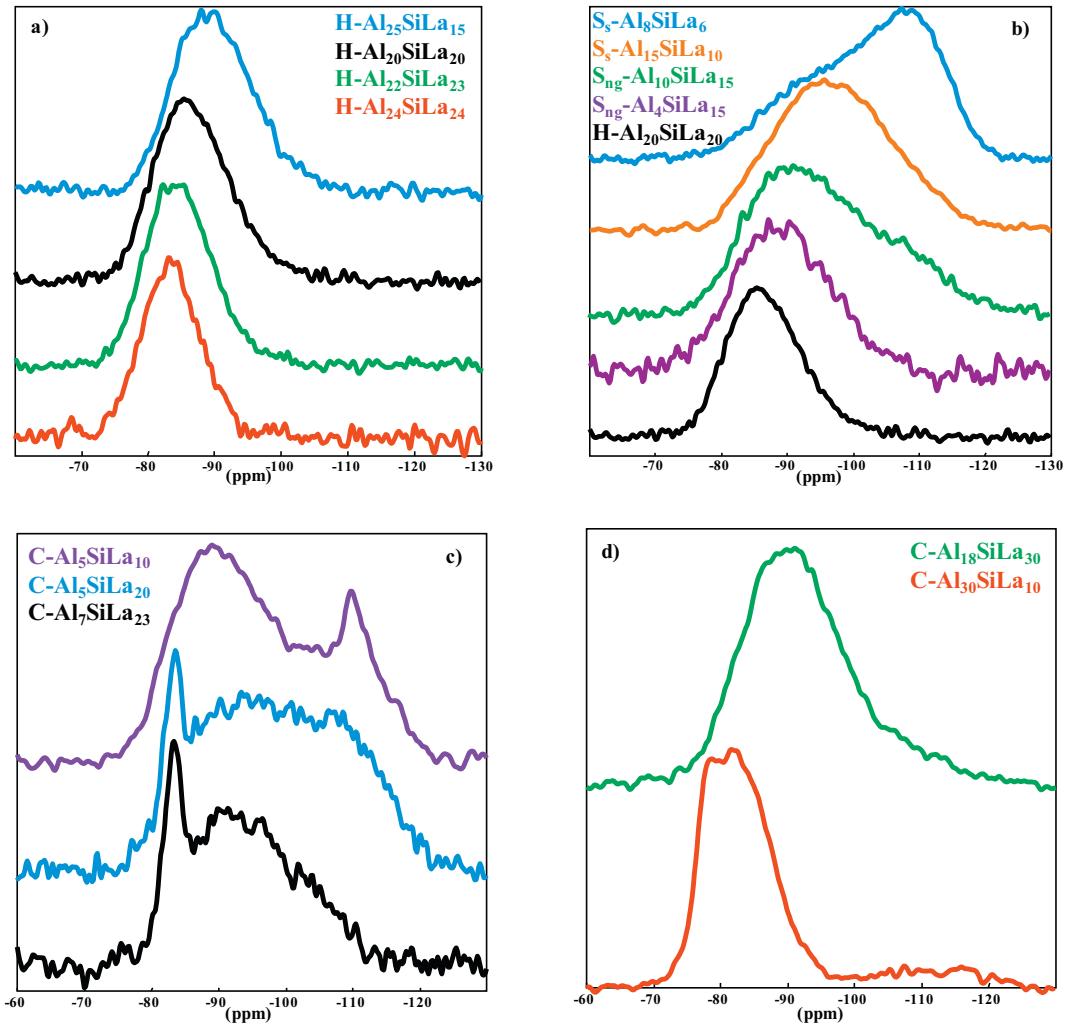


Fig. 6. ^{29}Si MAS NMR spectra at 300 MHz a) homogeneous glasses, b) phase separated samples, c) and d) partially crystallized samples.

ways that should converge when NMR interpretation spectra is convenient. The ΔN_{Al} term (in %) (Eq. 4) compares the aluminum ratio in the glass, indirectly deduced from the silicon spectrum calculation thanks to Q^n(mAl) components and their intensity I(Q^n(mAl)) (in %), with the direct known values 'A' for aluminum amount according to the Table 1. The aluminum amount is then deduced from silicate species considering that each aluminum can be surrounded by four silicon (1/4 factor in Eq. 4) supposing no Al-NBO link and negligible Al-O-Al bonds, according to Lowenstein low of aluminum avoidance in a first approach (Step 1) [31–33]. The ΔN_{NBO} (Eq. 3) compares the NBO amount estimation respectively from ^{29}Si (Eq. 5) and ^{27}Al (Eq. 1) MAS NMR spectra calculations. The best interpretation of silicon spectra is then defined by the lowest values for these two terms ΔN_{Al} and ΔN_{NBO}. The retained values are indicated Table 3 **(step 1) and 4**. These hypotheses are suitable for phase separated samples according to the chemical shifts values of AlO_4 units for ^{27}Al NMR results. According to the Table 3 (**step 1**), the ΔN_{Al} and ΔN_{NBO} values calculated thanks to Eqs.3, 4 and 5 for phase separated samples are < 16%, which represents a satisfying result for this simplified approach.

In homogeneous glasses, the high isotropic chemical shift values observed for the AlO_4 signal according to ^{27}Al MAS NMR results show the likely presence of NBO in the aluminum vicinity. For these glasses, the ratio NBO/(Al + Si) is close to one. Considering as simplified approach a homogeneous distribution of NBO in silicon and aluminum network, Eqs. 3 and 4 are modified taking into account the presence of ξ NBO per AlO_4 specie and introducing the value ξ as the NBO number per AlO_4 specie. Eq. 6 replaces Eq. 4 with a factor 1/3 (application ξ = 1 in homogeneous glasses) instead of the value 1/4. In the same way, Eq. 7 replaces Eq. 5, with the addition of a second term taking into account the NBO fraction linked to aluminum.

$$\Delta N_{Al} = \left\{ \left[\sum_{i=1}^{4} \sum_{j=0}^{i} \left(j/(4-\xi).\, I(Q^i(jAl)) \right] . \frac{S}{100} - 2A \right\} . \frac{100}{2A} \tag{6}$$

$$NBO_2 = \left[\sum_{j=0}^{4} \sum_{i=1}^{4} (4-i).\, I(Q^i(jAl)) + \xi \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=0}^{i} (j/(4-\xi) \right) . \; I(Q^i(jAl)) \Bigg] . S/100 \tag{7}$$

Considering the homogeneous glasses, new eqs. 6 and 7 allow obtaining relative deviations ΔN_{Al} and ΔN_{NBO} (Table 3, **step 1** and Table 4) < 18%, compared to very large values if ξ = 0 from Eqs. 4 and 5. Finally in a second step, a better description of the structure is attained considering the presence of Al-O-Al chemical bonds as experimentally observed by NMR, and predicted by molecular dynamics simulations by A. Jaworski et al. [19]. According to this study, the Al-O-Al content depends on the polymerization degree in glasses and follow a statistical distribution. The Al-O-Al content is up to 25% for glasses with a Al/Si ratio close to 1. According to the polymerization degree of our glasses and the Al/Si atomic ratio close to 1, an Al-O-Al rate between 18

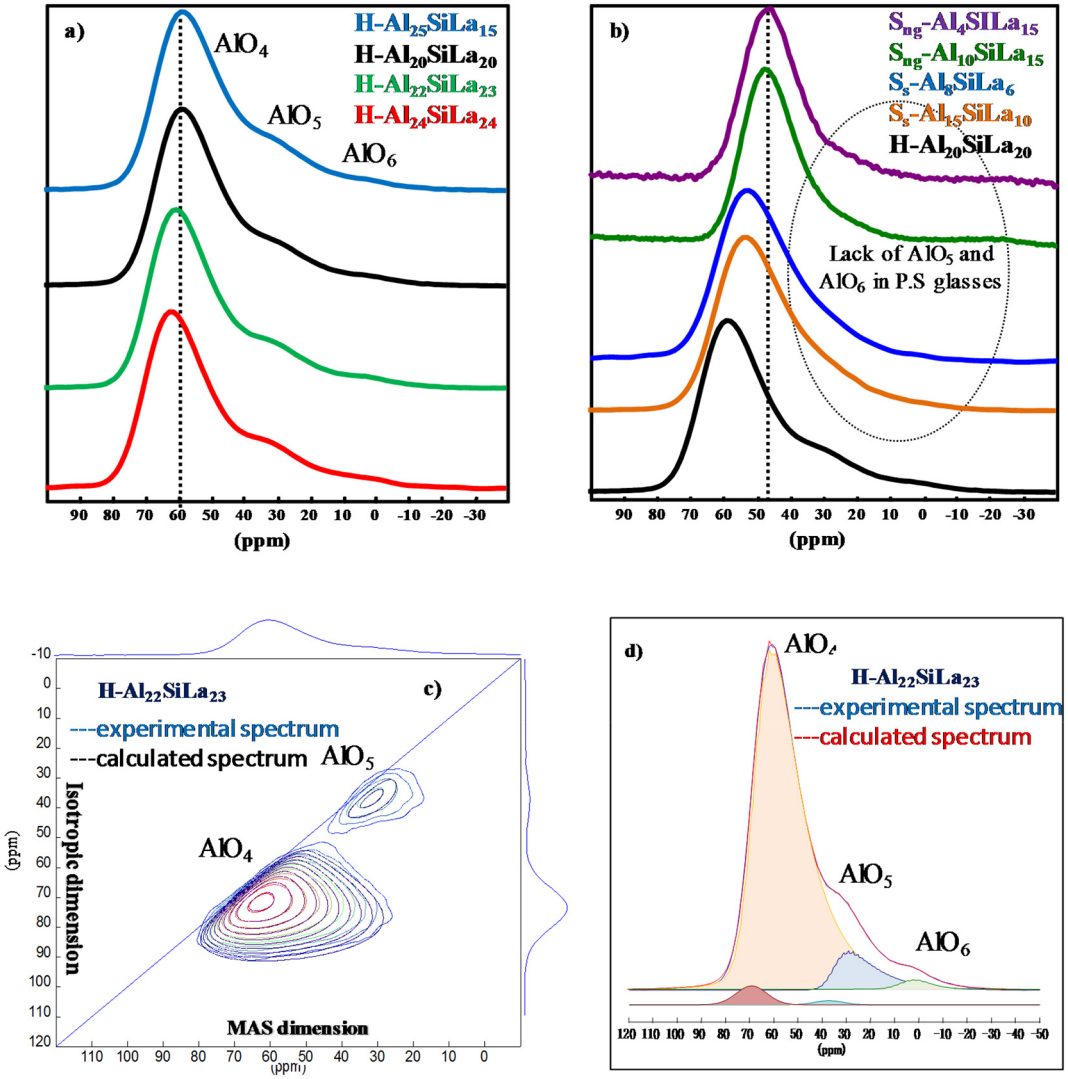


Fig. 7. ^{27}Al MAS NMR spectra at 750 MHz, a) of homogeneous LaAS glasses, b) phase separated LaAS samples compared to the signal for the homogeneous H-$Al_{20}SiLa_{20}$ glass sample, c) MQMAS NMR spectrum of homogeneous glass H-$Al_{22}SiLa_{23}$, d) H-$Al_{22}SiLa_{23}$ spectrum fitted with DM-fit software and Czsimple model line.

and 25% is considered for our homogeneous glasses.

To take into account these linkages in our approach, the factor $1/(4-\xi) = 1/3$ in Eq. 6 and Eq. 7 is replaced by the expression $(1 - x)/3 + x/2$, where x is the Al-O-Al rate. The relative deviations ΔN_{Al} and ΔN_{NBO} (Table 3, step 2) have been calculated. These values are slightly corrected (< 10%) compared to the values obtained from the first step for the homogeneous glasses, excepted for the sample H-$Al_{25}SiLa_{15}$ considering x value accuracy. Al-O-Al bonds have not been considered for phase separated samples taking into account ^{27}Al chemical shift results for AlO_4 units.

According to this approach, the retained Q^n(mAl) silicate species from the second step of calculations for homogeneous glasses and first step for separated glasses, are presented Table 4. Homogeneous glasses with compositions close to $60SiO_2$-$25Al_2O_3$-$15La_2O_3$ are mainly composed of Q^4(4Al) (for 37%) and Q^3(3Al) (for 58%). Whereas for higher NBO content, the homogeneous glass $55SiO_2$-$22Al_2O_3$-$23La_2O_3$ presents for example the major species Q^3(2Al) (for 73%) and Q^4(3Al) for 24% (Fig. 9). Q^3(2-3Al) are then the major species for homogeneous glasses, in agreement with both, the high level of NBO (NBO/(Al + Si) close to one) and the Al/Si ratio close to one. Contrary to phase separated glasses, the species without Si/Al connection via oxygen bonding are not represented.

This study does not claim to give a rigorous interpretation of silicon NMR spectra. It is built on numerous hypotheses, the major being the line number that is impossible to determine without direct NMR experiment using spectral editing of Q^n(mAl). The point of view here is to introduce the minimum lines and to propose a very simplified structure description based on basic hypotheses in particular concerning NBO location, with hypothesis of a homogeneous distribution in silicon and aluminum network. A possible presence of free oxygen ions, or oxygen triclusters, and La – O clustering have also been neglected, in agreement with previous ^{17}O NMR results [15]. The main contribution of this calculation is the control of the chemical composition towards the Q^n(mAl) environments that have been deduced, offering a very simplified structure description compared to the complex reality of the glass structure with a large environments distribution, even in this pseudo-ternary glassy system.

To complete this approach, this calculation method has been confronted to ^{29}Si NMR spectrum assignment of a rare earth aluminosilicate glass (fully ^{29}Si enriched) studied in our previous paper using spectral editing of Q^n(mAl) units in ^{29}Si solid-state NMR from 2 to 5-quantum filtered INADEQUATE [22]. This NMR experiment allows separating molecular motifs without hypotheses about chemical shift. For the glass of composition (mol.%) 60.5 SiO_2–24.5 Al_2O_3–5 CaO – 5

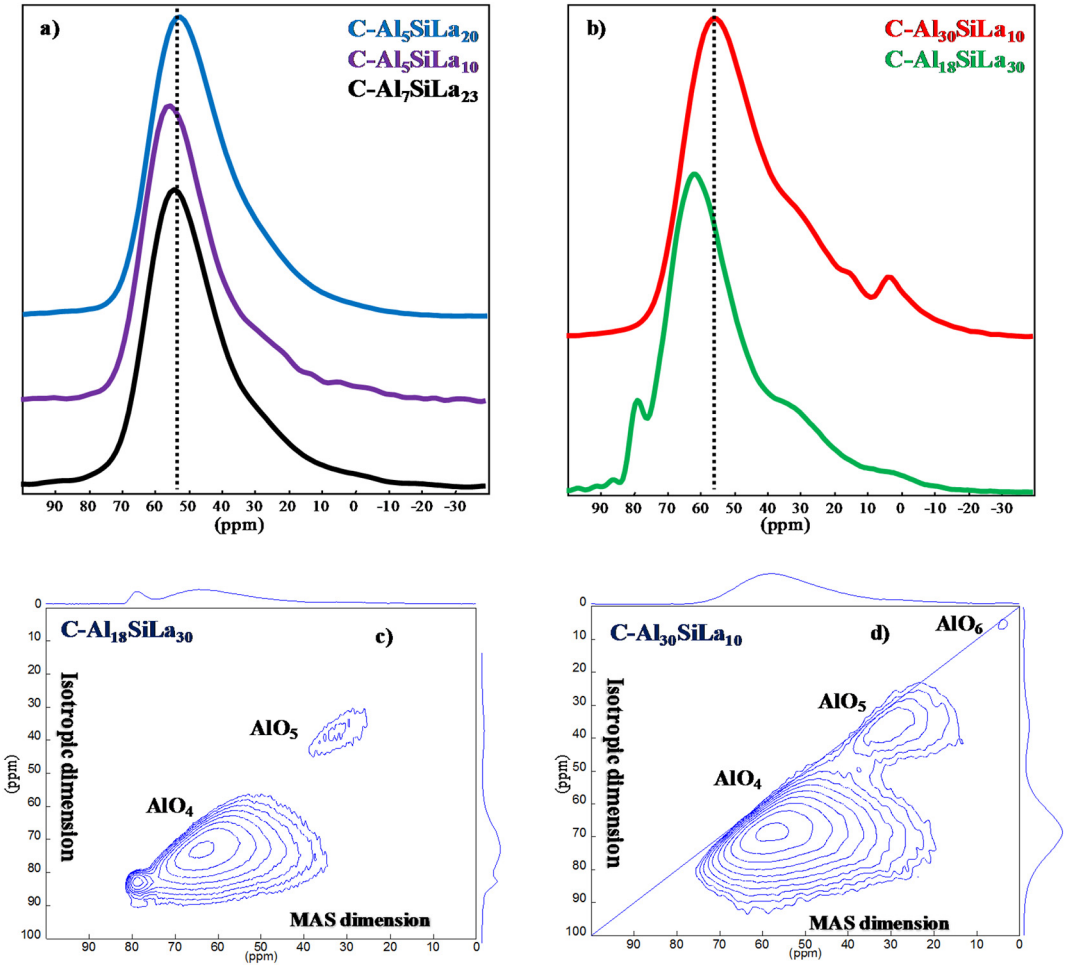


Fig. 8. ^{27}Al MAS NMR spectra at 750 MHz of, a) and b) some crystallized LaAS samples, c) MQMAS NMR spectrum of the partially crystallized sample C-$Al_{18}SiLa_{30}$ and d) MQMAS NMR spectrum of the partially crystallized sample C-$Al_{30}SiLa_{10}$.

Table 2
Intensity I (%), isotropic chemical shift δ_{iso} (ppm), quadrupolar coupling constant C_Q (MHz), and distribution of the chemical shift ΔCS (ppm) deduced from calculated ^{27}Al MAS and MQMAS NMR Spectra with ± 0.1 ppm.

Sample	AlO_4				AlO_5				AlO_6			
	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)	I(%)	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (ppm)
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	92	66.6	8.5	12	7	33.5	7	9	1	6.6	4.7	12
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	92	66.2	8.1	11	7	33.3	7.4	11	1	6.9	5.4	12
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	90	68.4	8.3	11	9	36.0	8.4	9	1	5.8	5.1	11
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	89	69.7	8.2	12	10	37.8	8.6	9	1	7.6	4.9	12
S_s-Al_8SiLa_6	98	60.8	8.2	14	2	29.7	3.5	14				
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	100	63.5	9.8	13.6	0				0			
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	97	54.2	7.4	12	3	25.3	7.2	5				
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	99	54.5	7.5	12	1	24.1	4.5	8				
C-Al_7SiLa_{23}	97	62.2	8	13	2	32.3	6.4	5	0.4	18.3	4.9	6

La_2O_3–5 Y_2O_3 called $Ca_5La_5Y_5$, the Q^n(mAl) environments deduced of the spectral editing have been presented in the Table 4.

These data have been submitted to eqs. 6 and 7 to calculate the relative deviations values (Table 3). Five species (FWHM 11 ± 0.5 ppm) were identified thanks to the spectral editing for this ^{29}Si NMR signal (FWHM 20.1 ppm). For this more complex glass compared to our LaAS series, the calcium, yttrium and lanthanum ions have been considered as modifier ions able to play a role of charge balance for aluminum. In the $Ca_5La_5Y_5$ glass, the content for AlO_4 environment is 91.5% with 7.0% and 1.5% respectively for AlO_5 and AlO_6 species. The isotropic chemical shift for AlO_4 is 64 ppm. The NBO_1/Si ratio is then rather low (0.29) compared to our homogeneous glass series (Table 4). Here, only 14% of the total NBO number is present in the silicon neighboring according to the spectral editing experiment, thanks to the Q^3(3Al) species (not edited motif) detected with an intensity of 4%. The other species Q^4(mAl) do not participate to the number of NBOs estimation. Considering that the rest of the NBOs is shared on aluminum species, a satisfying result is obtained for ΔN_{NBO} of 0.3% and ΔN_{Al} of 1.4%. But, according to the assumption that the NBOs distribution would be limited to the silicon environments, ΔN_{NBO} parameter attains −85% (ξ = 0, Eq.3 and Eq. 7) and ΔN_{Al}, less sensitive to the NBO distribution, attains 6% (ξ = 0, Eq.6). Then in this strong

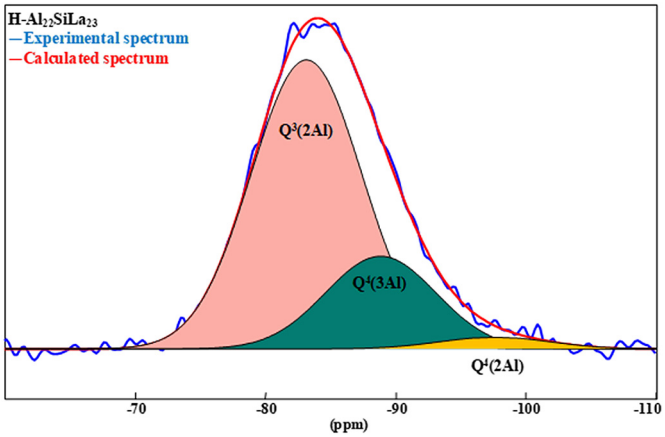


Fig. 9. ^{29}Si MAS NMR spectrum calculation for the homogeneous glass H-$Al_{22}SiLa_{23}$ thanks to DM-fit software and assignment according to the Tables 3 and 4.

polymerized network with many modifier cations (Ca^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}), the NBOs distribution could be very complex and accepted mostly by the aluminum units, in contrast to the assumption of homogeneous distribution implemented in our description for homogeneous LaAS series strongly depolymerized. In addition, this assumption is opposite to the prevailing understanding of NBO distribution between Al and Si in aluminosilicate vitreous network. The MQ-filtered INADEQUATE experiments are difficult to carry out in the homogeneous LaAS series considering the strong level of depolymerization of these glasses. However, this example highlights the difficulty to describe the NBO distribution and shows the sensitivity of the relative deviation terms ΔN_{Al} and ΔN_{NBO} able to inform about the more or less high gap between the Q^n(mAl) assignment and the conservation of the chemical composition. This example shows also that all Q^4(mAl) environments are represented according to spectral editing of $Ca_5La_5Y_5$ glass, highlighting the broad distribution of environments in this network taking into account the presence of different modifier cations of high field strength. Paradoxically, in our approach just three lines are introduced for the ^{29}Si MAS NMR signal deconvolution relative to homogeneous glasses. Even if the environments distribution can be reduced in presence of a unique modifier cation, this approach gives certainly a very simplified vision of the network. This confirms the need for additional spectral editing methods based on ^{29}Si—^{17}O or ^{29}Si—^{27}Al correlation experiments. However, the application in this example of the chemical composition control thanks to the relative deviation terms is satisfying.

At lower aluminum content, phase separation is observed. The network disorder evidenced in the homogeneous LaAS glasses thanks to a broad intermixing of the aluminum polyhedra and silicon tetrahedra should help to stabilize the liquid against phase separation, thanks to the increased configurational entropy [15].

In a phase separated sample (with an Al/Si atomic ratio < 0.4), the quantification shows a wider distribution with the four main species Q^3(1Al) {36%}, Q^4(2Al) {32%}, Q^4(4Al) {18%} and Q^4(0Al) {14%} for $\mathbf{S_s}$-$Al_{15}SiLa_{10}$ sample for example (Table 4). In phase separated samples, the distribution is more dispersed and the silicate species not connected to aluminum are more represented (Q^4(0Al), Q^3(0Al) and Q^2(0Al)), with intensity between 14 and 58% whereas these species are missing in all the homogeneous glasses. This is an interesting parameter to discuss the homogeneity degree according to the intermixing level between silicon tetrahedra and aluminum polyhedra.

Furthermore, the sample $\mathbf{S_S}$-Al_8SiLa_6 which also exhibits a phase separation by spinodal decomposition has a particularly high level of Q^4(mAl) units (78%) and especially of Q^4(0Al) species with an intensity of 36%, for an intensity of 12% of Q^4(4Al). Indeed, the samples with spinodal decomposition are characterized by a low NBO content ($P_{NBO} \leq 13\%$, Table 3). The species Q^3(0Al) and Q^4(1Al) via lanthanum proximity are likely to assure the connectivity between silicate (Q^4(0Al)) and aluminosilicate networks in this spinodal structure. In the same way, a similar distribution is observed in the second sample with spinodal decomposition ($\mathbf{S_s}$-$Al_{15}SiLa_{10}$). Q^4(0Al) species show an intensity of 14%, when Q^4(4Al) stands for 18%, and species Q^3(1Al) and Q^4(2Al) via lanthanum proximity are susceptible to assure the connectivity between the two networks. Moreover, the ^{27}Al signal (Fig. 7b) is particularly large for $\mathbf{S_s}$-Al_8SiLa_6 and $\mathbf{S_s}$-$Al_{15}SiLa_{10}$ samples compared to the phase separated samples by a nucleation and growth decomposition, indicating the strong aluminum distribution of environments in the spinodal microstructure type.

The samples characterized by a nucleation and growth decomposition ($P_{NBO} > 30\%$) exhibit a broader distribution of species between the more polymerized Q^4(mAl) and the less polymerized Q^2(mAl)

Table 3
Parameters for calculation adjustment of ^{29}Si MAS NMR spectra thanks to Q^n(mAl) species assignment. NBO_1 and NBO_2 are respectively the NBO numbers deduced from aluminum spectra calculation, and from silicon spectra calculation. P_{NBO} is the ratio of NBO in the glass (in %, Eq. 2); ΔN_{NBO} is the relative deviation (in %) between the two amounts NBO_1 and NBO_2 according to Eqs. 3 and 7. ΔN_{Al} is the relative deviation between the aluminum amount deduced from silicon spectra calculation and the known aluminum quantity in the glass according to Eq. 6. These values are calculated according to the first step ({x;ξ} = {0;0};{0;1} respectively for phase separated and homogeneous glasse), and the second step considering Al-O-Al linkages for homogeneous glasses exclusively {x ≠ 0;ξ = 1}. The retained values are in green color.

	NBO_1 (a.u.)	P_{NBO} (%)	NBO_2 (a.u.)		ΔN_{NBO} (%)		ΔN_{Al} (%)	
step / *sample*			1	2	1	2	1	2
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	39	16	38	35	-2	-10	-4	-6
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	79	33	90	82	14	4	-18	10
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	92	38	100	87	9	-6	2	5
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	93	38	99	88	6	-5	10	-9
$Ca_5La_5Y_5$	*17.4*	*8*	*17.5*		*0.3*		*1.4*	
S_s-Al_8SiLa_6	20	9	17		-16		3	
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	30	13	29		-3		7	
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	70	31	79		13		-3	
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	82	37	74		-9		14	

Table 4
Quantification of the different species Q^n(mAl) obtained by fitting the ^{29}Si MAS NMR spectra with DM-fit software according to the retained values in the Table 3. The Al/Si atomic ratio is deduced from Table 1. The NBO_1/Si ratio is deduced from Eq.1. Results of spectral editing for $Ca_5La_5Y_5$ glass according to reference [22].

	NBO_1/Si	Al/Si	Q^2(0Al)	Q^3(3Al)	Q^3(2Al)	Q^4(4Al)	Q^3(1Al)	Q^4(3Al)	Q^3(0Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
Sample			δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I* *(%)*	δ (ppm) *I(%)*
H-$Al_{24}SiLa_{24}$	1.8	0.9			−83 *86*	−87 *12*				−98 *2*		
H-$Al_{22}SiLa_{23}$	1.6	0.8			−83 *73*			−89 *24*		−98 *3*		
H-$Al_{20}SiLa_{20}$	1.3	0.7			−84 *63*					−91 *32*	−100 *5*	
H-$Al_{25}SiLa_{15}$	0.6	0.8		−87 *58*		−93 *37*					−102 *5*	
$Ca_5La_5Y_5$	0.3	0.8		−77 4		−85 35		−93 37		−99 16	−106 8	
S_{ng}-$Al_{10}SiLa_{15}$	0.9	0.3	−84 *18*		−89 *29*		−96 *26*				−104 *19*	−111 *8*
S_{ng}-Al_4SiLa_{15}	1.0	0.1	−79 *9*				−87 *45*		−94 *36*			−103 *10*
S_s-$Al_{15}SiLa_{10}$	0.4	0.4				−86 *18*	−94 *36*			−101 *32*		−110 *14*
S_s-Al_8SiLa_6	0.2	0.2				−86 *12*			−95 *22*		−103 *30*	−111 *36*

silicate species, with a particularly low value of m (0,1 and 2). Contrary to spinodal decomposition, the Q^4(4Al) species, signing a strong Al/Si intermixing level and polymerization degree are absent and the presence of Q^2(0Al) specie is remarkable, attesting the formation of lanthanum silicate arrangements.

In this study, several pseudo ternary compositions samples surrounding the homogeneous region (Fig. 5) have been characterized as partially crystallized. The MAS NMR spectra and XRD diagrams allow analyzing these crystalline phases. These samples (Fig. 6c, d) show a more or less large resonance signal for ^{29}Si MAS NMR spectra with sharp picks or shoulders, especially at low field, highlighting the presence of a crystalline phase in an amorphous matrix. Concerning the samples with a low ratio Al/Si (< 0.3), they present the largest resonance that probably indicates a mostly phase separated vitreous matrix, as observed by MET for **C**-Al_7SiLa_{23} (Fig. 4d). **C**-Al_7SiLa_{23} and **C**-Al_5SiLa_{20} samples show a sharp peak towards −85 ppm that supports the XRD diagram with the identification of the crystalline $La_2Si_2O_7$ phase, where silicate species are assigned to the presence of Q^1 units (Fig. 10a). Otherwise the ^{27}Al MAS NMR spectra of these two samples are very close to the resonance signal for a phase separated sample with a low AlO_5 contribution (Fig. 8a), the crystallized phase being here independent of aluminum and the Al/Si atomic ratio being very low (equal or < 0.2). The same phenomenon is noticed for the sample **C**-Al_5SiLa_{10} where cristobalite is observed, in agreement with a pick towards −110 ppm in the ^{29}Si MAS NMR spectrum (Fig. 6c) without consequence on the aluminum resonance (Fig. 8a). For highest values of the Al/Si atomic ratio (equal or higher than 0.7), the identified crystalline phases are the mullite $Al_{2.35}Si_{0.64}O_{4.82}$ and the phase $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$, the both containing aluminum as major component. The ^{27}Al resonance signals are then strongly modified compared to the homogeneous glasses. Concerning **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$, the crystallized mullite phase is characterized by AlO_6 and AlO_4 contributions in agreement with mullite structure, with a stronger intensity of AlO_6 species compared to homogeneous glass (Fig. 8b) and an secondary AlO_4 contribution suggested by MQMAS experiment (noted AlO_4, Fig. 8d) in addition to the amorphous resonance signals. The AlO_5 contribution is more intense in comparison with partially crystallized samples for low Al/Si ratio. Except these specificities, the resonance is rather similar to the resonance for homogeneous glasses. The ^{29}Si resonance (Fig. 6d) shows several shoulders that are in agreement with previous results for mullite structure [34]. The shoulders in the range −80 to −90 ppm are assigned to the different environments Q^4(mAl)

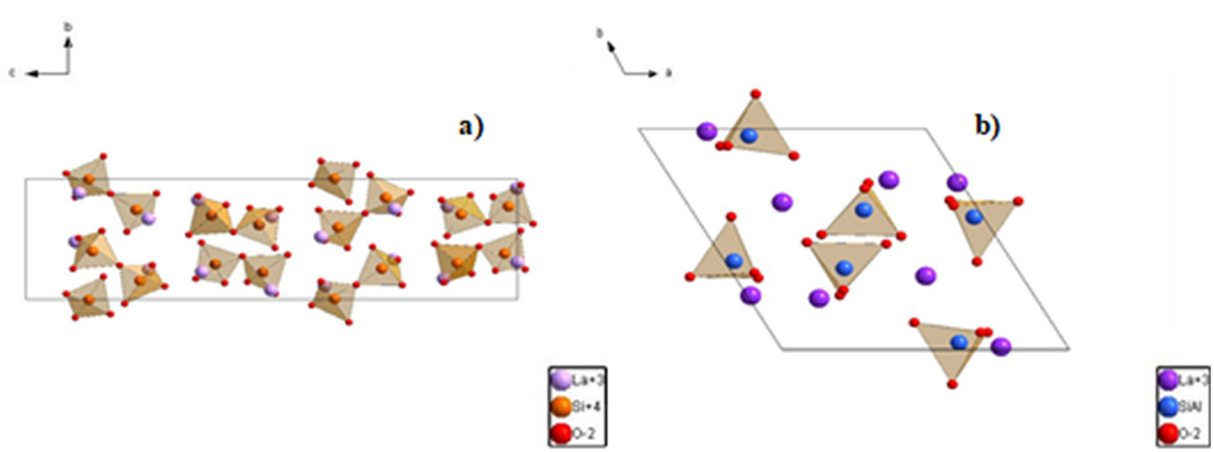


Fig. 10. Structural model of a) sorosilicate $La_2Si_2O_7$ [35] and b) lanthanum aluminum silicon oxide - $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ [36], obtained from ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

of the silicon according to aluminum tetrahedra and octahedra in the mullite network, and these signals are added to the contributions assigned to the amorphous matrix. In the case of **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$ partially crystallized sample, the ^{27}Al spectrum exhibits a shift towards the low fields and a weak shoulder at around 80 ppm, well detected by MQMAS (Fig. 8b, 8c) signing the presence of the crystalline phase $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ foreseen by XRD, with non-bonding aluminum tetrahedra (4 NBO) (Fig. 10b).

In the same way, silicate Q^0 species could be responsible for the slight shoulder at low field in the ^{29}Si resonance (Fig. 6d). For these two samples **C**-$Al_{30}SiLa_{10}$ and **C**-$Al_{18}SiLa_{30}$, the presence of aluminum highly coordinated and the rather low or intermediate width of the silicon resonance, in comparison to the partially crystallized samples with a low Al/Si atomic ratio, suggest a not separated amorphous matrix, in agreement with the microstructural study and the high Al/Si atomic ratio for homogeneous glasses.

5. Conclusion

The NMR approach considering the structural study in the ternary system SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3 gives access to valuable information concerning the local environments and the local disorder. Homogeneous glasses, characterized by a sufficient aluminum content (Al/Si ≥ 0.7) and a depolymerization rate upper than 16%, highlight the role of highly coordinated aluminum species to guarantee the local disorder thanks to a broad environments distribution and a high Al/Si intermixing level characterized by Q^n(mAl) species with high values of m. A simplified and qualitative structural description from Q^n(mAl) species is proposed for signal assignment of the homogeneous and phase separated samples. This approach is built from the interpretation of ^{29}Si MAS NMR spectra with control of the chemical composition by ΔN_{Al} and ΔN_{NBO} terms, from NMR data speciation of aluminum. In this approach the presence of Si-NBO, Al-NBO and Al-O-Al linkages are considered in the homogeneous vitreous network. The confrontation of this approach with the direct assignment by spectral editing of Q^n(mAl) species (MQ-filtered INADEQUATE experiments) allows to conclude to convergent results and underlines the interest of the relative deviation parameters. This study raises the complex question of the NBOs partition in the aluminosilicate network in the presence of cations of high field strength. The phase separation takes place for weak values of Al/Si atomic ratio and a large range of depolymerization degree with spinodal decomposition or nucleation/growth depending to the lanthanum amount. These two types of phase separation have also structural specifications according to ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra, with in particular a very large distribution of Q^n(mAl) species, and a high intensity of Q^n(0Al) environments. According to these first analyses, some polymerized silicate and aluminosilicate regions are highlighted in samples with spinodal decomposition, when the phase separated samples by nucleation/growth are dominated by silicate and depolymerized lanthanum silicate regions poorly substituted by aluminum. Around the LaAS homogeneous region, partially crystallized samples are identified. Four crystalline phases have been detected: two silicates (sorosilicate and cristobalite) and two aluminosilicates (mullite and $La_{9.5}(Si_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$).

Acknowledgements

Financial support from the TGIR-RMN-THC Fr3050 CNRS for conducting the research is gratefully acknowledged.

References

[1] J.E. Shelby, Rare elements in glasses, Key Eng. Mater. 94-95 (1994).
[2] K. Richardson, D. Krol, K. Hirao, Glasses for Photonic applications, Int. J. Appl. Glas. Sci. 1 (2010) 74–86.
[3] S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, T.M. Monro, Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres, Optical Mater. Express 2 (2012) 140–152.
[4] D. Litzkendorf, S. Grimm, K. Schuster, J. Kobelke, A. Schwuchow, A. Ludwig, J. Kirchhof, M. Leich, S. Jetschke, J. Dellith, J.-L. Auguste, G. Humbert, Study of Lanthanum Aluminum Silicate Glasses for Passive and active Optical Fibers, Int. J. Appl. Glas. Sci. 3 (2012) 321–331.
[5] F. Branda, P. Grillo, G. Luciani, A. Costantini, Structural role of La2O3 in La2O3-CaO-Na2O-SiO2 glasses, Phys. Chem. Glasses 42 (2001) 385–388.
[6] V. Piovesan, I. Bardez-Giboire, D. Perret, V. Montouillout, N. Pellerin, Effect of composition on peraluminous glass properties: an application to HLW containment, J. Nucl. Mater. 483 (2017) 90–101.
[7] E. Gasnier, I. Bardez-Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, N. Massoni, S. Ory, M. Cabie, S. Poissonnet, D. Massiot, Homogeneity of peraluminous SiO2–B2O3–Al2O3–Na2O–CaO–Nd2O3 glasses: effect of neodymium content, J. Non-Cryst. Solids 405 (2014) 55–62.
[8] I.A. Bondar, F.Y. Galakhov, N.A. Toropov, Silicates of the rare earths, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 11 (1962) 351–355.
[9] S.S. Kim, J.Y. Park, T.H. Sanders Jr., Thermodynamic modeling of the miscibility gaps and the metastability in the R2O3–SiO2 systems (R = La, Sm, Dy, and Er), J. Alloys Compd. 321 (2001) 84–90.
[10] A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, T. Nagata, Formation of aluminosilicate glasses containing rare-earth oxides, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C–210-C-211.
[11] J.E. Shelby, J.T. Kohli, Rare-Earth Aluminosilicate Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 39–42.
[12] J.T. Kohli, R.A. Conrade, J.E. Shelby, Raman and infrared spectra of rare earth aluminosilicate glasses, (1993), p. 34.
[13] A. Aronne, S. Esposito, P. Pernice, Ftir and dta study of lanthanum aluminosilicate glasses, Mater. Chem. Phys. 51 (1997) 163–168.
[14] N.J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, Solid state 27Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses, J. Non-Cryst. Solids 258 (1999) 11–19.
[15] T. Schaller, J.F. Stebbins, The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A 27Al and 17O MAS NMR Study, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10690–10697.
[16] J.T. Kohli, J.E. Shelby, J.S. Frye, Structural investigation of yttrium aluminosilicate glasses using 29Si and 27Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance, Phys. Chem. Glasses 33 (June 1992) 73–78.
[17] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot, J.P. Coutures, 27Al NMR study of the structure of Lanthanum- and Yttrium-based Aluminosilicate glasses and melts, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9747–9757.
[18] S. Iftekhar, E. Leonova, M. Edén, Structural characterization of lanthanum aluminosilicate glasses by 29Si solid-state NMR, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2165–2174.
[19] A. Jaworski, B. Stevensson, B. Pahari, K. Okhotnikov, M. Eden, Local structures and Al/Si ordering in lanthanum aluminosilicate glasses explored by advanced 27Al NMR experiments and molecular dynamics simulations, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 15866–15878.
[20] A. Jaworski, B. Stevensson, M. Eden, Direct 17O NMR experimental evidence for Al-NBO bonds in Si-rich and highly polymerized aluminosilicate glasses, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 18269–18272.
[21] A. Jaworski, B. Stevensson, and M. Edén, "The bearings from rare-earth (RE = La, Lu, Sc, Y) cations on the oxygen environments in aluminosilicate glasses: A study by solid-state 17O NMR, molecular dynamics simulations, and DFT calculations," J. Phys. Chem. C, Vol. 120, Pp. 13181–13198, (2016/06/23 2016).
[22] J. Hiet, M. Deschamps, N. Pellerin, F. Fayon, D. Massiot, Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 6935–6940.
[23] S. Iftekhar, J. Grins, M. Edén, Composition–property relationships of the La2O3–Al2O3–SiO2 glass system, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 1043–1048.
[24] M.M.E. Lippmaa, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid state high resolution 29Si NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4992–4996.
[25] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70–76.
[26] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Liénard, Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids, Phys. Rev. B 23 (1981) 2513.
[27] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Grandinetti, Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei, Solid State Nucl. Magn. Reson. 6 (1996) 73–83.
[28] E.I. Morin, J. Wu, J.F. Stebbins, Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effects on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content, Appl. Physics A 116 (2014) 479–490.
[29] N.S.P. Florian, D. Massiot, J.P. Coutures, A 27-Al NMR study of the structure of lanthanum and yttrium based alumino–silicate glasses and melts, J. Phys. Chem. 111 (2007) 9747–9757.
[30] S.K. Lee, J.F. Stebbins, Al–O–Al and Si–O–Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al = 1: quantification of framework disorder, J. Non-Cryst. Solids 270 (2000) 260–264.
[31] J.F. Stebbins, J. Wu, L.M. Thompson, Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy, Chem. Geol. 346 (2013) 34–46.
[32] B. H. W. S. de Jong and G. E. Brown, "Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions—I. Electronic structure of H6Si2O7, H6AlSiO71 − , and H6Al2O72 − ," Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 44, pp. 491–511, (1980/03/01/1980).
[33] W. Loewenstein, M. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of

silicates and aluminates, Am. Mineral. 39 (1954) 92–96.
[34] I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot, J.-P. Coutures, Evolution of the Si environment in mullite solid solution by 29Si MAS-NMR spectroscopy, J. Non-Cryst. Solids 204 (1996) 125–134.
[35] A.N. Christensen, Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the (Si2 O7)6- ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, Zeitschrift fuer Kristallographie 209 (1994) 7–13.
[36] L. León-Reina, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda, "Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites," Solid State Ionics, vol. 177, pp. 1307–1315, (2006/06/15/2006).

Chapitre V : Etude de la démixtion dans les borosilicates des systèmes BaBS ($BaO-B_2O_3-SiO_2$) et LaBS ($La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$)

V.1. Présentation des séries de verres LaBS V-1

V.2. Etudes microstructurales V-3

V.3. Effet de la cinétique de refroidissement dans les verres LaBS V-7

V.3.1.a. Cas du verre La30BS1,5 ..... V-7

V.3.1.b. Cas du verre LaB30S1,5 ..... V-7

V.4. Propriétés thermique des verres LaBS V-9

V.5. Processus de cristallisation dans les verres LaBS : DRX *in situ* V-11

V.6. L'ordre local dans le verre homogène La30B30S1,3 ..... V-13

V.6.1. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS V-13

V.6.2. Environnement du noyau ^{29}Si : RMN MAS V-16

V.7. Evolution de la structure au cours de la démixtion V-17

V.7.1. Environnement du noyau ^{11}B V-17

V.7.1.a. Environnement du noyau ^{29}Si : RMN MAS V-19

V.8. Méthodologie RMN pour l'étude de la connectivité entre deux noyaux quadripolaires V-21

V.8.1. Proximité spatiale des unité borates V-21

V.8.1.a. Recouplage dipolaire en MAS V-21

V.8.1.b. INADEQUATE refocalisé filtré 2Q entre ^{11}B-^{11}B V-26

V.8.2. Proximité spatiale des unités borates et silicates : Corrélation hétéronucléaire ^{11}B ^{29}Si V-29

V.8.3. Résumé : V-30

V.8.4. Déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si V-31

V.9. Présentation des séries de verres BaBS V-33

V.9.1. Etudes microstructurales V-36

V.9.1.a. BaBS Région I V-37

V.9.1.b. BaBS Région II V-38

V.9.1.c. BaBS Région III V-39

V.9.1.d. BaBS Région IV V-41

V.9.1.e. BaBS Région V V-42

V.9.2. Résumé de la section : études microstructurales V-44

V.10. Propriétés thermiques des verres BaBS V-45

V.11. Processus de cristallisation dans les verres BaBS des régions IV et V par DRX *in situ* V-47

V.12. L'ordre local dans les verres BaBS homogènes de la région I..... V-48

V.12.1. Environnement du noyau ^{11}B V-48

V.12.1.a. Quantification et assignation des unités BO_3 et BO_4 ..... V-51

V.12.2. Environnement du noyau ^{29}Si..... V-54

V.13. Evolution de la structure au cours de la démixtion des verres BaBS V-56

V.13.1. L'ordre local dans les verres BaBS de la région III : Séparation de phases macroscopique V-56

V.13.1.a. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS ^{11}B..... V-56

V.13.1.b. Quantification des espèces BO_4 et BO_3..... V-57

V.13.1.c. Environnement du noyau ^{29}Si..... V-59

V.13.1.d. Proximité des unités Borates : Corrélation homonucléaire ^{11}B V-60

V.13.1.e. Proximité spatiale des unités borates et silicates : Corrélations hétéronucléaire-^{11}B-^{29}Si..... V-62

V.13.2. L'ordre local dans les verres BaBS de la région IV (décomposition spinodale) et la région V (nucléation croissance) V-64

V.13.2.a. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS ^{11}B..... V-64

V.13.2.b. Quantification des espèces BO_4 et BO_3..... V-65

V.13.2.c. Environnement du noyau ^{29}Si..... V-67

V.14. Effet du cation modificateur dans le réseau borosilicate V-68

Références: V-70

L'un des volets principaux de ma thèse consiste à l'étude structurale par RMN de verres séparés en phases dans les systèmes ternaires de borosilicates de lanthane LaBS et de baryum BaBS. En effet chacun de ces systèmes présente une caractéristique importante dans l'étude de la séparation de phases. Les cations modificateurs Ba^{2+} et La^{3+} ont des numéros atomiques élevés permettant d'obtenir un bon contraste en microscopie en cas de démixtion. De plus, chacun des deux systèmes donne potentiellement accès à une phase d'intérêt optique comme les phases β-BaB_2O_4 et $LaBSiO_5$. Le système ternaire borosilicate de baryum (BaBS) est bien connu car a longtemps été étudié notamment pour la synthèse de verres otiques [1-4], l'intérêt d'approfondir son étude rejoint donc à la fois des considérations applicatives en sciences des matériaux et des considérations théoriques en tant que système modèle. En ce qui concerne le ternaire borosilicate de lanthane (LaBS), les aspects structuraux sont loin d'être largement exposés dans la littérature. Une meilleure connaissance des caractéristiques structurales de ces verres au cours de la démixtion pourrait être mise à profit dans la synthèse de vitrocéramiques présentant des propriétés optiques d'intérêt. Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus à partir des études menées sur les verres du système LaBS dont les quelques informations structurales disponibles dans la littérature proviennent essentiellement des travaux de Trègouët et al. [5, 6]. Ensuite nous exposerons les résultats majeurs concernant les études menées sur les verres du système BaBS. Pour finir, nous présenterons quelques résultats concernant un système plus complexe à quatre oxydes d'aluminoborosilicate de lanthane LaABS, qui nous permettra notamment d'étudier la 'compétition' structurale entre l'aluminium et le bore dans le réseau aluminoborosilicate. Ces résultats seront mis en perspective par rapport aux études concernant le système aluminosilicate LaAS décrit au chapitre 4 et au système borosilicaté LaBS présenté ici.

V.1. Présentation des séries de verres LaBS

Il est très intéressant d'étudier le système ternaire LaBS. Très peu de données existent dans la littérature concernant l'ordre locale dans le réseau borosilicaté de ces verres ainsi que sur les modifications structurales induites par des phénomènes de séparation de phases. En effet, ce n'est que depuis très peu de temps que des études approfondies ont été menées sur des verres de ce système, notamment par Trègouët et al. qui donnent une meilleure définition du domaine de vitrification [5]. Ces auteurs ont également apporté des éléments de réponses concernant la structure par RMN MAS et spectroscopie Raman [7]. L'intérêt pour nous dans ce système est qu'il permet de former la phase borosilicate de lanthane $LaBSiO_5$ [8-10], qui rappelons-le, a des propriétés ferroélectriques permettant d'obtenir une susceptibilité magnétique d'ordre deux lorsque celle-ci est exposée à des champs électriques très intenses provenant de sources laser [9]. De plus l'étude de ce système nous permet d'examiner l'influence de l'intensité de la force de champ du cation modificateur sur la tendance à la démixtion mais également son influence sur l'ordre local dans le réseau borosilicate.

Après l'exploration de nombreux domaines du diagramme ternaire LaBS, les séries de verres retenues pour cette étude sont présentées dans le tableau 1, notre intérêt portant sur des régions de verres homogènes juxtaposées à des régions de séparation de phases. Une quantité de 5 g a été synthétisée pour l'ensemble des compositions retenues. Les échantillons de la série avec 30% molaire de La_2O_3 sont nommées La30BSx avec x qui représente le rapport molaire SiO_2/B_2O_3. Les échantillons de la série avec 30%molaire de B_2O_3 sont nommés LaB30Six avec x qui représente toujours le rapport SiO_2/B_2O_3. Les différents points correspondant aux compositions étudiées sont représentés sur le diagramme ternaire donné sur la figure 1. Comme nous l'avions déjà évoqué au chapitre III, on peut constater sur le digramme le domaine de vitrification très restreint comparé au ternaire borosilicate de baryum [4].

Tableau 1: Séries de verres du système ternaire LaBS étudiées. Les compositions sont données en % molaire. Nous avons également indiqué le nombre de charges positives par atome de bore donné par le rapport 3La/B. Les verres ont été trempés à l'eau et leur aspect macroscopique est présenté sur la dernière colonne.

échantillon	La_2O_3	B_2O_3	SiO_2	3.La/B	SiO_2/B_2O_3	Type de trempe	Aspect macroscopique
La30B30S1,3	30	30	40	3,00	1,3		Transparent
La30BS1,5	30	28	42	3,21	1,5		Transparent
La30BS1,8	30	25	45	3,60	1,8	Eau	Opaque
La30BS2,5	30	20	50	4,50	2,5		Opaque
La30BS3,7	30	15	55	6,00	3,7		Opaque
LaB30S1,5	25	30	45	2,50	1,5		Opaque
LaB30S1,6	22	30	48	2,20	1,6		Opaque
LaB30S1,7	20	30	50	2,00	1,7	Eau	Opaque
LaB31S1,7	17	31	52	1,65	1,7		Opaque
LaB30S1,8	15	30	55	1,50	1,8		Opaque

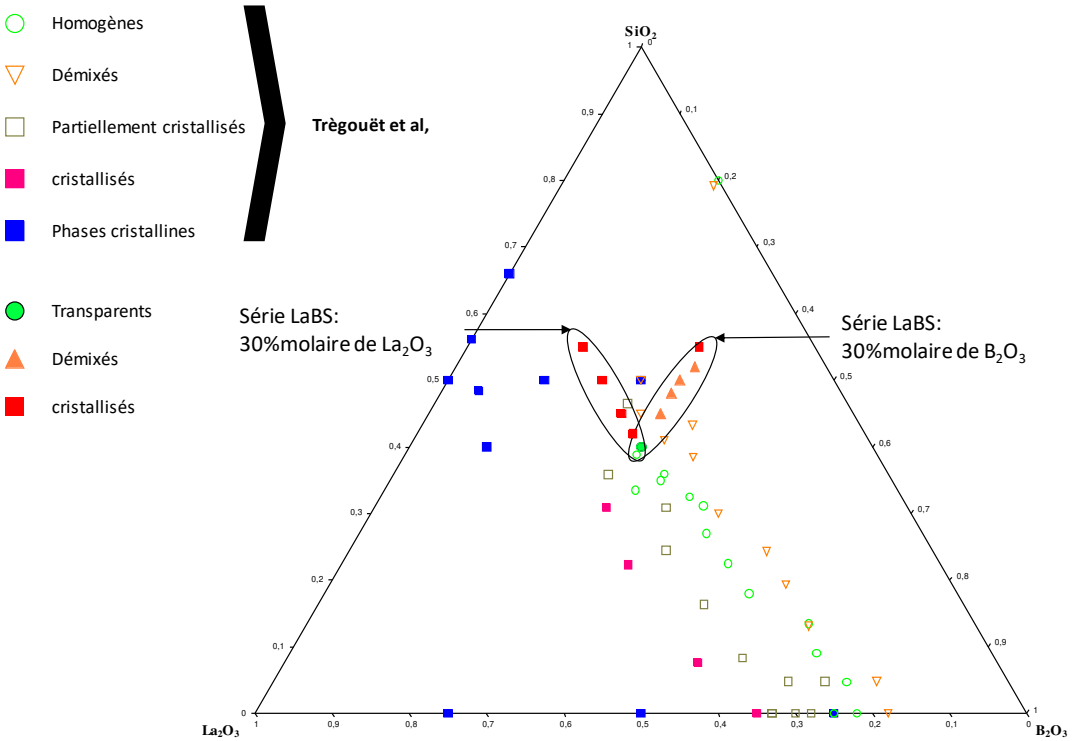


Figure 1: Représentation des points étudiés dans le diagramme ternaire du système LaBS. Nous avons également représenté les points étudiés par Trègouët et al [5]

Le diagramme du système ternaire LaBS, montre un domaine de vitrification très étroit entouré de part et d'autre par un domaine de démixtion vers le pole B_2O_3 et par des échantillons partiellement cristallisés vers le pôle La_2O_3. On peut voir que les compositions choisies entourent avec une forme en « V » la phase cristalline $LaBSiO_5$.

V.2. Etudes microstructurales

Comme on peut le voir sur le tableau 1 et le diagramme ternaire, un point permet de recouper les deux séries de verres élaborées dans le système LaBS. Il s'agit du verre La30B30S1,3. Cet échantillon est totalement transparent. Le diffractogramme des rayons X de ce verre ainsi que le cliché obtenu par microscopie électronique en transmission sur de la poudre finement broyée sont représentés sur la figure 2. Le diffractogramme ne montre aucun pic de diffraction significatif. De même, sur le cliché MET en champ clair, aucun contraste de densité électronique n'est observé. Ceci nous permet de statuer sur le caractère amorphe et homogène de ce verre qui nous servira de référence pour observer l'évolution de la structure au cours de la séparation de phases.

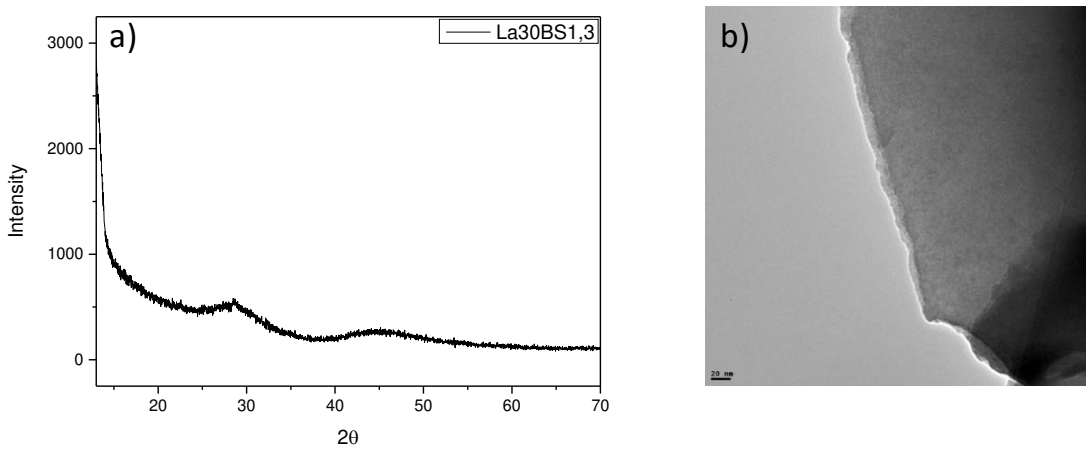


Figure 2: a) Diffractogramme des rayons X collecté à partir d'un diffractomètre Advance Bruker pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70 ° avec un pas de 0.02 ° et un temps par pas de 0.5 s. b) cliché MET en champ clair du même verre qui ne montre aucun contraste de densité électronique. La partie qui parait sombre provient d'une différence d'épaisseur sur le grain de verre.

Les échantillons opaques de la série La30 ont fait l'objet de caractérisation par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes collectés sont représentés sur la figure 3. Tous les échantillons opaques de la Série La30 sont cristallisés et on retrouve principalement deux phases cristallines dans ce domaine de composition. Une phase silicate de lanthane $La_2Si_2O_7$ monoclinique dans l'échantillon La30BS3,7 et une phase borosilicate de lanthane $La_3(BSi_2O_{10})$ orthorhombique dans les échantillons La30BS1,8 et La30BS2,5.

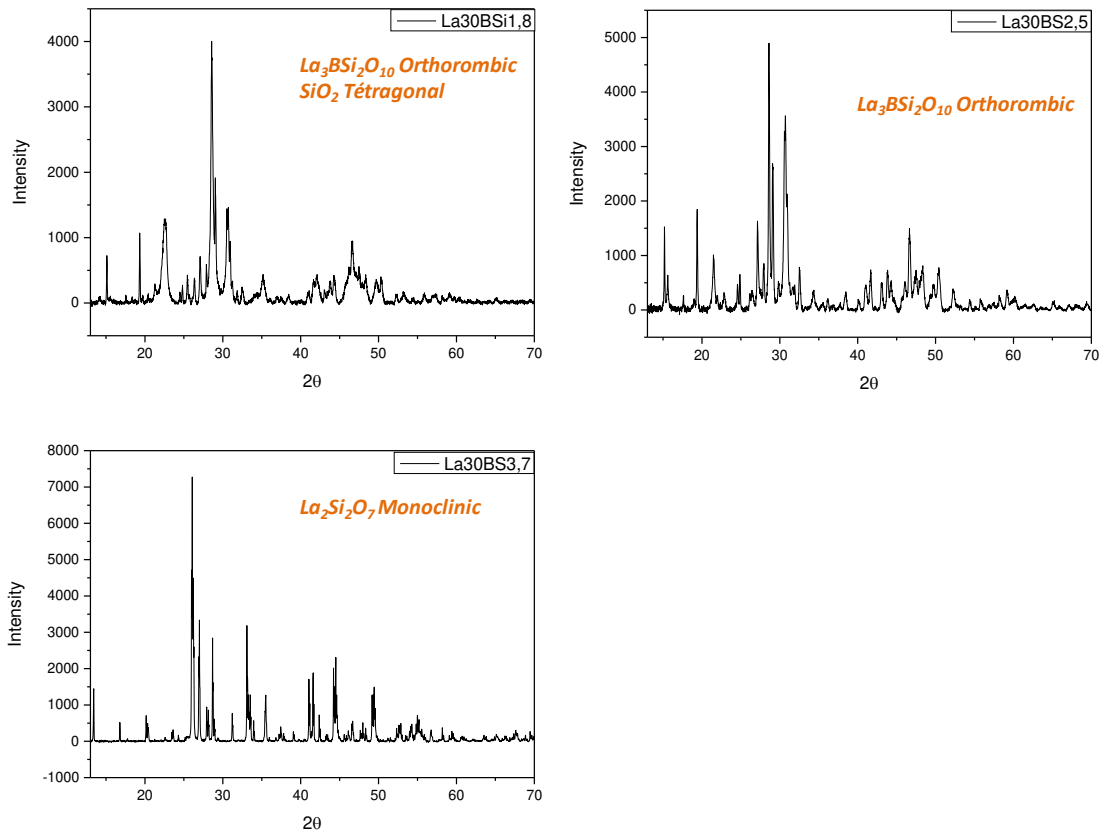


Figure 3: Trois diffractogrammes des rayons X représentatifs des échantillons opaques de la série La30 des verres LaBS collectés à partir d'un diffractomètre Advance Bruker pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70 ° avec un pas de 0.02 ° et un temps par pas de 0.5 s. Les phases cristallines ont été déterminées à partir de la base de données ISCD.

La cristallisation est observée lorsque la valeur du rapport SiO_2/B_2O_3 dépasse la valeur 1,5 pour un taux de La_2O_3 constant (ici 30% molaire). Compte-tenu des phases cristallines observées dans ces échantillons, Il semblerait que la tendance du réseau à se séparer en deux réseaux silicate/borosilicate ou borosilicate/borosilicate soit influencée par le rapport molaire SiO_2/B_2O_3.

La microstructure représentative de la série La30 est illustrée par la figure 4. Cette microstructure est très complexe et est caractérisée par différentes formes cristallines juxtaposées à des zones de démixtion dans la matrice vitreuse résiduelle donnant des images visuellement magnifiques. Ces échantillons ont donc une microstructure qui semblerait se dessiner de façon aléatoire entre des domaines cristallisés de contraste clair (barreaux allongés de plusieurs centaines de microns dans le cas de $La_2Si_2O_7$, figure 4a) et une matrice vitreuse résiduelle de contraste plus sombre, présentant des domaines démixés. Aucun schéma simple de répartition entre les zones cristallisées et démixées ne peut être déduit directement de l'étude de la microstructure de ces échantillons pour nous éclairer sur les mécanismes en jeu. On peut cependant supposer qu'une cristallisation rapide (type dendritique) se produit lors du refroidissement et entraine la séparation de phases de la matrice résiduelle.

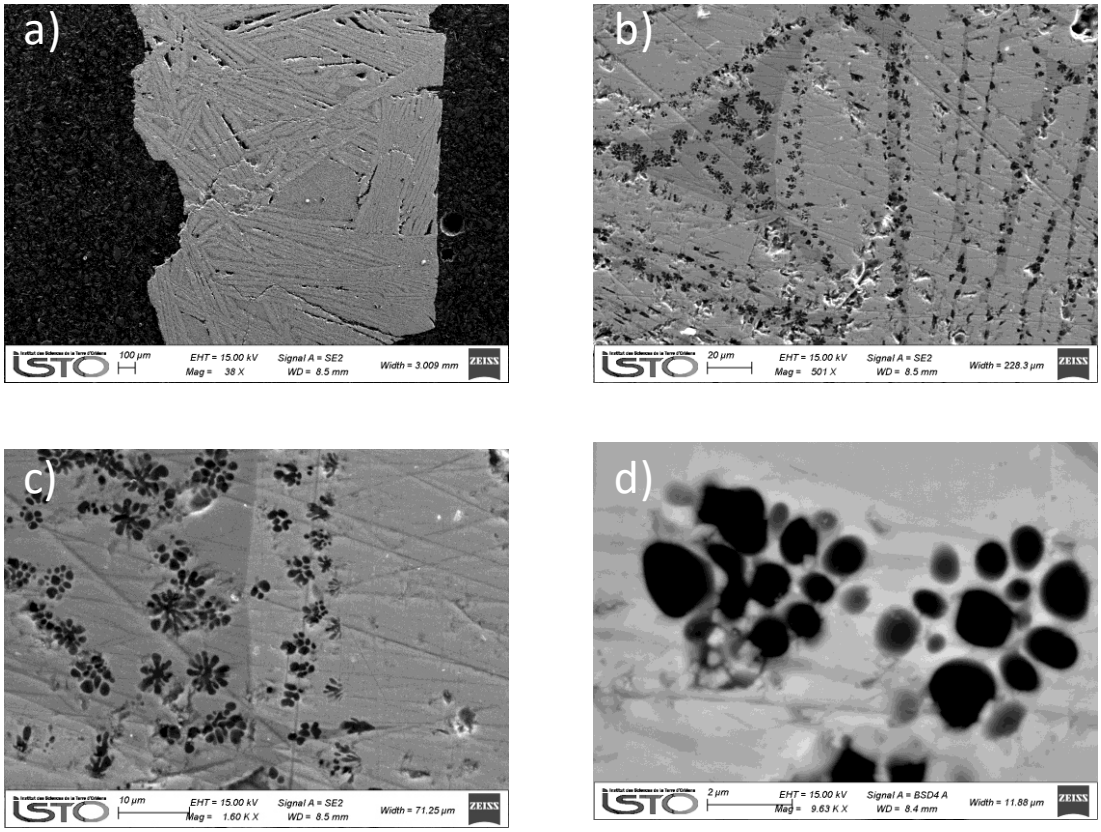


Figure 4: Micrographies MEB en contraste Z de l'échantillons cristallisé La30BS3,7 : a) cristallites de composition La/Si =1 qui correspondent à la phase $La_2Si_2O_7$ déterminée par DRX, b) et c) des régions inhomogènes séparés en phases avec une microstructure différente des observations classique de type nucléation croissance et spinodale

Les échantillons opaques de la série LaB30 ont fait l'objet des mêmes observations microstructurales. Toutefois pour cette série, les échantillons sont amorphes, excepté les échantillons LaB30S1,7 et LaB30S1,8(figure 5).

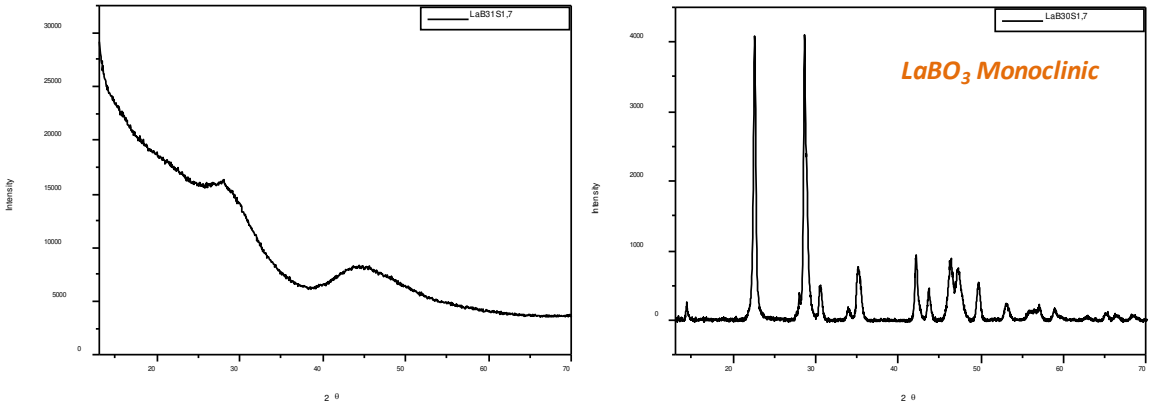


Figure 5: Diffractogramme des rayons X collectés à partir d'un diffractomètre Advance Bruker pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70 ° avec un pas de 0.02 ° et un temps par pas de 0.5 s. a) le verres LaB31S1,7 opaque et b) le verre LaB30S1,7 partiellement cristallisé.

Les microstructures en imagerie de contraste Z obtenues pour les échantillons opaques et amorphes de la série LaB30 des verres LaBS sont toutes semblables et sont caractérisées par une décomposition

de type nucléation croissance si on observe avec une échelle de l'ordre de la dizaine de microns, toutefois si on augmente le grossissement, il apparait une microstructure de type décomposition spinodale (figure 6). La taille des motifs séparés que nous appellerons « fleurs » est de l'ordre de 1 à 3 µm. Le contraste suggère que les domaines séparés (sombre) sont riches en Si et la matrice riche en La.

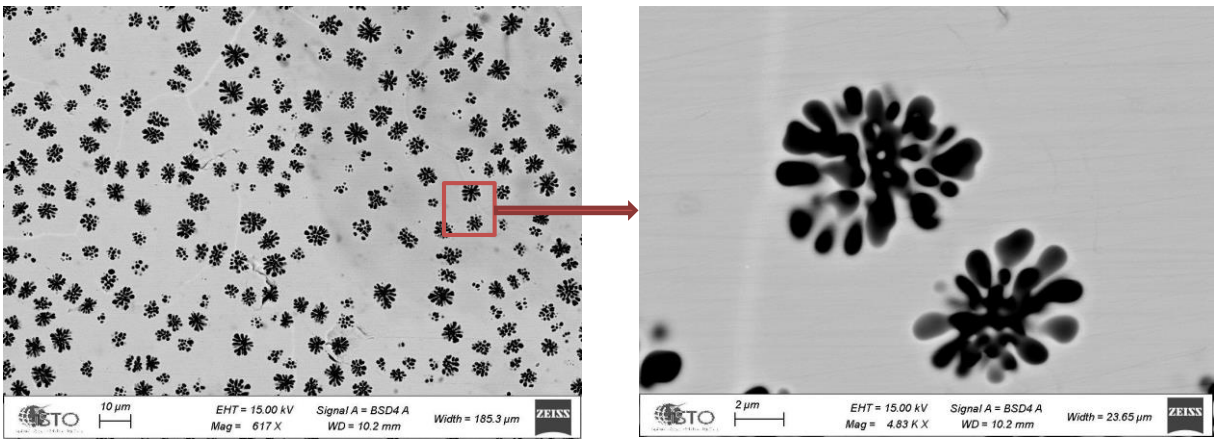


Figure 6: Micrographies MEB en contraste Z de l'échantillons LaB31S1,7 séparé en phase par une décomposition différente de celle fréquemment rencontrée de type nucléation croissance ou spinodale dans les verres d'oxyde. Les domaines séparés sont riches en Si et la matrice riche en La.

Ce type de microstructure a déjà été observé par d'autres auteurs notamment dans le système BaBS [11]. Bouttes et al expliquent l'apparition de ce type de motif microstructural par une différence trop importante de viscosité entre les deux phases amorphes.

Il est intéressant de noter que ce type de microstructure peut être très intéressant dans la synthèse de matériaux vitrocéramiques présentant une anisotropie très marquée. L'analyse semi-quantitative en EDX des fleurs et de la matrice donne des fractions atomiques La/Si très proches pour tous les échantillons (Tableau 2). Dans la tableau 2, on voit que les domaines démixés ont toujours le même rapport La/Si de l'ordre de 0,09 alors que ce rapport est proche de 1 pour la matrice. Il s'agit donc dans le cas de la fleur d'une phase très polymérisée.

Tableau 2 : Analyse semi-quantitative par EDX des échantillons opaques de la série LaB30 séparés en phases (LaB30S1,5 ; LaB30S1,6 ; LaB31S1,75) et partiellement cristallisés (LaB30S1,7 ; LaB30S1,8) par une décompositions montré par la figure 6.

échantillon		La/Si	échantillon		La/Si
LaB30S1,5	Phase sombre	0,09	LaB31S1,7	Phase sombre	0,09
	Phase claire	0,87		Phase claire	0,95
LaB30S1,6	Phase sombre	0,09			
	Phase claire	0,98			

L'observation de la microstructure en forme de fleur éveil très vite la curiosité quant à l'ordre locale et le désordre structurale que l'on peut trouver dans ce type de matériaux. Toutefois avant de passer à l'étude structurale, observons tout d'abord l'effet de cinétique de trempe et le comportement thermique de ces verres.

V.3. Effet de la cinétique de refroidissement dans les verres LaBS

V.3.1.a. Cas du verre La30BS1,5

Les verres homogènes que nous avons étudiés dans ce système se trouvent à la limite du domaine de vitrification du système LaBS. Si on prépare 5 g du verre La30BS1,5 avec un processus de trempe à l'eau, celui-ci apparait totalement transparent et les micrographies MET montrent qu'il est homogène. Toutefois si on prépare 5 g du même verre et qu'on effectue une trempe à l'air, le verre est alors opalescent et on observe une cristallisation de surface (figure 7).

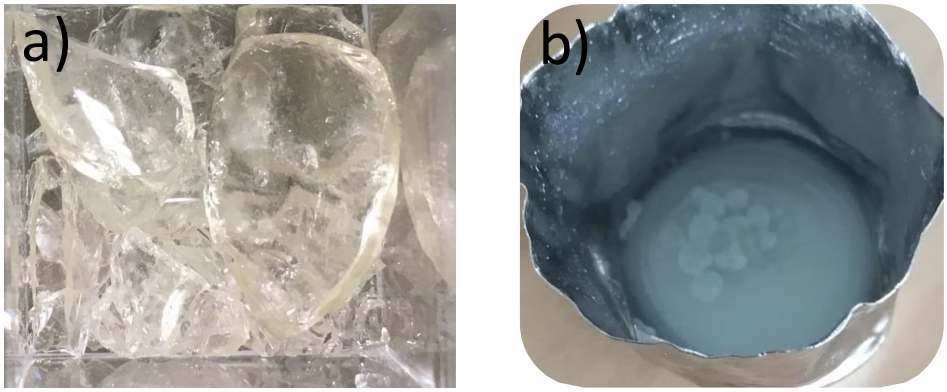


Figure 7: aspect macroscopique du verre La30BS1,5 a) préparé avec une masse de 5 g et trempé à l'eau, il apparait totalement transparent b) préparé avec une masse de 5 g trempé à l'air il apparait opalescent avec une légère cristallisation de surface.

Ainsi, les verres du système LaBS sont très sensible à la cinétique de trempe, celle-ci a un effet considérable sur la microstructure et la structure du verre final.

V.3.1.b. Cas du verre LaB30S1,5

Pour observer l'influence de la cinétique de trempe sur la séparation de phases des verres de la série LaB30 du système LaBS, nous avons préparé 1 g du verre LaB30S1,5 trempé à l'eau au lieu des 5 g déjà élaborés. Rappelons que le verre synthétisé avec une masse de 5 g apparait opaque et est de nature amorphe. Il présente une séparation de phases par la décomposition représentée sur la figure 6. Toutefois, si on réalise 1 g de verre dans les mêmes conditions, le verre apparait transparent avec une légère opalescence (diffusion de la lumière bleue). Les observations en microscopie électronique sur l'échantillon synthétisé avec une masse de 1 g ne montrent aucun contraste de densité électronique (figure 8b). Ce qui voudrait dire que ce verre est homogène à cette échelle d'observation. Ainsi, on passe d'un échantillon totalement opaque à un échantillon transparent et homogène ou quasi-homogène compte-tenu de sa légère opalescence. Ceci montre toute la difficulté à étudier la démixtion dans les verres de ce système car les paramètres cinétiques peuvent induire des changements structuraux et microstructuraux très importants comme nous pouvons le voir avec ces deux exemples. Il conviendra donc de bien maitriser les paramètres expérimentaux qui gouvernent la vitesse de refroidissement (masse d'échantillon, géométrie du creuset, type de trempe).

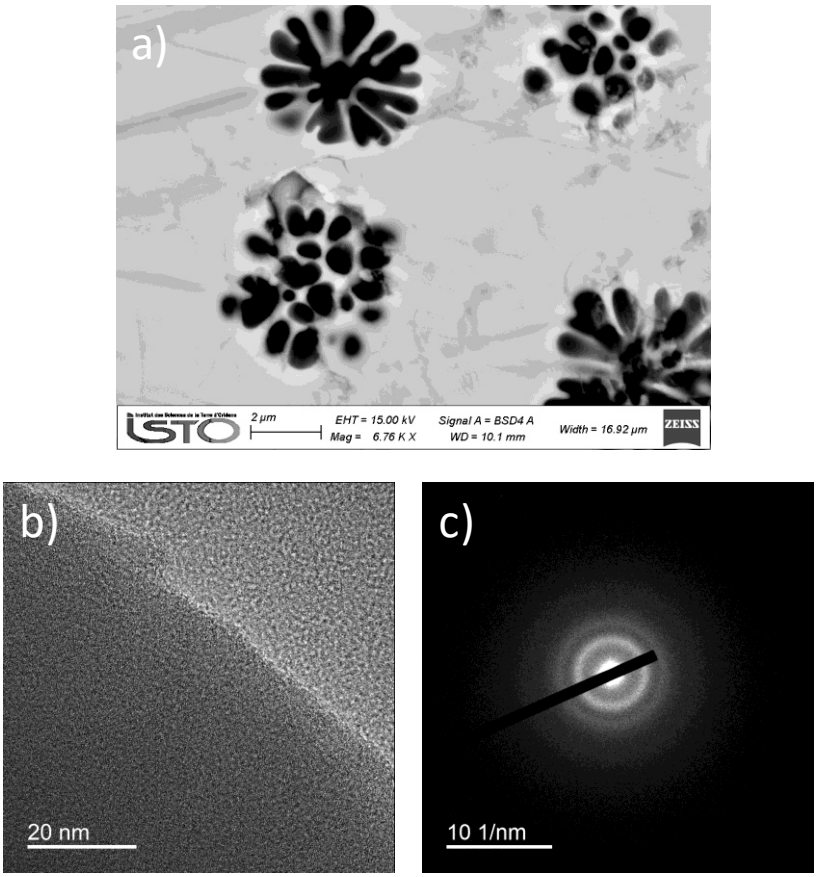


Figure 8: a) micrographie MEB en contraste Z de l'échantillons LaB30S1,5 préparé avec une masse de 5g et trempé à l'eau qui montre une séparation de phases avec des tailles de domaine micrométriques. b) micrographie MET en champ clair du verre La30BS1,5 préparé pour1 g, transparent qui ne montre aucun contraste de densité électronique. c) cliché de diffraction électronique qui ne montre aucune tache de diffraction garantissant le caractère amorphe.

V.4. Propriétés thermique des verres LaBS

Les propriétés thermiques des verres LaBS ont été étudiées par analyse thermique en utilisant une DSC à mesure différentielle dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre II. Ces analyses nous permettent de déterminer les températures caractéristiques des différents évènements énergétiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion). Un exemple de thermogramme est donné sur la figure 9.

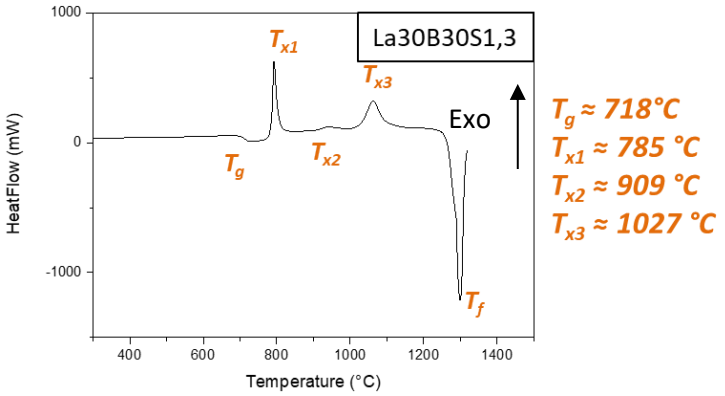


Figure 9: Thermogramme collecté par mesure différentielle sur le verre homogène La30B30S1,3. On y observe 4 transition thermique associé à la transition vitreuse (Tg), à des phénomènes de cristallisations T_{x1}, T_{x2} et T_{x3} puis une fusion T_f.

Nous avons représenté l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du rapport atomique 3La/B sur la figure 10 pour le verre homogène LaB30S1,3 (ou encore La30BS1,3), et les verres amorphes et démixtés LaB30S1,5 et LaB30S1,6. On observe une évolution à tendance linéaire en fonction du rapport atomique 3La/B dont s'écarte l'échantillon également démixtéLaB31S1,7. Ainsi la Tg des verres démixtés est comprise entre 702 et 706°C alors que le verre homogène présente une transition vitreuse de 718°C.

Ce résultat est plutôt surprenant à première vue. En effet l'augmentation du rapport 3La/B suggère un réseau vitreux plus dépolymérisé. Ainsi, on peut s'interroger sur l'influence de la démixtion sur la température de transition vitreuse et sur la définition de la température de la transition vitreuse d'un verre séparé en phases. D'après les analyses faites par microscopie électronique à balayage et les analyses EDX, plus de 90% des cation La^{3+} se trouvent localisés dans la matrice au cours de la séparation de phase dans cette région de composition. Ainsi, la matrice des verres séparés en phases est très riche en cations La^{3+} et le rapport 3La/B réel dans ces matrices est plus élevé que celui dans le verre homogène. De ce fait, la matrice des verres séparés en phases pourrait être assez proche pour x = 1,5 ;1,6 et 1,7 et plus dépolymérisée que la matrice du verre homogène. Si on suppose que la température de transition vitreuse est dominée par celle de la matrice dans ces conditions de mesure (rampe de 10°C/min), il apparait que la Tg des verres séparés en phases devrait être plus basse que celle du verre homogène, ce qui est en effet observé. La séparation de phases a donc un effet non négligeable sur le comportement thermique des verres.

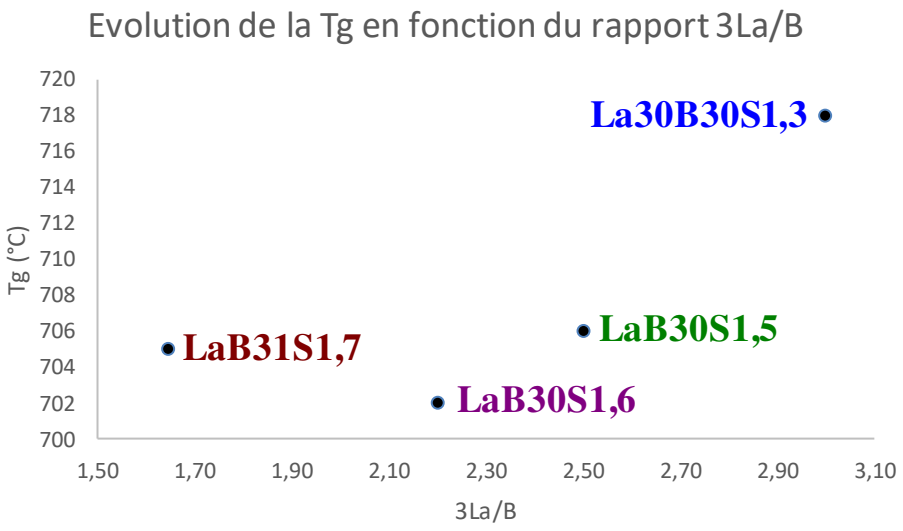


Figure 10: Evolution de la température de transition vitreuse pour les verres de la série LaB30 séparé en phases ainsi que le verre de référence La30B30S1,3

En plus de la transition vitreuse, des transitions exothermiques associées à des phénomènes de cristallisation sont observées sur les thermogrammes figure 11. On observe quasiment les mêmes thermogrammes pour tous les échantillons de la série LaB30 qui présentent deux à trois pics de cristallisation de différentes intensités. Le premier pic de cristallisation est commun aux échantillons LaB30S1,3, LaB30S1,5 et LaB30S1,6. Il apparait aux alentours de 780°C. Cependant ce pic est absent dans le verre LaB31S1,7. Dans cet échantillon LaB31S1,7, le premier pic de cristallisation apparait à une température plus basse (762°C). Un deuxième accident thermique exothermique large et peu intense est observé ensuite vers 900°C pour x = 1,3 et 1,6. Mais ce pic est absent dans le verre LaB31S1,7. Ensuite, on observe un troisième pic de cristallisation vers 1030°C pour tous les échantillons excepté LaB30S1,5 qui présente un troisième pic à 1017°C puis un quatrième pic à 1123°C. Afin d'identifier les réactions de cristallisation associées à ces différents pics, des expériences de diffraction des rayons X en température ont été menées.

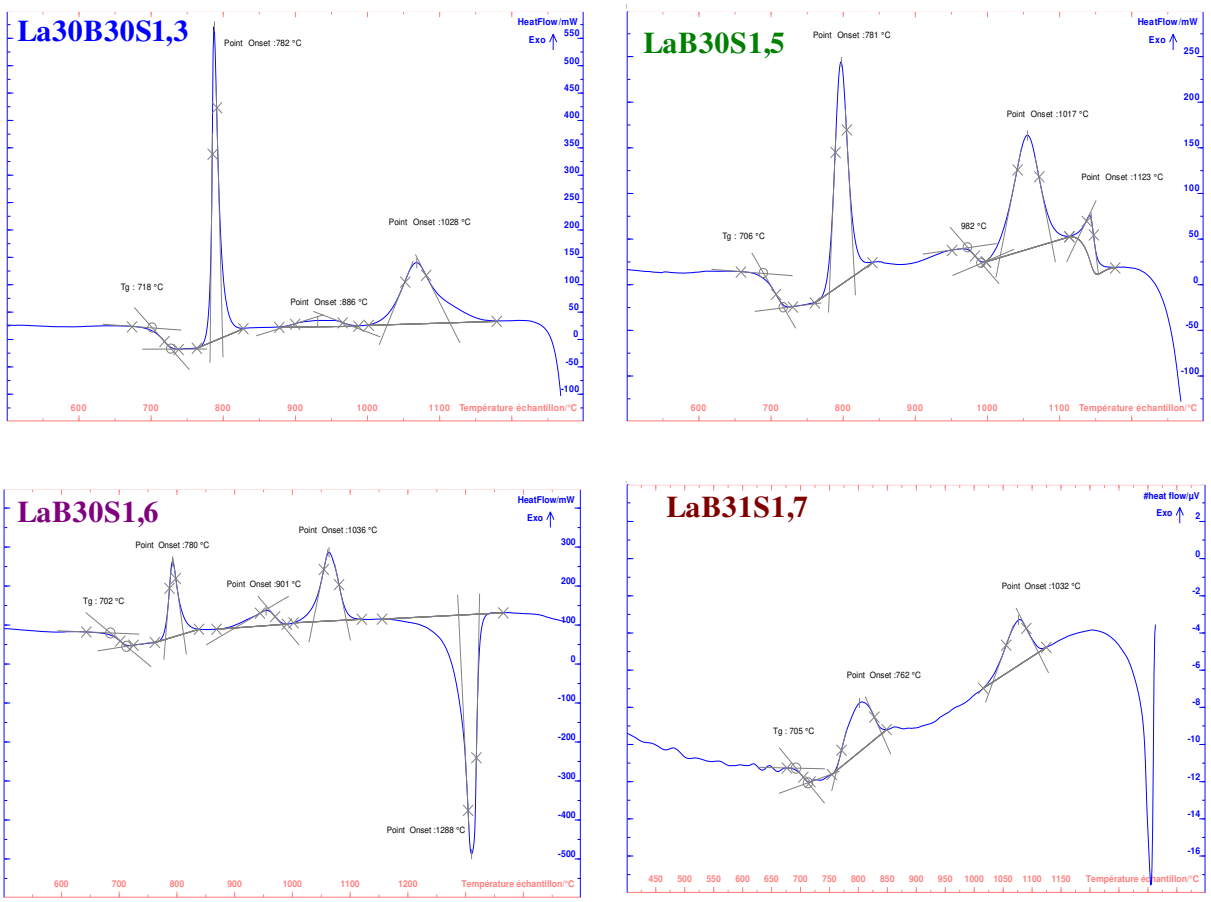


Figure 11: Les différents thermogrammes collectés pour les verres de la série LaB30 séparés en phases.

V.5. Processus de cristallisation dans les verres LaBS : DRX *in situ*

Pour étudier les processus de cristallisation dans les verres LaBS de la série LaB30 séparés en phases, nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X en température in situ. Ces expériences nous permettent de déterminer les phases correspondant aux pics de cristallisation déterminés à partir des analyses thermiques. Nous avons donc collecté des diffractogrammes pour le verre LaB31S1,7. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 12.

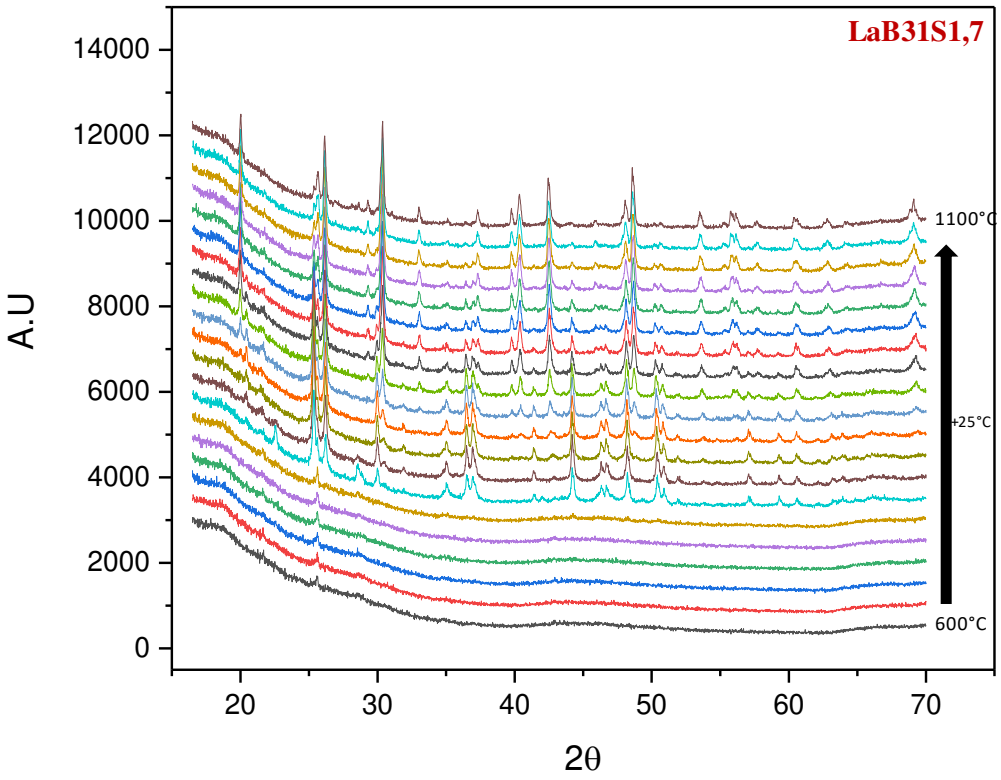


Figure 12 : Diffractogrammes des rayons X in situ des verres LaB31S1,7 collectés à partir d'un diffractomètre D8 équipé d'un four HTK12 permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à 1200°C. Les phases ont été déterminées à partir de la base de données ISCD.

On voit apparaitre à la température de 600°C les premiers pics de cristallisation de la phase cristalline $LaBO_3$ monoclinique (la phase a été déterminer à partir du diffractogramme à 725°C). Cette température est un peu différente de la température du premier pic de cristallisation observé par analyse thermique. Ensuite on assiste à une transition allotropique de cette phase $LaBO_3$ monoclinique à $LaBO_3$ orthorhombique. Par la suite la phase $LaBO_3$ orthorhombique disparait progressivement au profit de l'apparition de la phase $LaBSiO_5$ dont l'intensité maximale est atteinte à 925°C. Les deux phases coexistent dans l'échantillon jusqu'à 1200°C température à laquelle elles disparaissent au profit de la formation de la phase $La_3BSi_2O_{10}$.

Ainsi, il serait possible d'obtenir la phase $LaBSiO_5$ par simple recuit du verre à la température de 925°C, cependant celle-ci ne serait pas pure dans la matrice car accompagné de la phase $LaBO_3$.

La série La30 de LaBS n'ayant pas fait apparaitre la cristallisation de phases d'intérêt pour l'optique, nous n'avons pas étudié précisément les processus de cristallisation pour ces échantillons.

V.6. L'ordre local dans le verre homogène La30B30S1,3

Pour observer l'évolution de la structure au cours de la séparation de phases, nous avons caractérisé l'environnement des noyaux ^{11}B et ^{29}Si par résonance magnétique nucléaire. Nous avons utilisé différents types d'expériences décrites dans le chapitre 2 mais également introduit de nouvelles expériences permettant d'obtenir des informations sur la connectivité entre deux noyaux quadripolaires, nous permettant ainsi de sonder la connectivité entre deux noyaux ^{11}B. Mais avant d'exposer la méthodologie et les résultats sur d'éventuelles corrélations, observons d'abord les environnements des différents noyaux ^{11}B et ^{29}Si à partir des expériences 1D en MAS et MQMAS.

V.6.1. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS

La RMN a joué un rôle de premier plan dans l'étude des verres contenant du B_2O_3 depuis 1958, année où Bray et al. ont publié les spectres de RMN du noyau ^{11}B de plusieurs verres modèles et commerciaux [12]. Ainsi, de nombreux modèles structuraux de verres borates, borosilicates, ou aluminoborates ont été développés sur la base des données de RMN ^{11}B. Le bore-11 est naturellement abondant à 80% et présente une sensibilité élevée pour les expériences de RMN. C'est un noyau de spin 3/2. Il possède un moment quadripolaire (eQ) qui interagit avec le tenseur de gradient de champ électrique local (eq) pour donner des formes de pic anisotropes qui peuvent être caractérisées en termes de constante de couplage quadripolaire moyenne, C_Q et de paramètre d'asymétrie η, décrivant les grandeurs relatives des composantes du tenseur [13]. Les premières études par RMN sur les borates ont été effectués avec des champs magnétiques très faibles ($B_0 < 1$ T). Bien qu'aucune information de déplacement chimique ne soit disponible à partir de tels spectres, la transition centrale (+1/2, -1/2) peut être observée et les paramètres quadripolaires facilement évalués. Ainsi, il s'avère que les unités BO_4 possèdent une petite valeur de C_Q (< 1 MHz), alors que les unités BO_3 ont des valeurs de C_Q beaucoup plus grandes (2,4 - 2,9 MHz), la différence correspondante de largeur de pic pourrait être exploitée pour obtenir la population relative de ces espèces [13]. Toutefois les proportions relatives des différentes unités BO_n peuvent être déterminées en utilisant des champs magnétiques plus intenses permettant ainsi d'obtenir des spectres où signaux des différentes unités BO_3 et BO_4 ne se recouvrent pas. Ainsi, nous avons acquis des spectres RMN MAS et MQMAS ^{11}B de l'échantillon La30B30S1,3 à partir d'un spectromètre haut champ (19.96T). Les spectres sont représentés sur la figure 13. On observe sur les deux spectres deux signaux caractéristiques des entités BO_3 et BO_4. La simulation des deux spectres permet d'extraire les déplacements chimiques isotropes et l'intensité relative des deux sites bore. Le signal du site BO_3 est plus intense avec environ 73,3% de l'intensité du signal et 26,7 % pour le site BO_4. Les déplacements chimiques isotropes sont de 19.6 ppm pour le site BO_3 et 2 ppm pour le site BO_4.

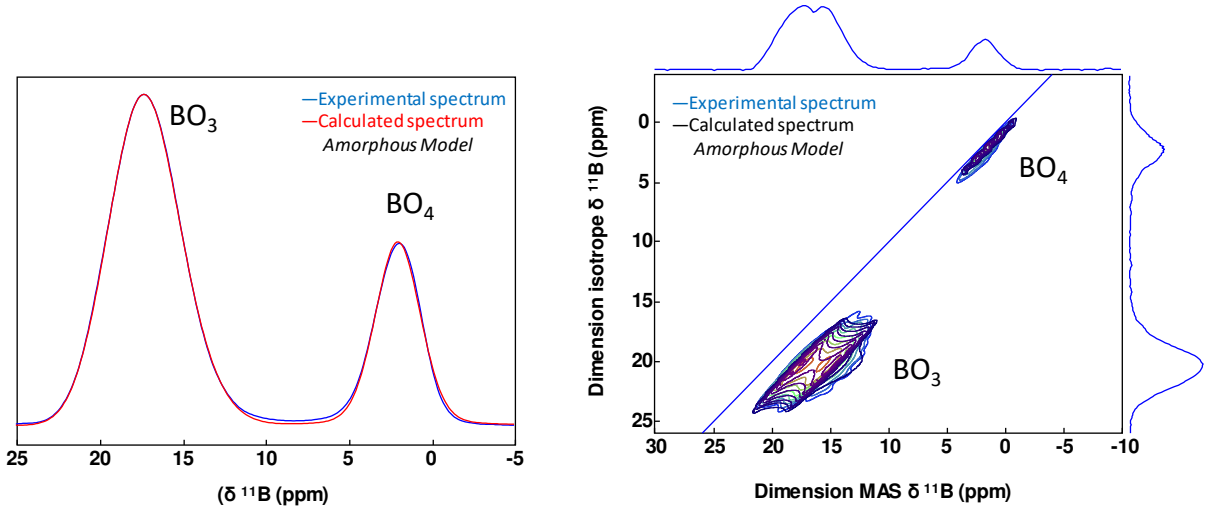


Figure 13: Spectres RMN MAS et MQMAS ^{11}B du verre La30BS1.3 homogène acquis à partir d'un spectromètre haut champ (19.96 T). Les spectres sont simulés avec le modèle amorphous pour le signal des unité BO_3 et un modèle gaussien pour le signal du site BO_4.

A partir du déplacement chimique isotrope, on peut faire une assignation des espèces BO_3 en se basant sur les données de la littérature. En effet, S.Kroeker et al. ont établi une table de déplacement chimique des unités BO_3 à partir de matériaux cristallins borosilicate alcalino-terreux donnée sur la figure 14 [14].

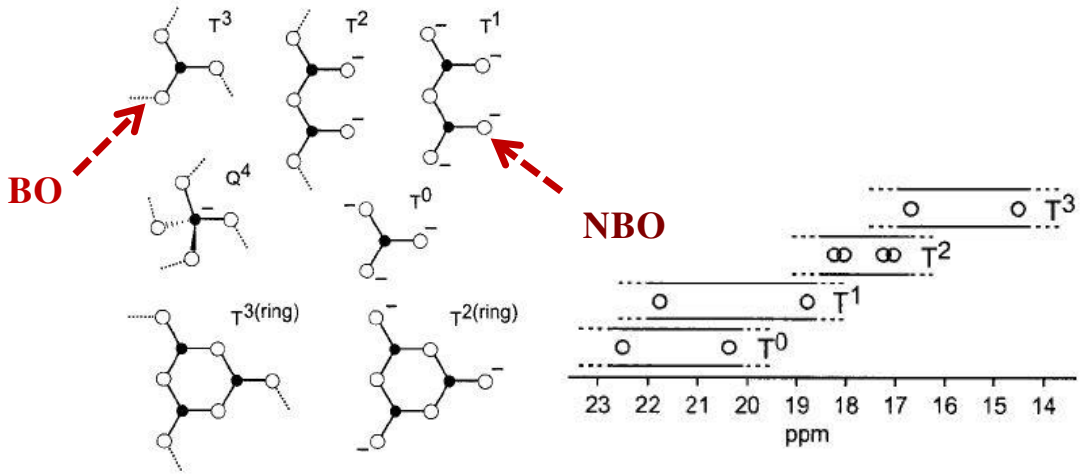


Figure 14: Représentation schématique des différentes unités BO_3 (T^n avec n le nombre d'oxygènes pontants) ainsi que leur gamme de déplacement chimique d'après [14]

Partant de ces données de déplacement chimique, on voit que les unités BO_3 avec un déplacement chimique isotrope de l'ordre de 20 ppm peuvent être des BO_3 de type T^0, T^1 ou encore de type T^2. Ainsi, dans le verre La30B30S1,3, on aurait des unités BO_3 dépolymérisées contenant 1,2 ou 3 oxygènes non pontants. Néanmoins, on peut avoir des données à partir de la littérature sur les paramètres d'asymétrie et les constantes de couplage. En effet, Il s'avère que le paramètre d'asymétrie est petit ($\eta < 0,3$) pour les unités BO_3 symétriques de type T^3 et T^0 et plus grand ($0,4 < \eta < 0,8$) pour les unités BO_3 asymétriques de type T^1 et T^2 alors que la constante de couplage quadripolaire ne suit aucune tendance systématique [15]. Ainsi, pour avoir une meilleure assignation des unités BO_3 présentes dans le réseau, nous avons acquis des spectres à partir d'un spectromètre bas champ (9.4 T) pour extraire

le couple de paramètre quadripolaire (C_Q, η). Les spectres sont représentés sur la figure 15. En effet, l'acquisition des spectres à un champ moyen permet de conserver la forme de raie caractéristique des noyaux quadripolaires, comme on peut le voir sur la figure 15 pour le signal du site BO_3. La dimension MAS montre un recouvrement des deux site BO_3 et BO_4 à cause de l'interaction quadripolaire de second ordre qui n'est pas moyennée sur la dimension MAS. La simulation avec les mêmes modèles que précédemment permet ainsi de déterminer les paramètres quadripolaires.

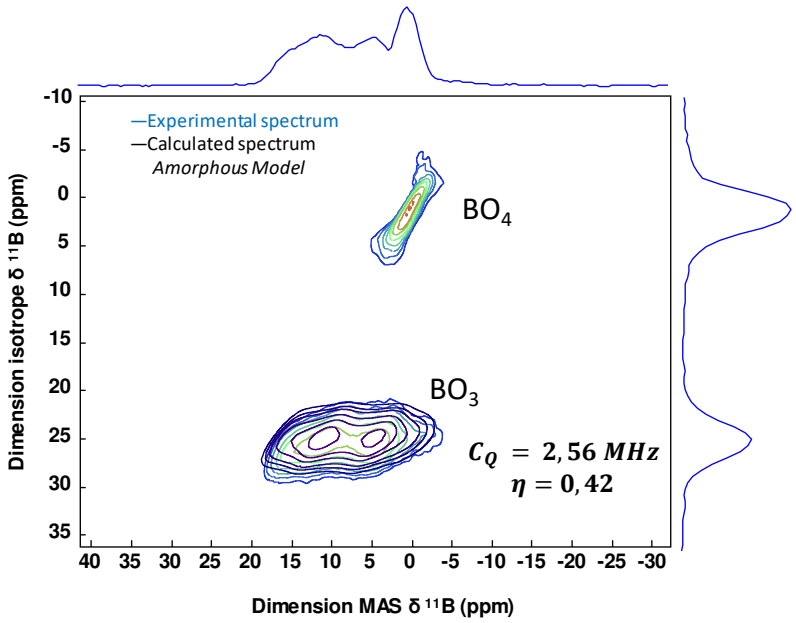


Figure 15:Spectre RMN MQMAS ^{11}B du verre La30B30S1,3 homogène acquis à partir d'un spectromètre bas champ (9,4T). Le signal de résonance des unités BO_3 est simulé avec le modèle amorphous implémenté dans le logiciel DM-fit

Les valeurs du couple C_Q, η sont respectivement de 2,56 MHz et 0,42. Ce couple de valeur est en accord avec des unité BO_3 de type T^1 ou T^2 [15]. Dans ce verre, on aurait donc des unités BO_3 dépolymérisées contenant 1 ou 2 oxygènes non pontants. Partant de cette assignation, on peut calculer le nombre d'oxygènes non pontants qui peut être créé au voisinage du silicium à l'aide de l'équation 1 dans l'hypothèse de la présence de BO_3 T^2 ou avec l'équation 2 dans l'hypothèse de la présence de T^1.

$$ONP = 6.La_2O_3 - 2.B_2O_3.[I(BO_4) + I(BO_3)].\frac{1}{100} \quad (1)$$

$$ONP = 6.La_2O_3 - 2.B_2O_3.[I(BO_4) + 2.I(BO_3)].\frac{1}{100} \quad (2)$$

V.6.2. Environnement du noyau ^{29}Si : RMN MAS

L'étude par RMN du noyau ^{29}Si s'est révélée particulièrement utile dans les verres silicates et aluminosilicates depuis que Engelhart et al ont établi des tables de déplacement chimique pour les différentes unités SiO_4 (Q^n) et SiO_4 (Q^n(mAl)) [16, 17]. Cependant, très peu d'informations existent dans la littérature concernant des unités SiO_4 de type (Q_n(mB)). Cependant on peut considérer que les unités BO_4 ont le même impact que les unité AlO_4 au voisinage du silicium compte-tenu de la charge formelle identique de l'oxygène qui est générée dans une liaison Si-O-AlIV ou Si-O-BIV. Le noyau ^{29}Si a un spin ½ mais est possède une abondance naturelle de 4.7% ce qui implique une faible sensibilité en RMN. Pour obtenir un spectre le plus quantitatif possible, nous avons mesuré le temps de relaxation T_1 pour se placer dans des conditions d'acquisition quantitatives, données par un délai de recyclage de l'ordre de 5 fois le temps de relaxation T_1. Toutefois, les temps de relaxation T_1 du noyau ^{29}Si peuvent être très longs. Ainsi, pour avoir des temps d'expérience raisonnables nous nous sommes fixés un délai de recyclage maximum de 2700 s soit 45 min ce qui demande environ 4 jours d'acquisition avec seulement 120 scan. Le spectre acquis pour le verre homogène La30B30S1,3 est représenté sur la figure 16. Le signal est large et s'étend sur la gamme de déplacement chimique comprise entre -70 et -120 ppm. On peut distinguer deux signaux plus ou moins distincts centrés autour de -85 ppm et -110 ppm qui pourraient suggérer la présence d'une séparation de phases. Toutefois, les observations faites au MET ne montrent aucun contraste (figure 2).

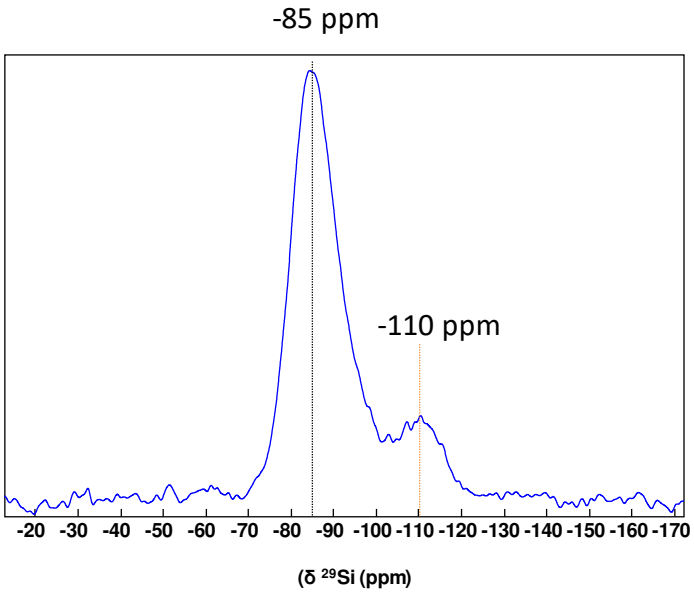


Figure 16: Spectre RMN MAS ^{29}Si du verre La30B30S1,3 acquis avec un spectromètre à 9.4T avec un délai de recyclage de 1200 s > 5.T1 avec T1 ≈ 204 s pour 196 scans.

V.7. Evolution de la structure au cours de la démixtion

Les verres séparés en phases de la série LaB30 ont fait l'objet de caractérisations structurales par RMN afin d'observer l'évolution de la structure au cours de la séparation de phases. Nous présentons dans cette section les résultats obtenus à partir des spectres RMN MAS et MQMAS ^{11}B ainsi que les spectres RMN MAS ^{29}Si.

V.7.1. Environnement du noyau ^{11}B

Les spectres acquis sur les échantillons séparés en phases en RMN MAS ^{11}B sont représentés sur la figure 17. Ils ont été collectés à partir du spectromètre haut champ (19.96 T). Au cours de la démixtion, on voit apparaitre un deuxième signal de résonance dans la gamme de déplacement chimique des unités BO_3 entre le site BO_3 ($T^{1\ ou\ 2}$) et BO_4 observés pour le verre homogène de référence.

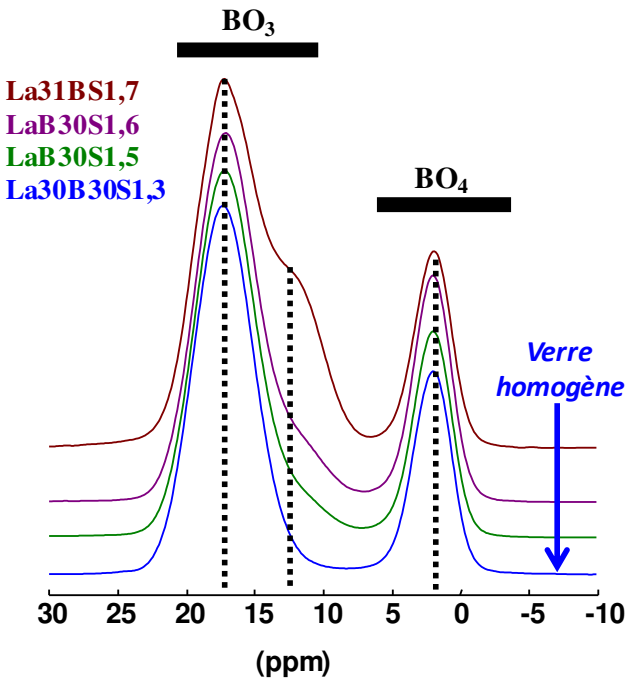


Figure 17 : Spectre RMN MAS ^{11}B de la série LaB30 des verres du système LaBS obtenus à partir d'un spectromètre de 19.96 T.

L'intensité du deuxième site BO_3 évolue avec le rapport SiO_2/B_2O_3 dans ce domaine de composition. Pour simuler les spectres, nous avons également acquis des spectres MQMAS. Les spectres de l'échantillon LaB31S1.7 qui montre un signal plus intense du deuxième site BO_3 et les simulations sont représentées sur la figure 18. Le signal du deuxième site BO_3 qui apparait au cours de la démixtion est situé aux alentours de 13 ppm. D'après les données de déplacement chimique de la figure 14 [14], cette gamme de déplacement chimique correspondrait au entité BO_3 de type T^3 totalement polymérisées.

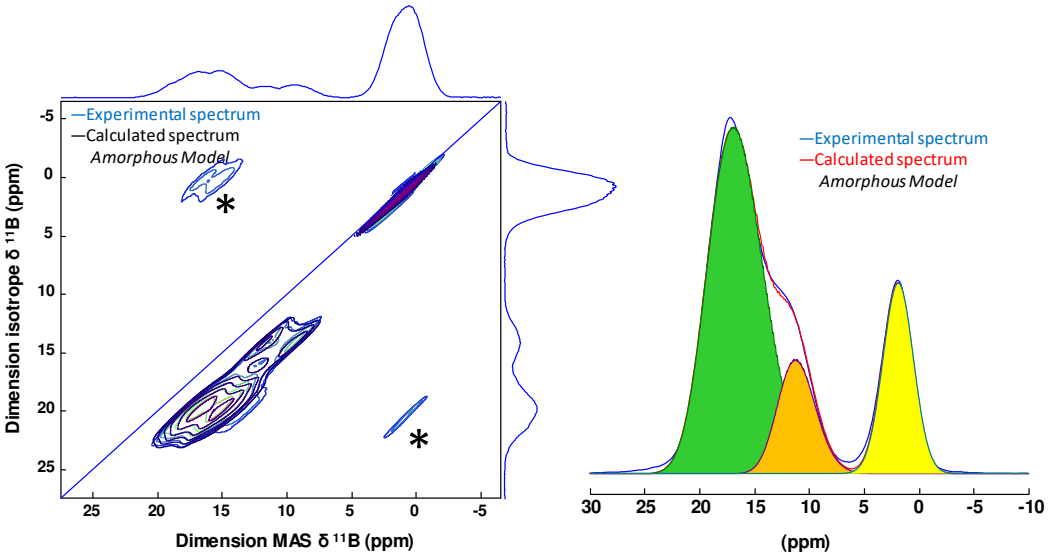


Figure 18: Spectres RMN MQMAS (gauche) et MAS (droite) ^{11}B de l'échantillons LaB31S1,7 de la série LaB30 séparé en phases par la décomposition montrée sur la figure 6, simulé avec le logiciel DM-fit implémenté du modèle amorphous. Les spectres ont été acquis à partir d'un spectromètre de 19.96 T.

Les paramètres RMN extraits à partir des simulations des spectres sont donnés dans le tableau 3. On constate que la séparation de phases affecte clairement l'environnement des unité BO_3 ($T^{1\ ou\ 2}$). En effet au cours de séparation de phases, l'augmentation du rapport molaire SiO_2/B_2O_3 entraine l'augmentation de la population des espèces BO_3 polymérisées T^3 essentiellement au détriment des espèces dépolymérisées $T^{1\ ou\ 2}$. Il n'y a pas de corrélation évidente avec l'intensité des unités BO_4. En effet, la quantité d'unité BO_4 reste comprise en 25 et 27% indépendamment du rapport SiO_2/B_2O_3 sauf pour le verre LaB31Si1,7 qui ne comporte que 20% de BO_4.

Tableau 3 : déplacement chimique isotrope et intensité relative des différents site BO_3 et BO_4 de la série LaB30, obtenus à partir de la simulation de spectres RMN MAS quantitatifs et MQMAS ^{11}B collectés à 19.96 T.

Echantillon	$BO_3(T^{1-2})$		$BO_3(T^3)$		BO_4	
	δ_{iso} (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm	I (%)
La30B30S1,3	19,6	72	-	-	2,1	28
LaB30S1,5	19,7	70	13,3	4	2,1	26
LaB30S1,6	19,6	66	13,4	6	2,1	27
LaB31S1,7	19,9	64	13,1	15	1,9	20

Nous avons également acquis des spectres à bas champ pour déterminer les paramètres quadripolaires comme nous l'avons fait avec le verre homogène de référence. Le spectre le plus représentatif de la série est représenté sur la figure 19. Les paramètres quadripolaires extraits sont indiqués sur la figure 19. Le deuxième signal de résonance qui apparait au cours de la démixtion avec un déplacement chimique isotrope de l'ordre 13 ppm attribué àdes unités BO_3 de type T^3 aun couple de valeurs C_Q =

2,56 MHz et η= 0.17. La valeur du paramètre d'asymétrie permet donc de confirmer la symétrie du site, et l'attribution à des espèces BO_3 totalement polymérisées avec 0 oxygène non pontant est cohérente. Le signal de résonance des BO_3 aux alentours de 19 ppm a quant à lui des valeurs de C_Q et η du même ordre de grandeur que les unités BO_3 dans le verre homogène, ce qui permet de l'attribuer aux unités dépolymérisées $T^{1 \text{ ou } 2}$.

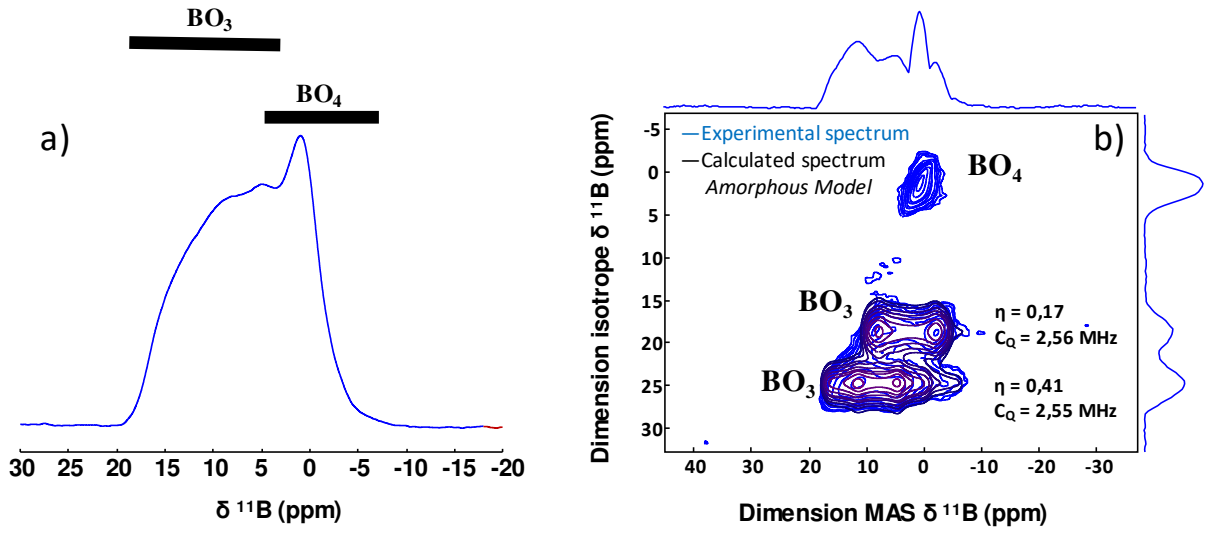


Figure 19: Spectres RMN echomas (gauche) et MQMAS (droite) ^{11}B de l'échantillon LaB31S1,7 de la série LaB30 séparé en phases selon la décomposition montrée sur la figure 6, simulé avec le logiciel DM-fit implémenté du modèle amorphous. Les spectres ont été acquis à partir d'un spectromètre de 9.4 T ce qui permet de conserver la forme de raie quadripolaire du signal des espèces BO_3.

Ainsi, au cours de la séparation, on conserverait en partie les caractéristiques du réseau borosilicate du le verre homogène dans la matrice. Pour vérifier cela, nous avons besoin d'expériences de corrélations homonucléaires entre les différentes espèces borates afin de déterminer à quelle phase amorphe elles appartiennent. Mais avant de détailler les résultats des expériences de corrélation, observons tout d'abord l'environnement du noyau ^{29}Si.

V.7.1.a. Environnement du noyau ^{29}Si : RMN MAS

Les spectres acquis pour la série LaB30 sont représentés sur la figure 20. Le signal des spectres est très large. Il s'étend sur la même gamme de déplacement chimique que le verre homogène entre -70 et -120 ppm avec la même allure. Un léger décalage du maximum du signal est observé pour le signal de résonance centré aux alentours de -85 ppm. On observe également une augmentation progressive du signal de résonance situé vers les déplacements chimiques les plus négatifs qui correspondrait à des unités SiO_4 Q^4. L'intensité du signal de résonance de ces unités Q^4 augmente également au cours de la substitution du lanthane par le silicium en fonction du rapport molaire SiO_2/B_2O_3 tout comme pour les unité BO_3 T^3. Ceci suggère que ces espèces (T^3 et Q^4) pourraient être localisées dans la même phase amorphe pauvre en lanthane. Dans le verre LaB31S1,7, on retrouve également un troisième signal de résonance centré aux alentours de -92 ppm qu'on ne retrouve pas aussi nettement dans les deux autres verres de la série séparée en phases. D'après les études microstructurales et l'analyse par EDX, il semblerait que ces unités SiO_4 soient donc présentes dans les « fleurs » car le rapport atomique La/Si est de l'ordre 0.09 dans ces domaines séparés. Ces domaines

polymérisés seraient donc composés d'unité SiO4 Q^4 et BO T^3 alors que la matrice contiendrait au contraire des unités borates et silicates plus dépolymérisées incorporant la majeure partie du lanthane.

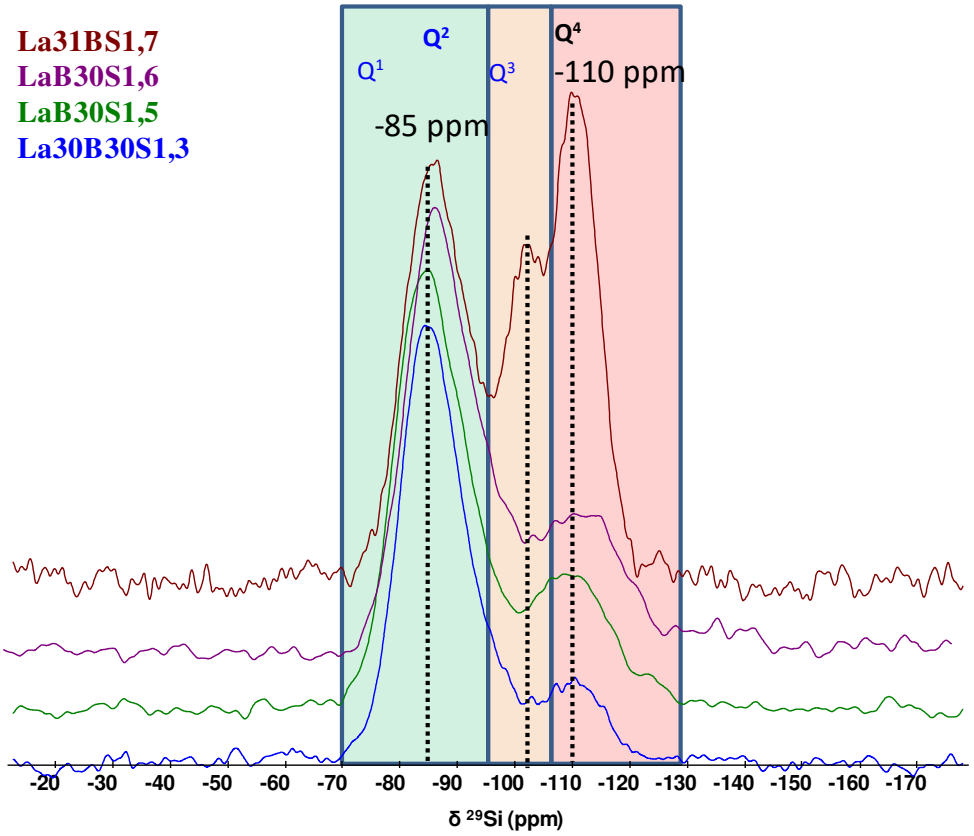


Figure 20 : Spectres RMNS MAS des verres de la série LaB30 séparés en phases, acquis à partir d'un spectromètre à 9.4 T avec des temps de recyclage de l'ordre de 5*T_1.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux échantillons La30B30S1,3 homogène et LaB31S1,7 séparé qui montrent la plus forte intensité des espèces polymérisées qui apparaissent au cours de la démixtion. On considère en effet que la structure est semblable dans tous les échantillons séparés en phases de la série LaB30 puisque l'on a observé la même microstructure et les mêmes allures de spectres RMN MAS ^{11}B et ^{29}Si, et que les valeurs La/Si sont relativement proches.

V.8. Méthodologie RMN pour l'étude de la connectivité entre deux noyaux quadripolaires

V.8.1. Proximité spatiale des unité borates

Il est très difficile d'étudier la corrélation entre deux noyaux quadripolaires. La majeure partie des schémas de recouplage dipolaire en MAS ou de recouplage par le coupage direct J ont été développés pour les noyaux de spin ½. De plus, si on veut étudier la corrélation par le couplage J, on se heurte à un problème lié à la faible intensité du couplage $B - O - B$ qui est de l'ordre de 4 Hz [18]. Il s'avère donc qu'il serait plus raisonnable de sonder la proximité ou même la connectivité à partir d'un schéma de recouplage dipolaire en MAS telle que la séquence R221 [19, 20].

Ainsi, pour explorer la proximité entre nos unités borates, de nombreuses expériences d'optimisation de la méthodologie RMN ont été effectuées. Nous présentons ici les informations les plus marquantes obtenues à partir de ces expériences puis nous donnerons les résultats de ces séquences appliquées à l'étude de la structure du réseau borosilicate de lanthane au cours de la séparation de phases pour les verres dans cette région de composition.

V.8.1.a. Recouplage dipolaire en MAS

Comme nous venons de l'évoquer, nous utilisons un schéma de recouplage 2Q-1Q de type R221 dont la séquence simplifiée est donnée sur la figure 21 pour le recouplage dipolaire en MAS.

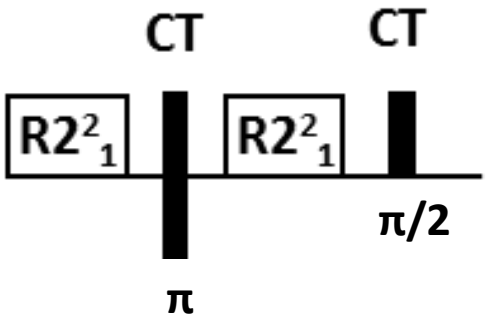


Figure 21: Représentation schématique de la séquence de recouplage dipolaire en MAS utilisant le schéma de recouplage de type R221 d'après Yu et al [19].

L'un des premiers problèmes auxquels on est confronté avec ce type d'expériences est la sensibilité à l'offset. En effet suivant la position du centre de fenêtre, l'intensité des signaux est plus moins affectée comme le montre la figure 22. Ainsi, ce type d'expériences est très difficile à réaliser pour un matériaux vitreux boraté car il est parfois difficile d'acquérir le signal sur l'ensemble de la plage de déplacement chimique utile, surtout avec les sondes habituelles. On peut, néanmoins effectuer des expériences sélectives sur les unités BO_4 et BO_3 successivement. Cependant cela prend du temps et ne permet pas d'avoir une vision de l'ensemble du spectre. La meilleure stratégie consiste ainsi à sélectionner la sonde permettant de recouvrir l'ensemble du signal avec un centre de fenêtre bien choisi.

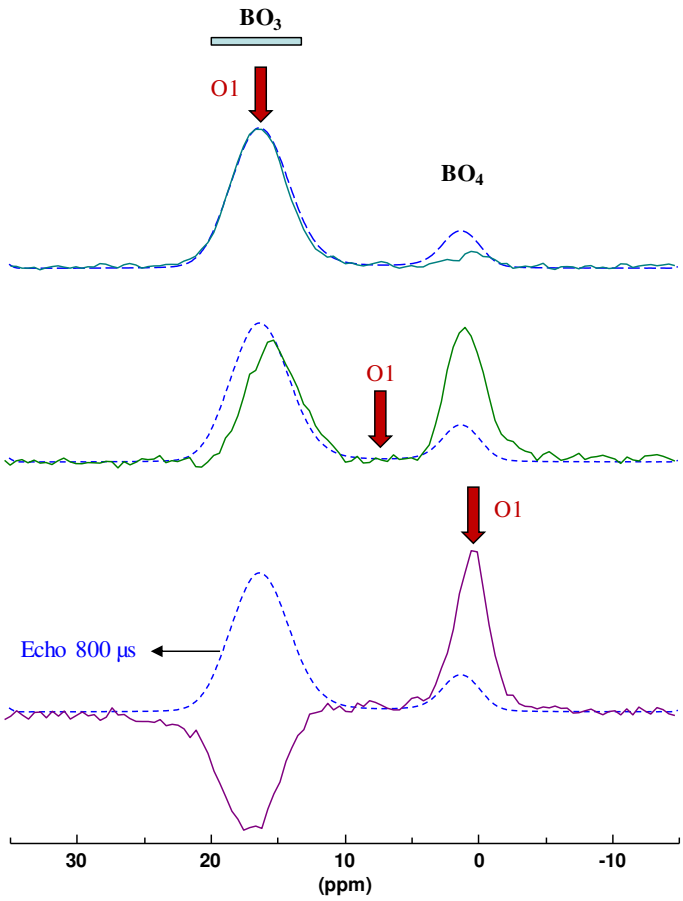


Figure 22: Illustration de la sensibilité à l'offset pour une expérience de recouplage dipolaire en MAS de type R221 à partir du verre homogène La30B30S1,3. Le spectre en bleu et pointillé représente le spectre acquis avec une expérience de type écho de Hahn. O1 représente la position du centre de fenêtre pour les différentes expériences.

Le deuxième problème lié à ce type d'expérience sur un noyau quadripolaire comme le noyau ^{11}B, est le temps de pompage nécessaire pour exciter les cohérence 2Q. En effet, les temps d'excitations peuvent être très différents entre les unités BO_3 et BO_4. Nous avons ainsi réalisé des courbes de *build up* pour déterminer le temps de pompage permettant d'obtenir l'intensité maximum d'excitation des cohérences 2Q. Les courbes obtenues pour les verres La30B30S1,3 et LaB31S1.7 sont représentées sur la figure 23.

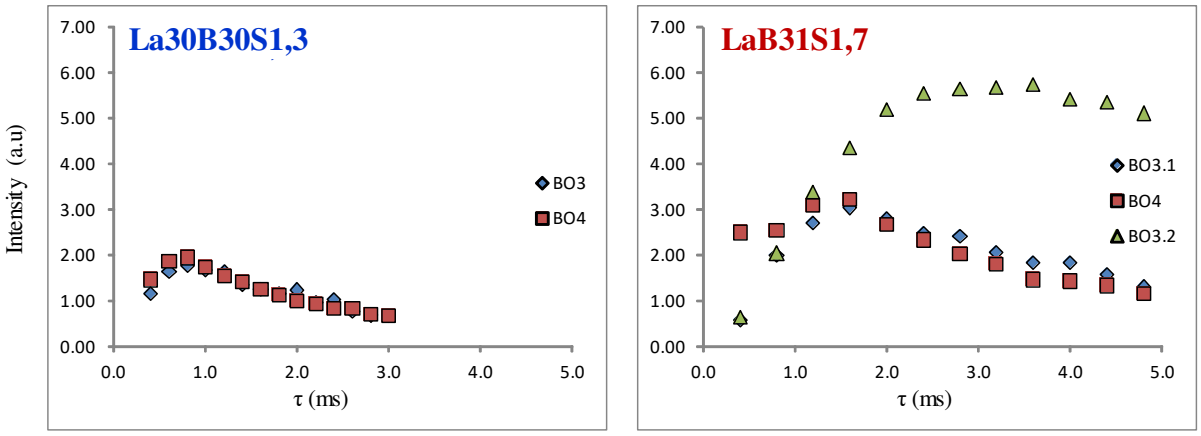


Figure 23: Courbe de *build up* de l'expérience R221 réalisée sur le verre homogène La30B30S1,3 (gauche) et le verre LaB31S1,7 (droite) séparé en phases, acquis à partir d'un spectromètre haut champ 19.96 T

Dans le verre homogène La30B30S1,3, le maximum de signal est obtenu pour un temps d'excitation des cohérences 2Q de l'ordre de 800 µs indifféremment pour les unités BO_4 et BO_3. Ce verre ne comporte qu'un seul site BO_3 de type $T^{1\text{ ou }2}$ d'après l'assignation faite en se basant sur le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires. Ainsi, pour le verre homogène, l'expérience de corrélation dipolaire en MAS utilisant le schéma de recouplage dipolaire de type R221 est effectuéeavec ce temps de pompage (800 µs). En ce qui concerne le verre séparé en phases contenant deux sites BO_3 bien distincts, on voit que le temps de pompage nécessaire pour obtenir le maximum de signal pour les deux unités BO_3 de type T^{1-2} et BO_3 de type T^3 est très différent. Alors qu'on observe quasiment le même comportement que pour le verre homogène sur les unités BO_3 T^{1-2} et BO_4. Ceci peut être lié au phénomène de relaxation des différentes unités BO_3. En effet les mesures donnent un temps de relaxation T_2 beaucoup plus long pour les unité BO_3 de type T^3 comme le verrons dans la suite. Ainsi, aucun minimum n'est observé sur la courbe de *build up* pour les unités BO_3 T^3.

Le troisième aspect qu'il convient de vérifier pour optimiser l'acquisitiondes spectres 2D de corrélation, concerne l'efficacité du recouplage. En effet l'efficacité maximale théorique pour un recouplage dipolaire en MAS pour un spin ½ est de 50% pour les schémas de recouplage habituels. Si la perte théorique du signal est importante pour un noyau de spin ½, elle l'est d'autant plus quand on considère le recouplage dipolaire dedeux noyaux quadripolaires. Ainsi, nous avons mesuré l'efficacité du recouplage en comparant les intensités relatives des spectres écho de Hahn avec les spectres 1D de corrélation (figure 24).

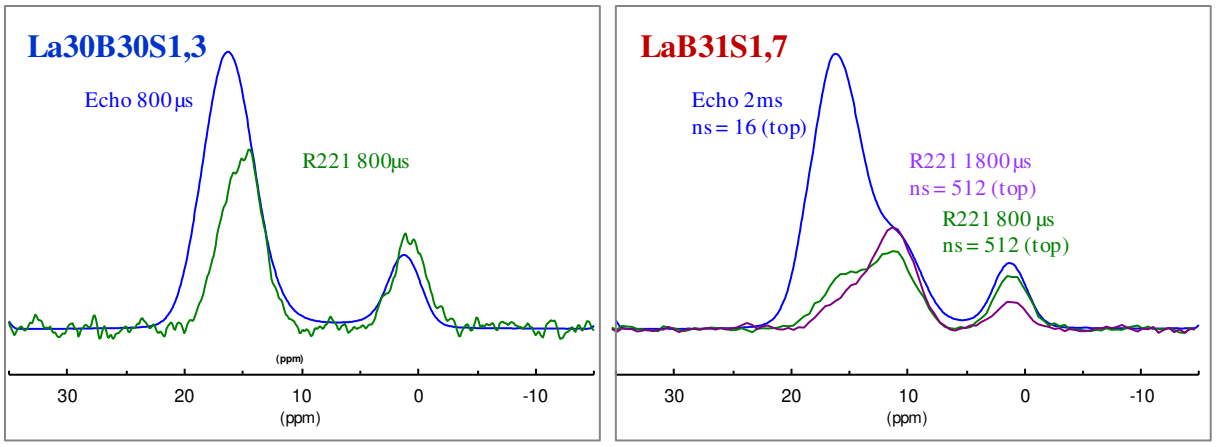


Figure 24: Comparaison des intensités des expériences echos de hahn avec les expérience 1D de recouplage dipolaire en MAS pour le verre homogène La30B30S1,3 (gauche) et le verre séparé en phases LaB31S1,7 (droite)

Le verre homogène présente une efficacité de recouplage de l'ordre de 0,6%. Ceci peut paraitre faible, mais c'est un signal suffisant pour réaliser les expériences en 2D. Sur le verre séparé en phases, en faisant le rapport des intensités entre les deux spectres, on voit que l'efficacité de la réintroduction du couplage dipolaire pour les différentes espèces dépend fortement du temps de pompage appliqué. Si on applique un temps d'excitation des cohérences 2Q de l'ordre de τ = 800 µs correspondant au maximum du signal des unités BO_4 et BO_3 T^{1-2}, le recouplage est observé pour toutes les unités borate avec une efficacité de l'ordre de 0,3%. Cependant si on applique un temps τ = 1800 µs correspondant au maximum pour les unité BO_3 T^3 sur la courbe de *build up*, on perd quasiment tout le signal des BO_3 T^{1-2}. Ainsi, il convient d'utiliser le même temps de pompage de τ = 800 µs pour réaliser les expériences 2D de corrélation pour les deux échantillons.

Une autre expérience permettant de vérifier l'efficacité de l'excitation des cohérences 2Q a été réalisée. Il s'agit de l'analyse en phase qui permet de visualiser sur un spectre 2D les populations des différentes cohérences. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 25.

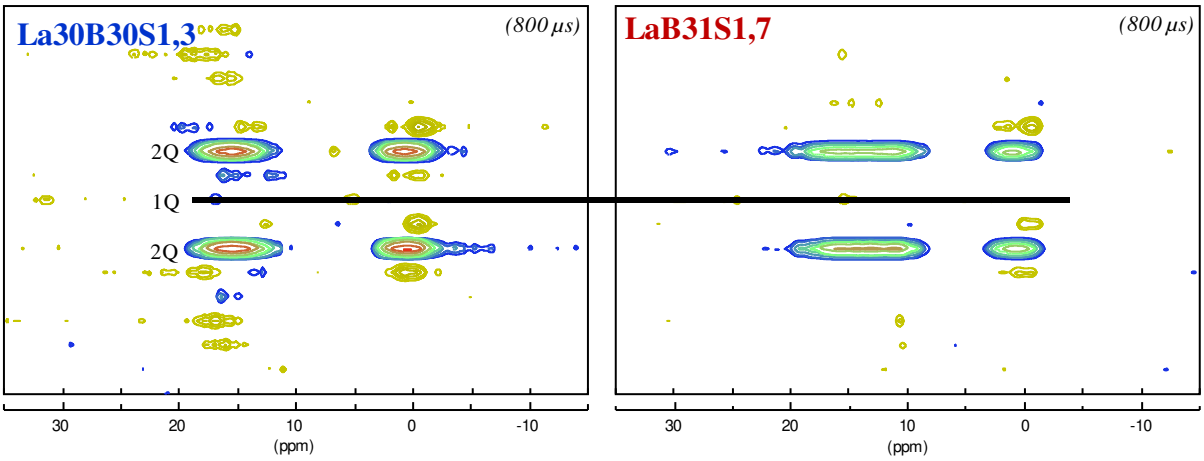


Figure 25: Analyse en phase permettant d'observer les transition excitées lors de l'expérience de recouplage dipolaire en MAS R221.

On peut constater sur la figure 25 que cette expérience est très efficace car on arrive à exciter de façon sélective les cohérences 2Q sans résidu sur les autres cohérences (ici 1Q).

Une fois cette méthodologie d'optimisation exposée, nous pouvons passer aux résultats obtenus à partir des paramètres d'acquisition des expériences R221 que l'on vient d'énoncer (figure 26).

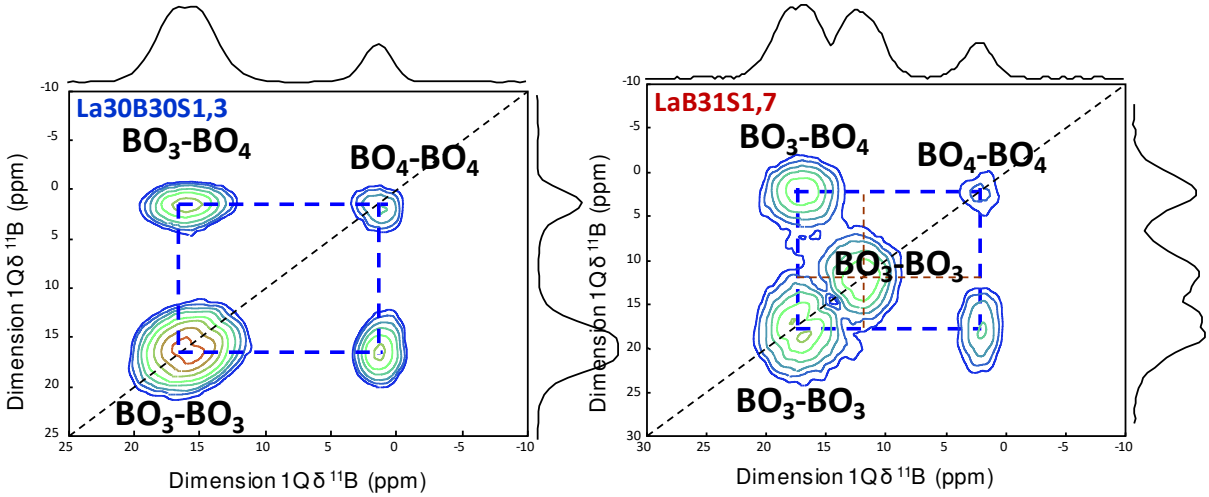


Figure 26: Spectres RMN de corrélation 2Q-1Q traités avec un shearing (procédure de cisaillement) qui permet une représentation 1Q-1Q pour les verres La30B30S1,3 homogène et LaB31S1,7 démixé, en utilisant le schéma de recouplage R221 avec un temps d'excitation des cohérences 2Q de 800 µs. Les spectres sont acquis avec un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de 20 kHz.

Comme on pouvait s'y attendre, le verre homogène présente quatre taches de corrélation : deux sur la diagonale et deux autres hors diagonale. Les taches de corrélation sur la diagonale sont les taches d'autocorrélation. Elles correspondent à des unités BO_4 proches d'autres unités BO_4 et à des unités BO_3 T^{1-2} proches d'autres unités BO_3 T^{1-2}. Les taches hors diagonale correspondent à des BO_4 spatialement proches de BO_3 et vice versa.

En ce qui concerne le verre séparé en phases, les mêmes signaux que ceux observés pour le verre homogène sont présents. Toutefois on observe une troisième tache sur la diagonale qui correspond aux unités BO_3 T^3 qui sont proches d'autres unités BO_3 T^3. Cependant, ces unités BO_3 T^3 ne présentent aucun signal de corrélation avec les autres unités borates BO_3 T^{1-2} et BO_4. Ceci est une preuve que ces unités se trouvent dans des phases bien distinctes car même avec des temps de pompage aussi long, aucune corrélation n'est observée entre les espèces.

Les résultats de ces expériences sont en parfait accord avec ceux déduits de l'étude microstructurale et des expériences RMN MAS ^{11}B et ^{29}Si. En effet ces résultats montrent clairement la séparation spatiale des unités BO_3 de type T^3 des autres unités BO_3 T^{1-2} et BO_4 L'expérience de recouplage dipolaire apporte une preuve d'une séparation de phases où les unités BO_3 T^{1-2} et BO_4 partagent une proximité spatiale (matrice de contraste clair en imagerie des électrons rétrodiffusés MEB du fait de la présence du lanthane) et où les unité BO_3 (T^3) caractérisent une autre phase (phase 'fleur' également riche en silicium et de contraste sombre en imagerie MEB). La figure 27 permet de résumer les propriétés structurales du réseau déduites de l'environnement du noyau ^{11}B.

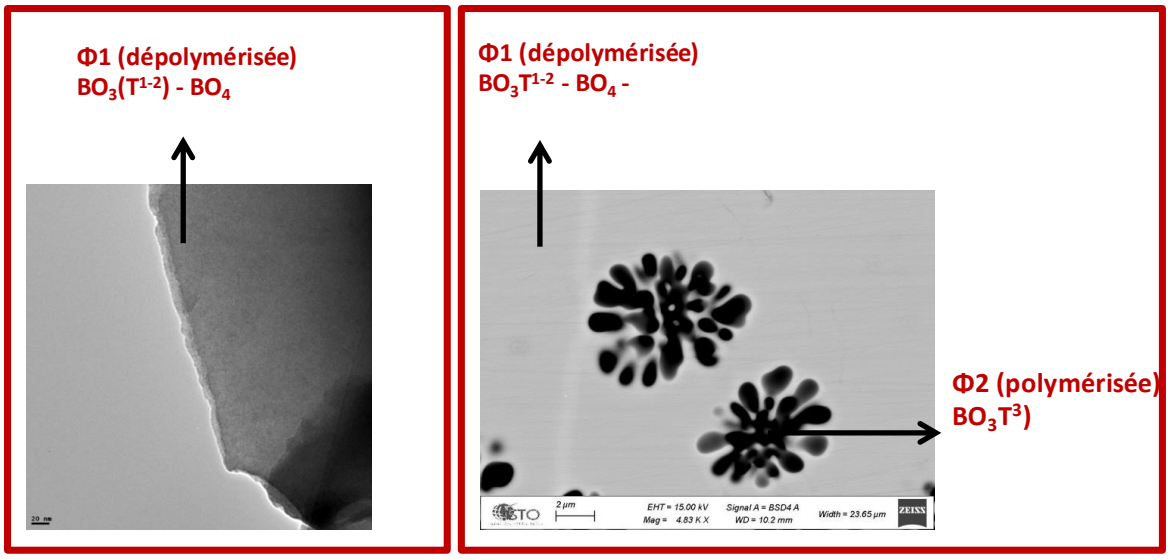


Figure 27: Localisation des différentes unités borate dans les verres de la série LaB30 du système LaBS.. La séparation de phases observée lors de la substitution de l'oxyde de lanthane par la silice est caractérisée par la formation d'unités BO_3 très polymérisées (T^3) présentes dans les « fleurs », au détriment des unités BO_4 et BO_3 (T^{1-2}) dépolymérisées présentes dans le verre homogène et la matrice du verre séparé.

V.8.1.b. INADEQUATE refocalisé filtré 2Q entre ^{11}B-^{11}B

Nous tenterons maintenant de sonder la connectivité entre les différentes espèces borate. Pour cela, nous utilisons l'expérience INADEQUATE refocalisée et filtrée 2Q. Cette expérience permet d'obtenir le signal des unités borate liées au moins à une autre unité borate. Cependant, tout comme le recouplage dipolaire en MAS, ce type d'expérience est très difficile à réaliser avec des noyaux quadripolaires, en particulier le noyaux ^{11}B dont le couplage J avec un autre noyau ^{11}B dans les borosilicates est de l'ordre de 4 Hz [18]. Nous avons tout de même développé une méthode permettant de sonder cette connectivité en contrôlant le dipolaire réintroduit. En effet en utilisant la séquence Inadéquate refocalisée et filtrée 2Q, l'intégralité du signal est perdue lorsque l'on est parfaitement à l'angle magique. Ceci pourrait être dû à la faible intensité du couplage J entre deux noyaux ^{11}B. Toutefois, on peut réintroduire une partie du couplage dipolaire en se plaçant volontairement hors angle magique, tout en utilisant la même séquence. Les mêmes étapes que celles utilisées pour l'expérience R221 ont été mises en œuvre pour optimiser cette expérience qui toutefois ne comporte pas de problème d'offset.

Les courbes de *build up* obtenues pour les deux verres sont représentées sur la figure 28. Le maximum de signal est obtenu pour le même temps d'excitation des cohérences 2Q pour toutes les unités borate et vaut τ = 6 ms.

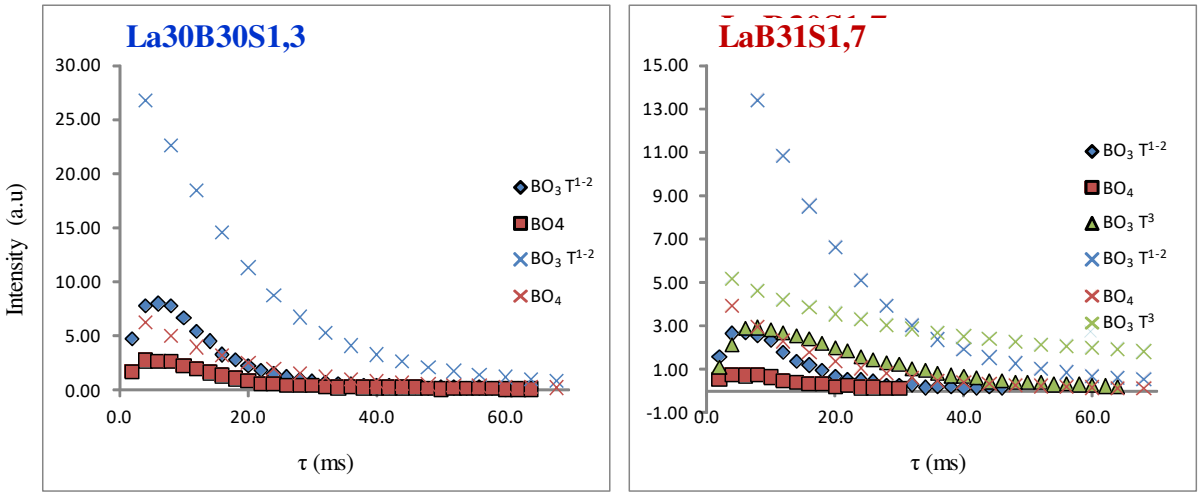


Figure 28: Courbe de buil up obtenus à partir de la séquence INADEQUATE refocalisé et filtré 2Q collectés à partir d'un spectromètre de 19.96 T.

Nous avons mesuré l'efficacité de l'expérience de la même manière que pour le R221, et on obtient une efficacité de l'ordre de 0.07%.

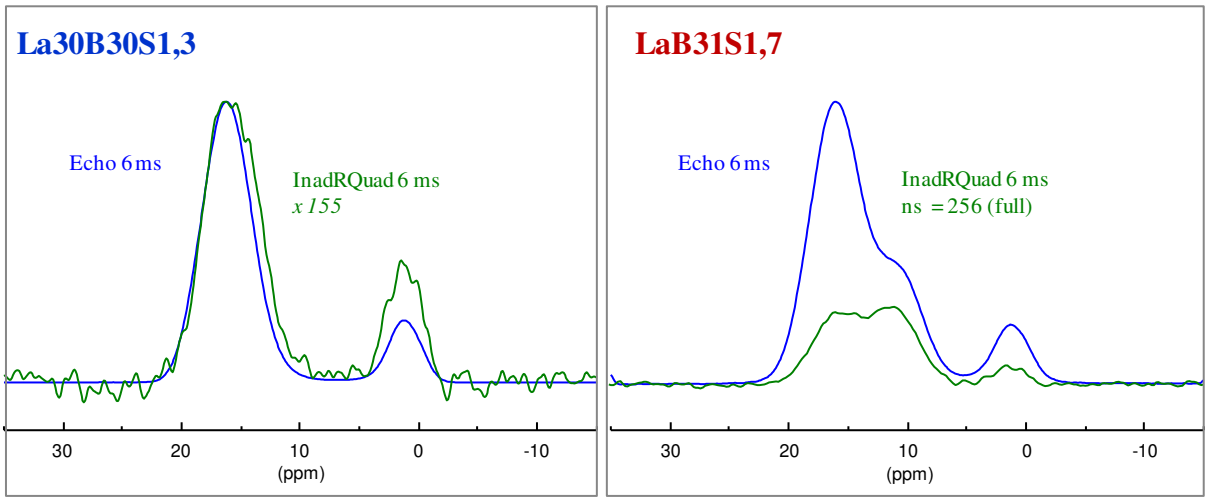


Figure 29: Efficacité de l'expérience INADEQUATE ^{11}B refocalisée et filtrée 2Q pour les verres La30B30S1,3 homogène et LaB31S1,7 démixé, d'après la comparaison du spectre acquis avec un temps de pompage de 6 ms et le spectre enregistré par écho de Hahn .

L'analyse en phase à partir de cette séquence est présentée sur la figure 30. On observe sur ces spectres que les populations de spins sont réparties sur toutes les cohérences mais qu'une majorité des spins n'est pas excitée aux cohérences 2Q. Ceci suggère donc que cette expérience est moins efficace que le recouplage dipolaire en MAS. Toutefois elle fournit des informations précieuses sur la connectivité alors que l'expérience de recouplage dipolaire, notamment dans les conditions de temps de pompage que nous avons utilisées, ne fournit qu'une information sur la proximité spatiale.

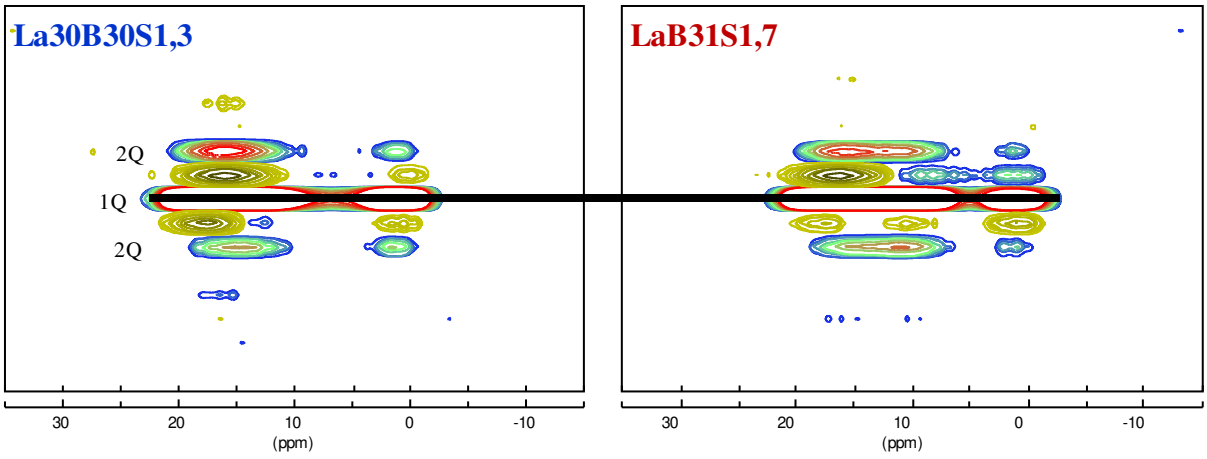


Figure 30: Analyse en phase des verres La30B30S1,3 homogène et LaB31S1,7 démixé, permettant d'observer les transitions excitées lors de l'expérience INADEQUATE ^{11}B refocalisée et filtrée 2Q .

Les spectres 2D collectés après l'optimisation de tous ces paramètres sont présentés sur la figure 31. Les signaux sont les mêmes que ceux observés pour les expériences dipolaires aussi bien dans le verre homogène que démixé. Ainsi, nous pouvons affirmer que les unités présentes dans le verre homogène sont connectées entre elles. Dans les verres séparés en phases, on retrouve les mêmes signaux que pour le verre homogène que nous associons à la matrice résiduelle avec les mêmes unité BO_3 (T^{1-2}) et BO_4, tandis que les domaines séparés en fleurs sont composés d'unités BO_3 T^3 connectées au moins à une autre unité BO_3 T^3.

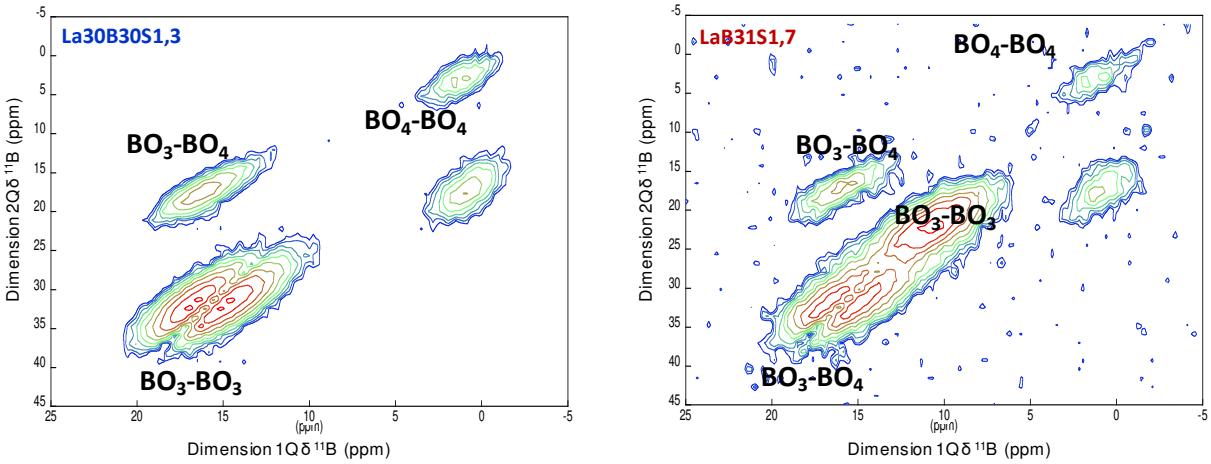


Figure 31: Spectre Spectres RMN de corrélation 2Q-1Q des verre La30B30S1,3 homogène et LaB31S1,7 démixé, obtenus à partir de la séquence INADEQUATE refocalisée et filtrée 2Q avec un temps d'excitation des cohérences 2Q de 6 ms. Les spectres sont acquis avec un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de 20 kHz.

Les résultats de ces expériences confortent les hypothèses faites à partir des observations en microscopie et précisent encore des résultats des expériences de corrélation par le dipolaire, résumées figure 27. Cependant si on veut décrire plus finement le réseau borosilicaté, nous avons besoin d'informations supplémentaires concernant la proximité et la connectivité entre les espèces borate et silicate au cours de la séparation de phases, car dans le verre homogène, on s'attend à ce que toutes les entités soient corrélées.

.

V.8.2. Proximité spatiale des unités borates et silicates : Corrélation hétéronucléaire ^{11}B ^{29}Si

Les expériences réalisées pour sonder la proximité et la connectivité entre les hétéronoyaux ^{11}B et ^{29}Si sont des expériences HMQC exploitant l'interaction dipolaire (D-HMQC) ou le couplage J (J-HMQC). Ces expériences sont plus simples à mettre en œuvre que celles de corrélations homonucléaires que l'on vient de décrire. Ainsi, aucune méthodologie spécifique n'a été développée pour leur optimisation. Les expériences HMQC sont réalisées avec une détection sur le noyau ^{11}B (temps de relaxation plus court et meilleure sensibilité). Ces expériences fournissent le signal des noyaux ^{11}B proches ou connectés au moins à un voisin ^{29}Si selon qu'on utilise le dipolaire ou le J. Les spectres obtenus à partir des expériences D-HMQC sont représentés sur la figure 32.

.

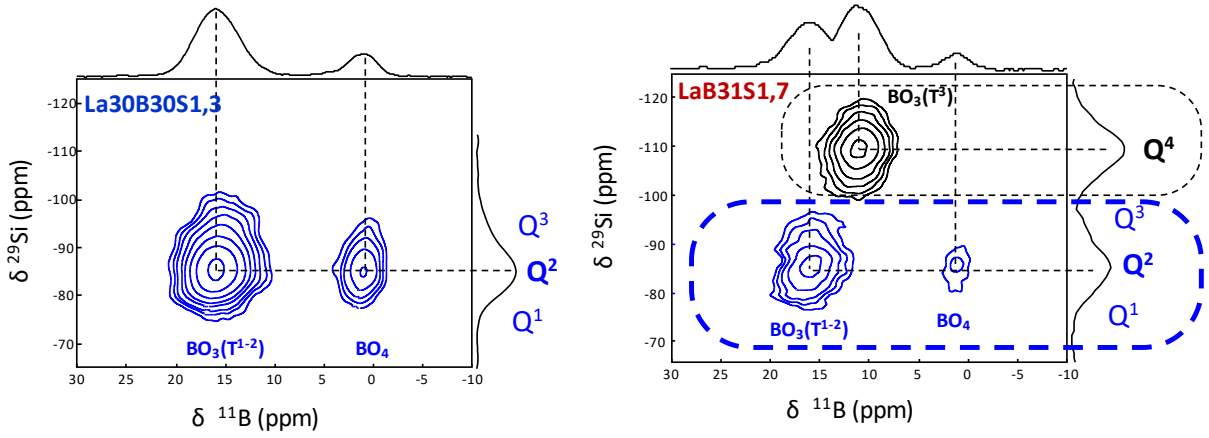


Figure 32: Spectres RMN D-HMQC des verres La30B30S1,3 homogène (gauche) et LaB31S1,7 séparé en phases (droite) collectés à partir d'un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de l'échantillon de 20 kHz.

Dans le verre homogène, toutes les unités borate partagent un signal de corrélation avec les unités silicate. Au cours de la séparation de phases, Les entités BO_3 (T^3) totalement polymérisées qui apparaissent ne corrèlent qu'avec les entité SiO_4 de type Q^4 dont l'intensité croit également au cours de la séparation de phases. Ainsi, nous pouvons définitivement nous prononcer sur la répartition des différentes unités borate et silicate par rapport à la matrice ou les domaines séparés. En effet l'analyse semi quantitative en EDX donne des valeurs La/Si de 0,09 dans le domaine séparé. Ce sont donc des domaines très polymérisés étant donné que le lanthane est le seul cation modificateur de réseau dans le système LaBS. Ainsi, ces domaines en forme de fleurs riches en SiO_2 constitueraient un réseau borosilicate très polymérisé composé d'unités BO_3 (T^3) et SiO^4 Q^4. Les spectres déduits des expériences J-HMQC viennent confirmer ce résultat (figure 33). En effet comme on peut le voir sur le spectre, le signal observé pour l'expérience J-HMQC traduit la connectivité entre les BO_3 T^3 et SiO_4 Q^4. Aucun signal n'est observé pour les autres unités BO_3 et BO_4. Comme nous l'avions évoqué, ceci ne veut pas forcément dire qu'il n'y a pas de connectivité entre ces unités borate et silicate plus dépolymérisées, mais plutôt qu'il est difficile d'obtenir du signal probablement à cause des temps de relaxation T_2 extrêmement courts (inférieurs à 0.5 ms) de ces unités (figure 33).

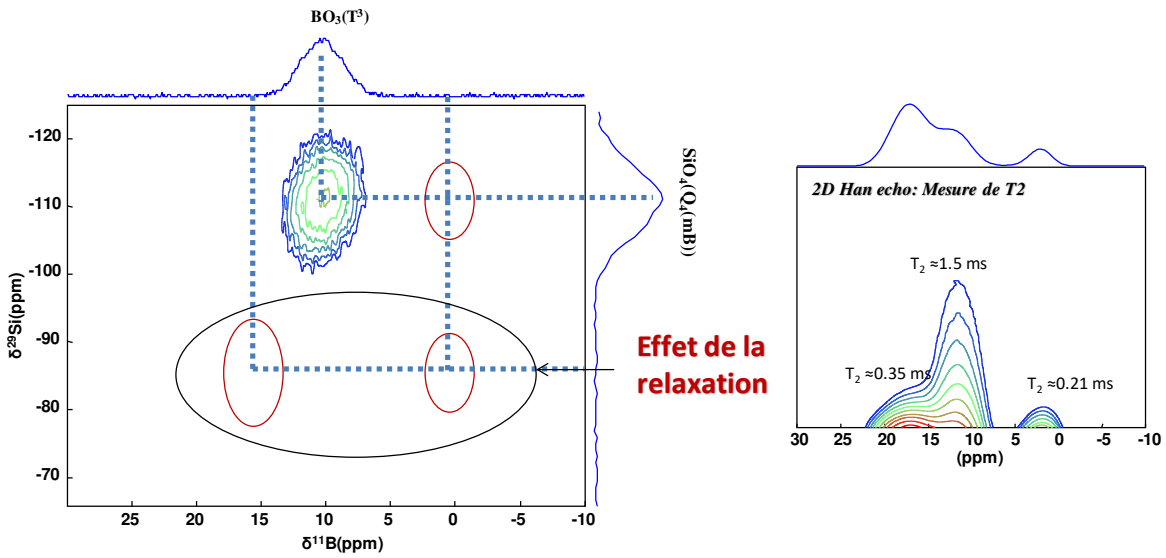


Figure 33: Spectres J-HMQC du verre LaB31S1,7 séparé en phases (gauche) et écho de Hahn 2D du même verre pour mesurer les temps de relaxation T_2 des différentes unités BO_n. Les temps de relaxation ont été obtenus en simulant le spectre 2D d'écho de Hahn avec le logiciel DM-fit.

V.8.3. Résumé :

Le système LaBS est caractérisé par un domaine de vitrification très restreint. Le domaine de formation de verres homogènes est entouré de part et d'autre part, un domaine propice à la séparation de phases vers le pôle B_2O_3, et d'autre part, par une région de cristallisation partielle des verres vers le pôle La_2O_3. Cette tendance à la cristallisation est donc fortement liée à la présence des cations La^{3+} dont l'intensité très élevée de la force de champ pourrait favoriser la formation de silicates de lanthane ou de borosilicates de lanthane comme nous l'avons vu avec la série de verres La30B à 30% molaire de La_2O_3.

D'après les spectres RMN MAS ^{11}B et ^{29}Si, le verre homogène de référence La30B30S1,3 est caractérisé par un réseau plutôt dépolymérisé composé d'unités BO_3 ($T^{1\text{ ou }2}$), BO_4 et des unités SiO_4 principalement de type Q^2 d'après la position du maximum d'intensité du spectre RMN MAS ^{29}Si. Ces unités partagent entre-elles des liaisons chimiques qui assurent l'homogénéité du réseau borosilicaté. Même si ce réseau est partiellement dépolymérisé, on mesure une température de transition vitreuse assez élevée, de l'ordre de 718 °C.

Au cours de la séparation de phases pour des verres avec un taux de B_2O_3 aux alentours de 30% molaire de la série LaB30, les spectres RMN ^{11}B et ^{29}Si montrent la formation de deux réseaux borosilicatés distincts. En effet un deuxième réseau plus polymérisé composé de SiO_4 Q^4 et BO_3 T^3 se forme à partir d'une matrice de verre enrichie en silice au détriment du lanthane, contenant les mêmes unités structurales que le verre homogène. Ces verres séparés en phases sont caractérisés par une température de transition vitreuse plus basse, de l'ordre de 704°C même s'ils sont paradoxalement moins riches en La_2O_3, traduisant le plus fort degré de dépolymérisation spécifique à la matrice (en comparaison du verre homogène), en présence de phases séparées ici en fleur (particulièrement polymérisées). Ainsi, la séparation du réseau en deux sous-réseaux vitreux a une influence sur le comportement thermique du verre et en l'occurrence sur la température de transition vitreuse.

La figure 34 résume les résultats structuraux rassemblés à partir des différentes expériences de corrélation mises en œuvre ici.

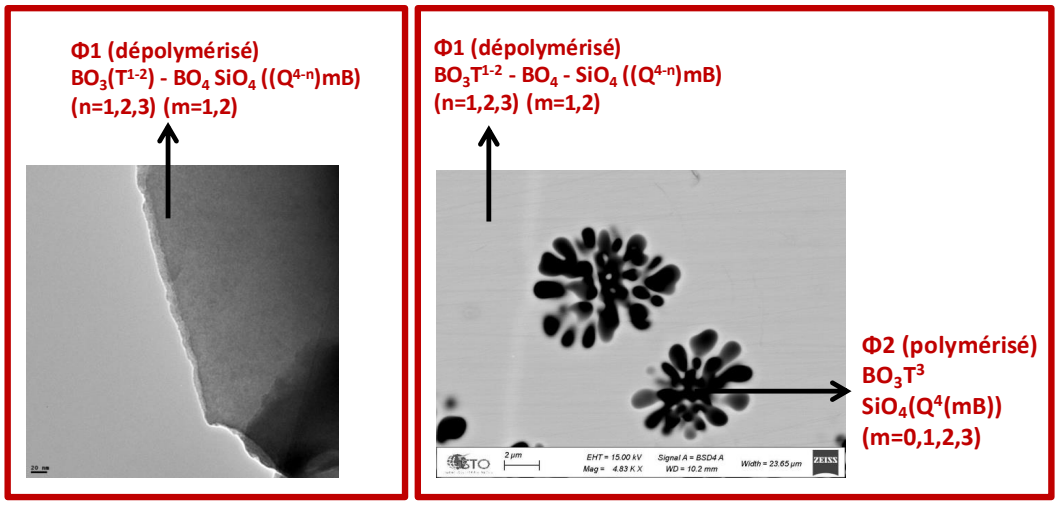


Figure 34: Localisation des différentes unités borates et silicates dans les verres de la série LaB30 du système LaBS. La matrice du verre homogène est constituée des mêmes espèces borosilicatées que la matrice du verre séparé en phases, aux intensités près. La séparation de phases est associée à la formation d'unité BO_3 très polymérisées (T^3) présentes dans les « fleurs » et connectées avec des silicates de type SiO_4 Q^4.

V.8.4. Déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si

A partir des informations obtenues grâce aux différentes expériences RMN, nous pouvons calculer le nombre d'oxygènes non pontants au voisinage du silicium et proposer les espèces susceptibles d'être présentes pour la déconvolution des spectres RMN MAS ^{29}Si. La méthode qu'on utilise est donc basée sur le calcul des charges à partir de la quantification des spectres RMN MAS ^{11}B, comme nous l'avons fait avec les aluminosilicates du système LaAS au chapitre 4. Le tableau 4 donne les valeurs du nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre SiO_4 d'après les intensités relatives au unités BO_4 et BO_3 T^{1-2} déterminées à partir de la simulation des spectres ^{11}B.

Tableau 4 : Calcul du nombre d'oxygènes non pontants par silicium ONP/Si déterminé à partir des unités BO_3 T^1 et BO_3 T^2 présentes dans les verres LaBS de la série LaB30 des verres homogènes

Echantillon	BO_3 T^2: ONP/Si Si : BO_3 T^2	BO_3 T^1: ONP/Si Si : BO_3 T^1
La30B30S1,3	4,0	1,9
LaB30S1,5	3,7	1,1
LaB30S1,6	3,4	0,7
LaB31S1,7	2,9	0,2

D'après le tableau 4, on voit qu'avec l'hypothèse de la présence d'espèce BO_3 de type T^2, le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre Si est très grand (compris entre 2,9 et 4) et ne peux être corrélé avec la gamme de déplacements chimiques dans laquelle se trouve le signal de résonance des spectres RMN MAS ^{29}Si. Si en revanche, on suppose que les unités BO_3 présentes dans ce réseau sont des espèces BO_3 de type T^1, les valeurs trouvées pour les échantillons LaB30S1,6 et LaB31S1,7 qui

sont respectivement de 0,7 et 0,2 sont plutôt raisonnables avec la gamme des déplacements chimiques des spectres RMN MAS ^{29}Si et peuvent être mis en relation avec la présence d'espèces Q^2 et Q^3 respectivement. Toutefois, les valeurs trouvées pour les verres homogènes La30B30S1,3 et LaB30S1,5 sont plutôt élevées et ne peuvent être conciliées avec la chimie du verre attendu. Ceci suggère la présence d'oxygènes non pontants au voisinage des unité BO_4 dans ces verres. En effet la valeur du déplacement chimique isotrope des unités BO_4 est de l'ordre de 2 ppm et cette valeur élevée pourrait être expliqué par la présence d'oxygène non pontants. Si on fait l'hypothèse d'un oxygène non pontant par tétraèdre BO_4, on trouve alors les valeurs données dans le tableau 5.

Tableau 5: Calcul du rapport ONP/Si pour les verres La30B30S1,3 et LaB30S1,5 à partir de l'hypothèse d'unités BO_3 de type T^1 et d'un oxygène non pontant par tétraèdre BO_4.

Echantillon	ONP/Si Si : BO_3 T^1 & 1 ONP/BO_4
La30B30S1,3	0,8
LaB30S1,5	0,2

Les valeurs trouvées pour ces deux verres à partir de cette hypothèse sont plus cohérentes que celles trouvées dans la tableau 4. Ainsi, pour ces verres, on aurait le même comportement que celui observé avec les verre LaAS à savoir la présence d'oxygènes non pontants dans l'environnement des tétraèdres AlO_4 ou BO_4 déjà porteurs d'une charge négative, ce qui diffère de la vision classique que l'on a de la distribution des oxygènes non pontants dans ces réseaux.

A partir de ce calcul, on pourrait proposer une simulation du spectre RMN ^{29}Si et une attribution des espèces Q^n(mB), toutefois le paramètre concernant la largeur des composantes gaussiennes attendues dans de tels systèmes n'est pas disponible dans la littérature, ce qui entraine une forte incertitude concernant le nombre de composantes à introduire pour la simulation du signal RMN. A ce stade nous ne pouvons donc pas proposer de déconvolution. Des expériences supplémentaires de type INADEQUATE filtrées multi quanta sont indispensables pour pouvoir fixer les largeurs de raie et aborder la déconvolution des signaux RMN ^{29}Si.

V.9. Présentation des séries de verres BaBS

Les borosilicates de baryum du système BaBS $BaO-B_2O_3-SiO_2$ sont des verres bien connus dans la littérature. Les études des verres de ce système ont débuté dans les années 1950 lié aux nombreuses applications potentielles qu'offrent ces verres [1, 3]. L'étude de la séparation de phases dans ces systèmes est très appropriée car son diagramme de phases, déterminé par Levin et al. [4] présente un large domaine d'immiscibilité, comme on peut le voir sur la figure 35.

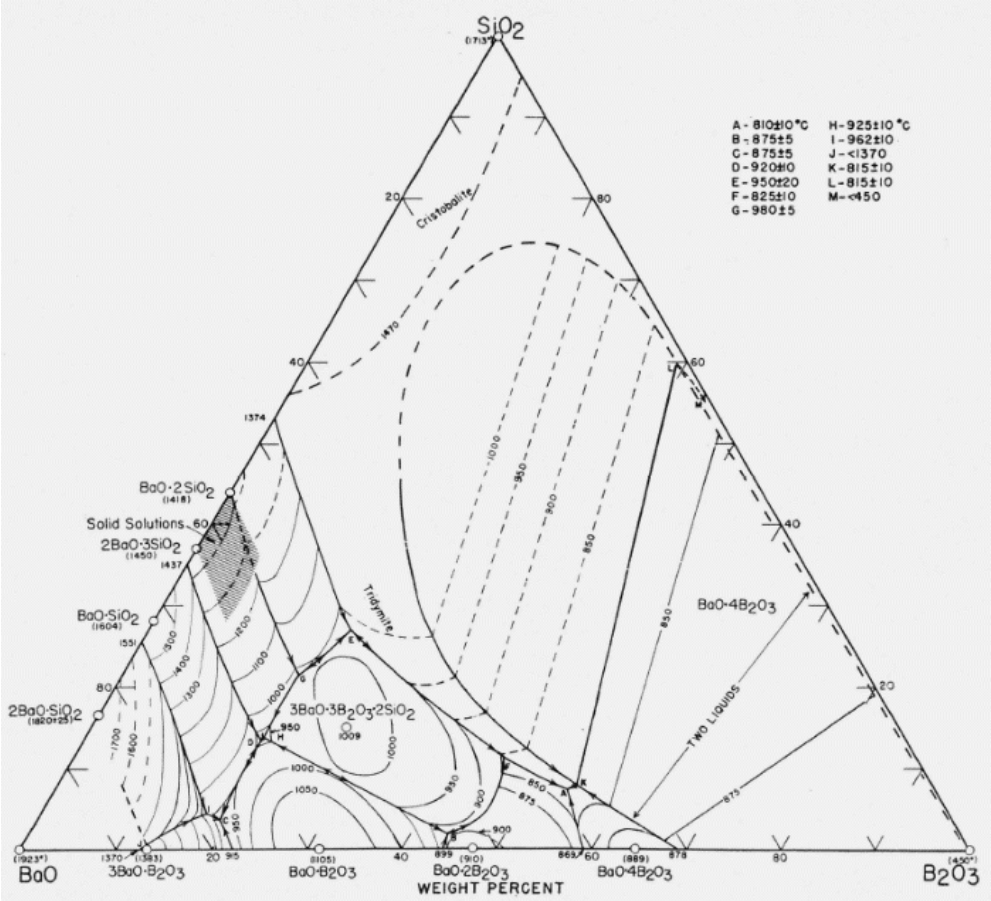


Figure 35: Diagramme de phases du système $BaO-B_2O_3-SiO_2$, montrant les isothermes, les limites et points invariants ; figure extraite de [21]

En se servant de ce diagramme comme base, nous avons choisi une ligne de composition traversant le domaine de démixtion (figure 35). Les échantillons sont nommés BaBSxy avec x (2 premiers chiffres) qui représente la quantité de SiO_2 en %molaire et y le rapport 2Ba/B. Les compositions synthétisées sont résumées dans le tableau 6.

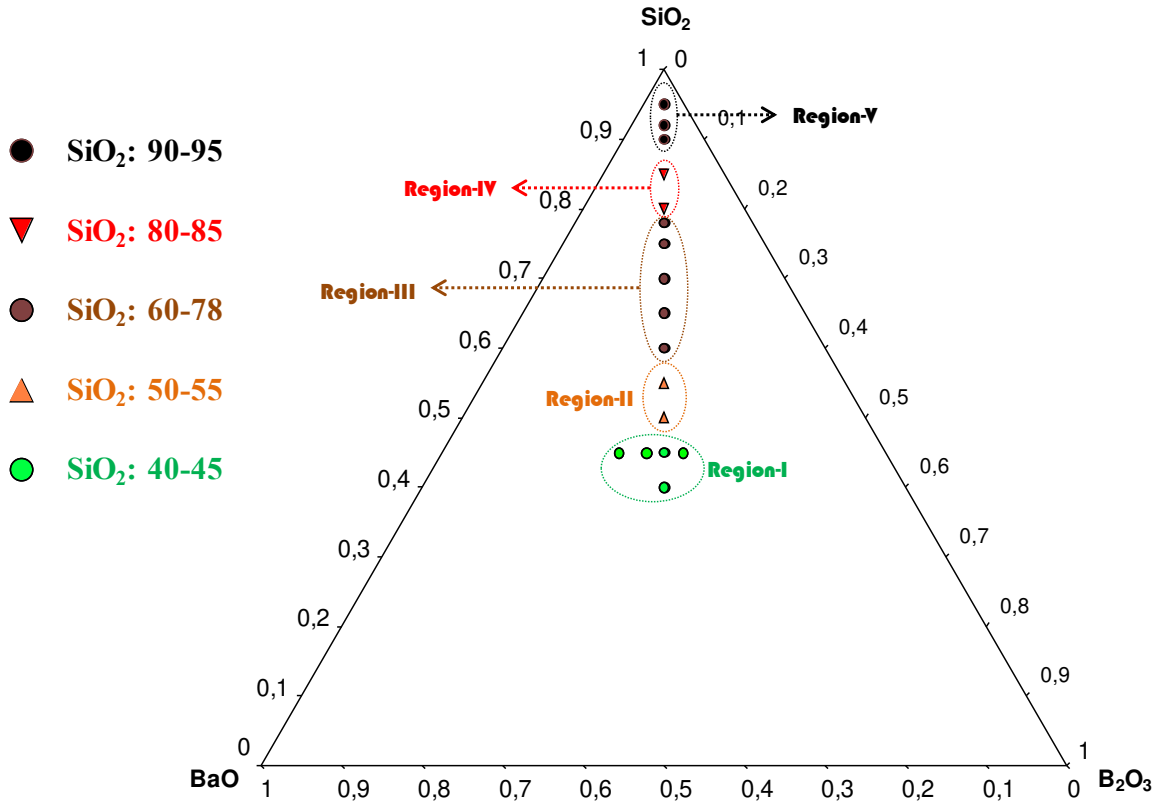


Figure 36: diagramme ternaire SiO_2 – BaO – B_2O_3 présentant les verres BaBS synthétisés dans cette étude. Les compositions sont données en % molaire.

Les verres sont divisés en cinq régions en fonction de l'aspect macroscopique ou de la microstructure lorsque les aspects macroscopiques sont proches. La région 1 est composée d'échantillons totalement transparents. L'échantillon BaBS451 (figure 36a) est l'échantillon de référence pour observer l'évolution de la structure au cours de la séparation de phases. La température de synthèse des verres transparents est de 1350°C. La région II est composée de deux échantillons BaBS501 et BaBS551 qui sont formés de deux couches macroscopiquement visibles figure 36b) et b'). La couche du dessus est opaque et celle du dessous est totalement transparente. Les régions III et IV sont constituées par des échantillons totalement opaques. Il s'agit des échantillons avec un taux de SiO_2 compris entre 60 et 78 %molaire : BaBS601-651-701-751-781-851. Ces échantillons sont synthétisés entre 1450 et 1550°C. La région V est quant à elle composée de 3 échantillons d'aspect opalescent. C'est la série avec la plus haute teneur de SiO_2 : BaBS901-921-951. La synthèse des échantillons de cette composition est délicate car la température de fusion est élevée (1600°C) et l'oxyde de bore s'évapore, entrainant l'apparition de bulles dans le verre figure 36e'). Des analyses ICP des échantillons sont à l'étude afin de contrôler la composition réelle des échantillons des séries IV et V élaborés aux températures les plus élevées.

Tableau 6: compositions en pourcentage molaire d'oxydes des échantillons du système borosilicate de baryum étudié. Le rapport Ba/B est fixé à 0.5 pour la majorité des échantillons. L'aspect macroscopique des échantillons est décrit sur la dernière colonne, la majeure partie des échantillons sont opaques.

	Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	2.Ba/B	SiO_2/B_2O_3	Type de trempe	Aspect macroscopique
Région I	BaBS450,8	25	30	45	0,8	1,5	Air	Transparent
	BaBS451	27,5	27,5	45	1	1,64		Transparent
	BaBS451,2	30	25	45	1,2	1,8		Transparent
	BaBS451,8	35	20	45	1,8	2,25		Transparent
Région II	BaBS501	25	25	50	1	2	Eau	Biphasé
	BaBS551	22,5	22,5	55	1	2,44		Biphasé
Région III	BaBS601	20	20	60	1	3		Opaque
	BaBS651	17,5	17,5	65	1	3,71		Opaque
	BaBS701	15	15	70	1	4,67		Opaque
	BaBS751	12,5	12,5	75	1	6		Opaque
	BaBS781	11	11	78	1	7,09		Opaque
Région IV	BaBS851	7,5	7,5	85	1	11,33		Opaque
Région V	BaBS901	5	5	90	1	18		Opalescent
	BaBS921	4	4	92	1	23		Opalescent
	BaBS951	2,5	2,5	95	1	38		Opalescent

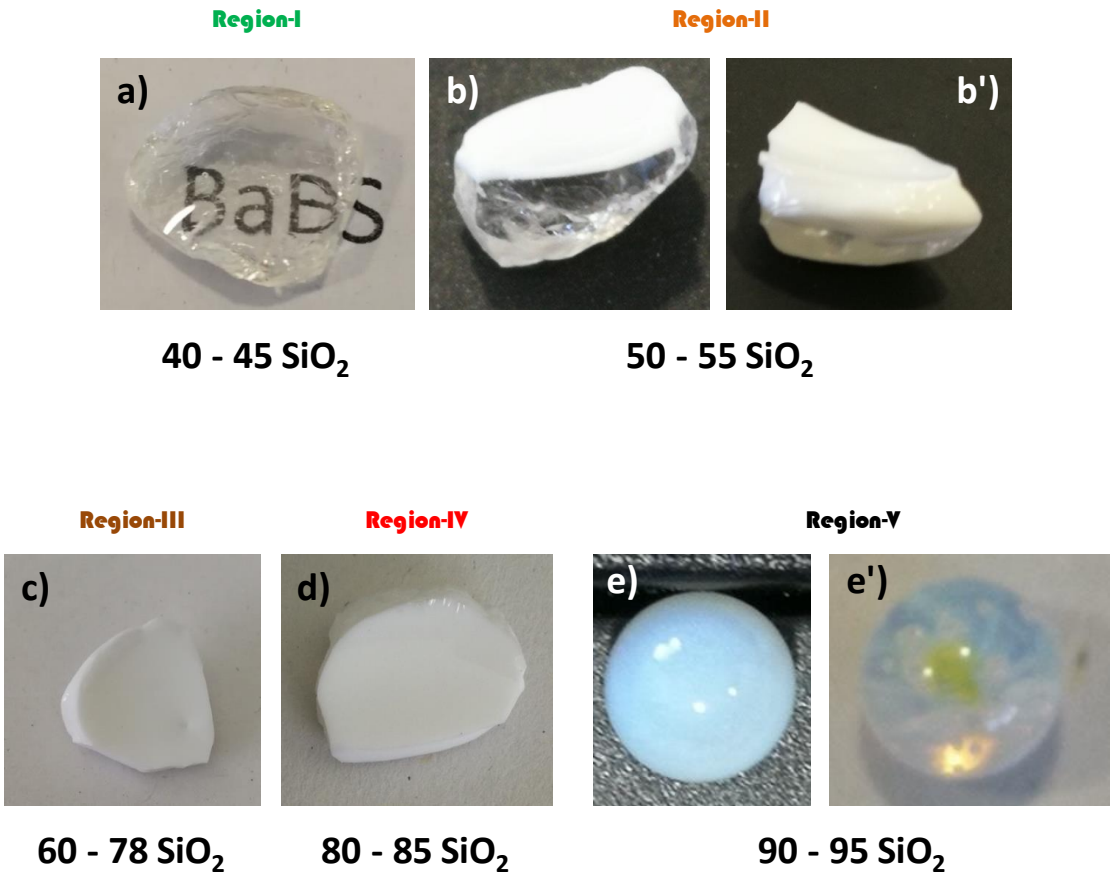


Figure 37: aspect visuel des verres de la série BaBS. a) illustre la transparence des échantillons de la région I, b) et b') échantillons de la région II dont la phase opaque en couche supérieure s'épaissit avec l'augmentation de la quantité de SiO_2, c) et d) témoignent de l'opacité des échantillons entre 60 et 85 % molaire de SiO_2, e) et e') montrent l'opalescence à des taux élevés de SiO_2 (> 90% molaire). On peut également observer dans e') des bulles de gaz synonyme de l'évaporation de l'oxyde de bore.

V.9.1. Etudes microstructurales

Avant d'effectuer des observations par microscopie électronique, nous avons vérifié le caractère amorphe des échantillons par diffraction des rayons X sur de la poudre de verre. Les diffractogrammes ne présentent aucun pic de cristallisation comme en témoignent les différentes figures qui suivent. On en déduit que les échantillons sont totalement amorphes et que leur aspect macroscopique ne peut être expliqué que par des phénomènes de diffusion de la lumière visible dues à des hétérogénéités provenant d'une séparation de phases. Les analyses microstructurales par microscopie électronique ont permis de déterminer les microstructures des différents échantillons synthétisés. C'est sur la base de ces résultats que l'on a divisé le diagramme ternaire de la figure 36 en ces 5 régions.

.

V.9.1.a. BaBS Région I

Les verres transparents de la région I ont été caractérisés par MET après avoir vérifié le caractère amorphe par DRX (figure 38). La forme de la diffusion observée à partir des diffractogrammes est caractéristique de matériaux vitreux totalement amorphes. La micrographie collectée pour le verre BaBS451 est présentée sur la figure 39. Le cliché MET en champ clair ne montre aucun contraste de densité électronique. Ceci nous permet de statuer sur l'homogénéité des échantillons de la région I à cette échelle d'observation. Ces échantillons serviront de référence pour observer l'évolution de la structure au cours de la démixtion.

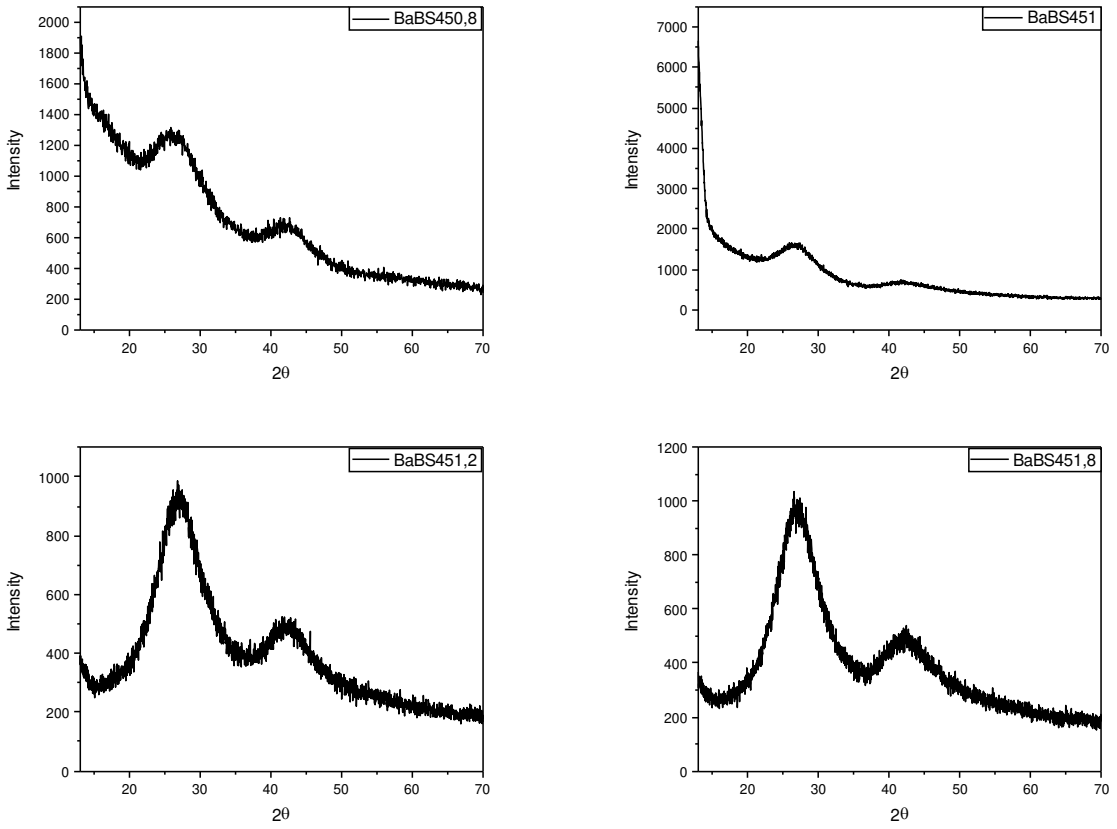


Figure 38: Diffractogrammes des rayons X des verres de la région I du système BaBS (transparents) collectés à partir d'un diffractomètre Bruker advance pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70° avec un temps par pas de 0.024 s.

BaBS451 transparent

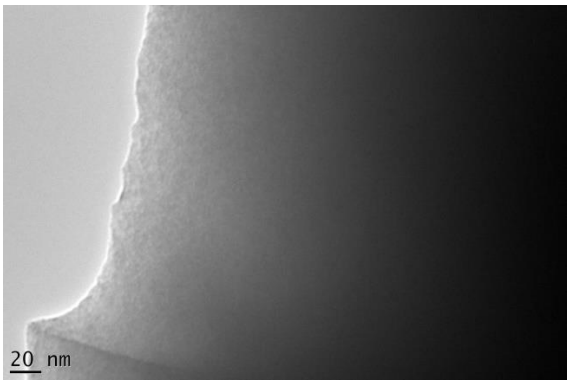


Figure 39: image MET en champ clair de l'échantillon transparent BaBS401451 ??? de la région I. L'échantillon est totalement homogène, aucun contraste de densité électronique n'étant observé. Tous les échantillons de la région I du système BaBS montrent la même homogénéité.

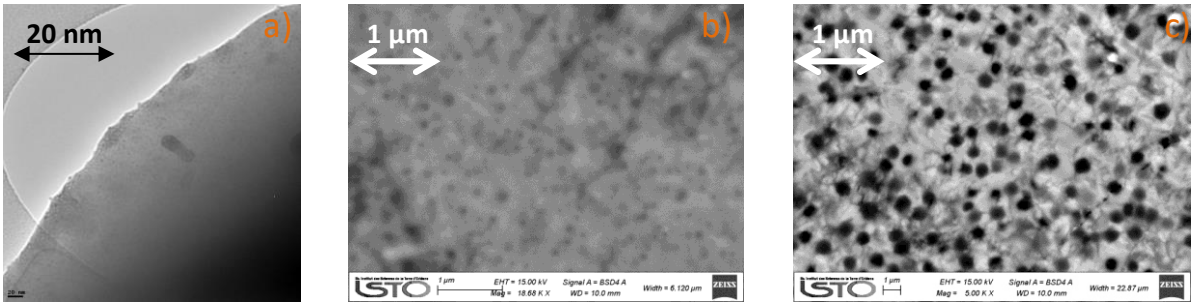
V.9.1.b. BaBS Région II

Les échantillons biphasés de la région II ont fait l'objet d'études en microscopie électronique. Avec une inhomogénéité macroscopiquement visible, ces échantillons peuvent être divisés en trois morceaux : une partie opaque, une partie transparente et l'interface entre les deux.

Les micrographies en contraste Z réalisées sur la partie opaque, montrent des gouttelettes sphériques qui apparaissent sombres et réparties de façon aléatoire dans une matrice qui apparait brillante (figure 40c). Etant donné que les échantillons ont été polis avant d'acquérir les images, aucun contraste de topographie n'est censé être observé. Le contraste de densité électronique équivaut alors à un contraste chimique. La taille des nodules de démixtion est en moyenne de 530 nm. Les analyses en EDX ont permis de doser de façon semi-quantitative les cations les plus lourds (Si et Ba). L'analyse nous montre que les nodules sont riches en Si et plus pauvres en Ba et la matrice riche en Ba et pauvre en Si. La moyenne des fractions atomiques de Ba/Si dans les deux phases est donnée sur la figure 40c.

Région-II Séparation de phase macroscopique

BaBS501 partie transparente | **BaBS501 Interface** | **BaBS501 partie opaque**



Pas de contraste spécifique | **Size ≈ 100 nm** | **Taille des domaines ≈ 530 nm**
sombre : Ba/Si ≈ 0,16
Brillant: Ba/Si ≈ 0,28

Figure 40: image MEB en contraste Z et MET en champ clair de l'échantillon BaBS501 de la région II : a) Cliché MET en champ clair de la partie transparente qui ne montre aucun contraste de densité électronique, b) cliché MEB en contraste Z de l'interface entre la partie transparente et opaque et c) cliché MEB en contraste Z de la partie opaque.

L'interface entre les parties transparente et opaque est également caractérisée par une démixtion de type nucléation croissance avec des nodules de taille plus petite de l'ordre de 100 nm. Plus on avance vers la partie opaque plus les nodules augmentent de taille.

La partie transparente quant à elle ne montre aucun contraste de densité électronique même à une échelle nanométrique au MET en acquisition champ clair. La partie transparente est donc totalement homogène.

V.9.1.c. BaBS Région III

La région III est caractérisée par des verres totalement opaques. Le caractère amorphe a été vérifié par DRX. Deux diffractogrammes caractéristiques de la région III sont représentés sur la figure 40. Aucun pic de cristallisation n'est observé sur ces diffractogrammes.

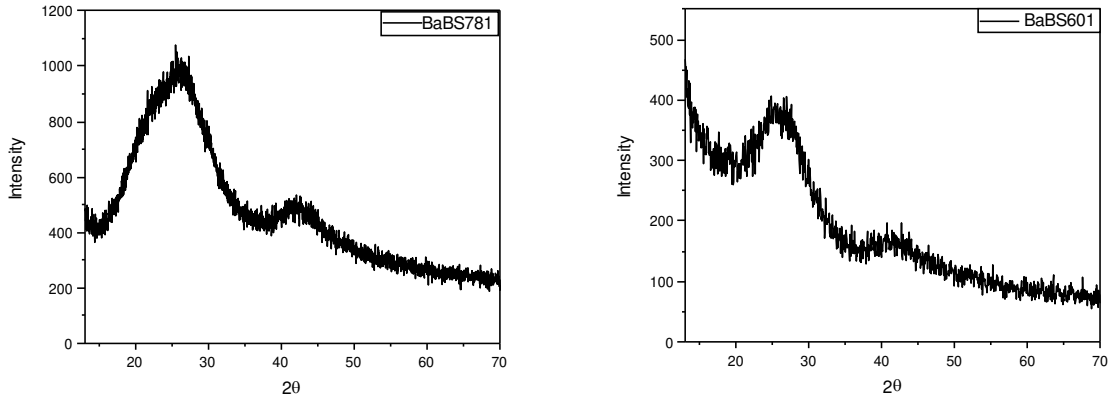
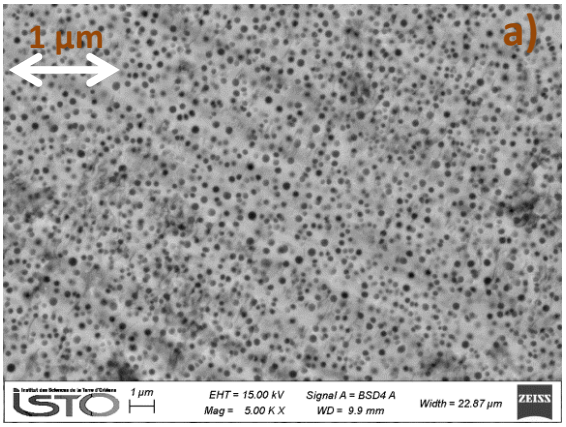


Figure 41: Diffractogrammes des rayons X des verres de la région III du système BaBS (opaques) collectés à partir d'un diffractomètre Bruker advance pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70° avec un temps par pas de 0.024 s.

Les analyses MEB montrent une structure similaire pour tous les échantillons. Quelques images représentatives de la série de verres de la région III sont présentées sur la figure 41. La microstructure observée est de type nucléation croissance comme pour la partie opaque des échantillons de la région II. La taille des nodules varie entre 250 nm en moyenne pour l'échantillon BaBS601 (figure 41a) et 980 nm en moyenne pour l'échantillon BaBS651 (figure 41b). Il est difficile de corréler la taille des nodules avec la composition, néanmoins une densification et un allongement des nodules peuvent être observés au fur et à mesure que l'on augmente le taux de silice. La densité maximale pour cette série est observée sur l'échantillon BaBS781 (figure 41d). Dans cet échantillon, la microstructure de la démixtion est proche d'une décomposition spinodale et il est très difficile d'obtenir une information quantitative sur la composition des deux phases. Il est également intéressant de noter que le contraste entre les nodules de démixtion et la matrice est toujours le même (nodules sombres riches en silicium dans une matrice brillante plus pauvre en silicium).

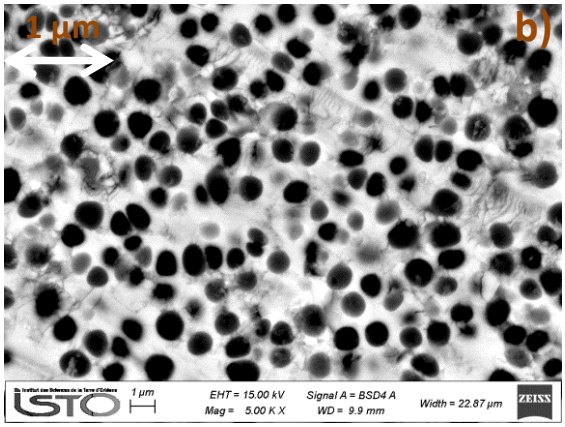
Région III : séparé en phase en nucléation/croissance

60 SiO_2



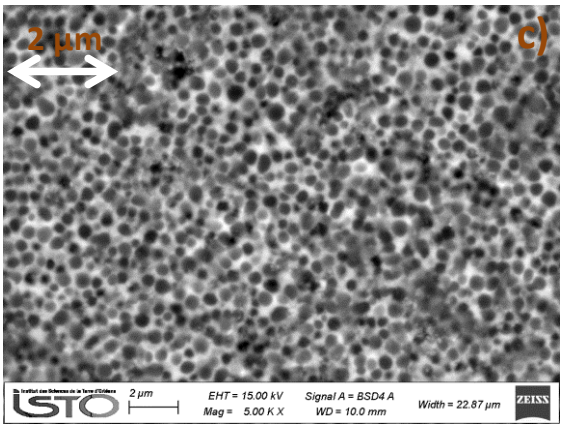
Taille des nodules ≈ 250 nm

65 SiO_2



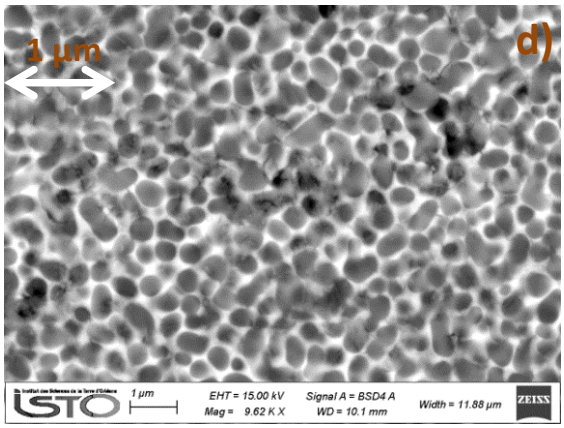
Taille des nodules ≈ 980 nm
Sombre : phase riche en Si ; Ba/Si ≈ 0,11
Brillante : Phase rich en Ba ; Ba/Si ≈ 0,23

75 SiO_2



Taille ≈ 350 nm
Sombre : phase riche en Si ; Ba/Si ≈ 0,12
Brillante : Phase riche en Ba ; Ba/Si ≈ 0,15

78 SiO_2



Taille ≈ 930 nm
Sombre : phase riche en Si ; Ba/Si ≈ 0,11
Brillante : Phase riche en Ba

Figure 42: Micrographies MEB en contraste Z des échantillons de la région III : a) BaBS601, b) BaBS651, c) BaBS701, et d) BaBS781. La séparation de phases dans cette région est de type nucléation croissance avec des tailles de nodules variées sans corrélation directe avec la composition. Sur la figure d) une microstructure proche d'une décomposition de type spinodale est observée.

V.9.1.d. BaBS Région IV

Tout comme pour les échantillons de la région III, ceux de la région IV sont totalement opaques. L'origine de cette opacité est également liée à une microstructure hétérogène provenant d'une séparation de phases car les diffractogrammes collectés ne montrent aucun pic de cristallisation (figure 43). Notons la forte évolution du diagramme de diffusion rencontré ici par rapport aux signaux des régions I ou III.

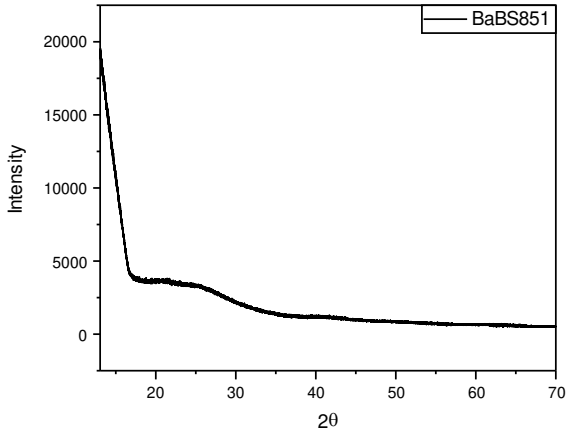
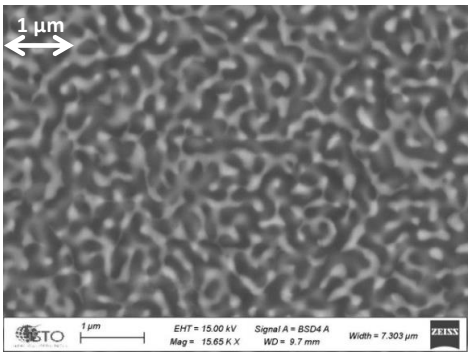


Figure 43: Diffractogramme des rayons X du verre BaBS851 de la région IV du système BaBS (opaque) collecté à partir d'un diffractomètre Bruker advance pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70° avec un temps par pas de 0.024 s

Cependant, les microstructures des verres sont différentes. En effet, dans la région IV, les échantillons montrent une structure de type spinodale (figure 44). On retrouve différentes phases vitreuses probablement borosilicatés, totalement entrelacées. Ceci est une limite très intéressante car la matrice claire (pauvre en silicium) semble majoritaire jusqu'aux alentours de 85% molaire de SiO_2 où on bascule sur une microstructure où les deux phases amorphes ont des quantités plutôt équivalentes. Le passage à 90% de SiO_2 nous fait basculer vers une microstructure différente qui définit les échantillons de la région V.

Région IV: séparé en phase par décomposition spinodal

85 SiO_2



Matrice sombre riche en silicium
Matrice brillante pauvre en silicium

Figure 44: cliché MEB en contraste Z de l'échantillon BaBS851 séparé en phases par décomposition spinodale (région IV

V.9.1.e. BaBS Région V

Pour finir, les verres avec un taux de SiO_2 > 90% molaire ont fait l'objet des mêmes études. L'origine de leur aspect macroscopique est également intrinsèquement liée à la présence d'hétérogénéités amorphes dues à une démixtion car les diffractogrammes collectés pour cette série de verres ne montrent aucun pic de cristallisation (figure 45). Toutefois, il convient de souligner que, comme pour la région IV, la forme de la diffusion est bien différente de celle observée pour les verres de la région III.

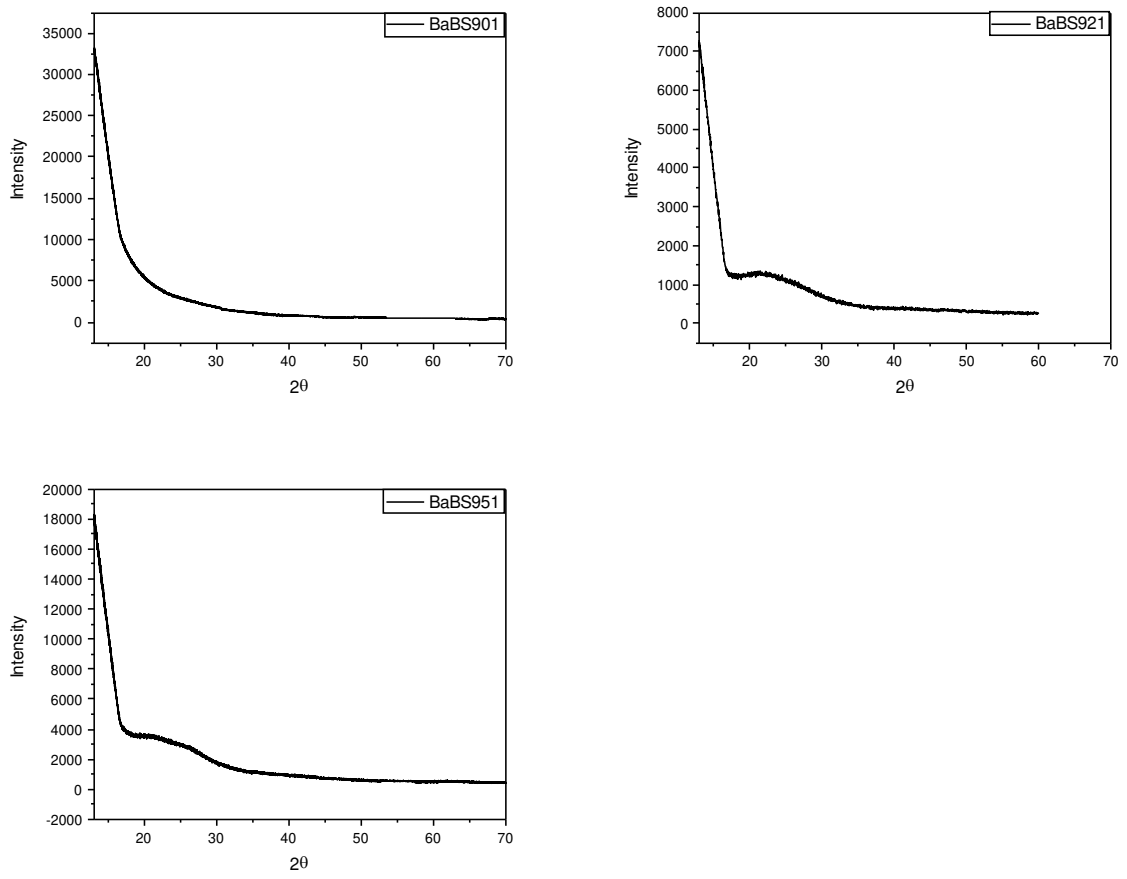


Figure 45: Diffractogrammes des rayons X des verres de la région V du système BaBS (opalescents) collectés à partir d'un diffractomètre Bruker advance pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70° avec un temps par pas de 0.024 s

Les microstructures des échantillons BaBS901, BaBS921 et BaBS951 sont présentées sur la figure 45. Dans ce domaine de composition, la décomposition est de type nucléation croissance. Rappelons tout d'abord que les échantillons de la région V sont opalescents, ce qui est caractéristique d'une microstructure présentant des hétérogénéités de taille nanométrique (< 80 nm). Les clichés MET présentés sur la figure 46 montrent des nodules de démixtion sombres dans une matrice qui apparait claire. Le contraste chimique est cependant différent de celui observé dans les échantillons de la région III. Ce contraste est inversé ici dans la mesure où on acquiert les images en mode transmission en champ clair. Les nodules sont donc cette fois pauvres en silicium et la matrice plus riche en silicium. Nous avons acquis des images en STEM-HAADF (figure 47). Les cartographie en Ba, Si, O, viennent confirmer le contraste obtenu avec un enrichissement en baryum des nodules et en silicium de la matrice. Il est intéressant de noter que dans les échantillons de la région V, la taille des nodules de

démixtion évolue avec la composition. En effet, la taille moyenne des nodules varie entre 10 (BaBS951) et 18 nm (BaBS901) en fonction de la teneur en SiO_2. Plus l'échantillon est riche en silicium plus les nodules sont petits, ce qui est cohérent avec leur teneur en baryum et certainement en bore, puisque la silice est substituée aux oxydes de baryum et bore pour nos échantillons de la région V. On peut donc contrôler la taille des domaines démixés en ajustant la composition. Toutefois, l'augmentation du taux de SiO_2 dans le verre entraine une augmentation de la température de fusion lors de la synthèse ce qui peut, comme on l'a signalé précédemment, conduire à une évaporation du bore. Le taux de 95 % molaire de SiO_2 n'a donc pas été dépassé.

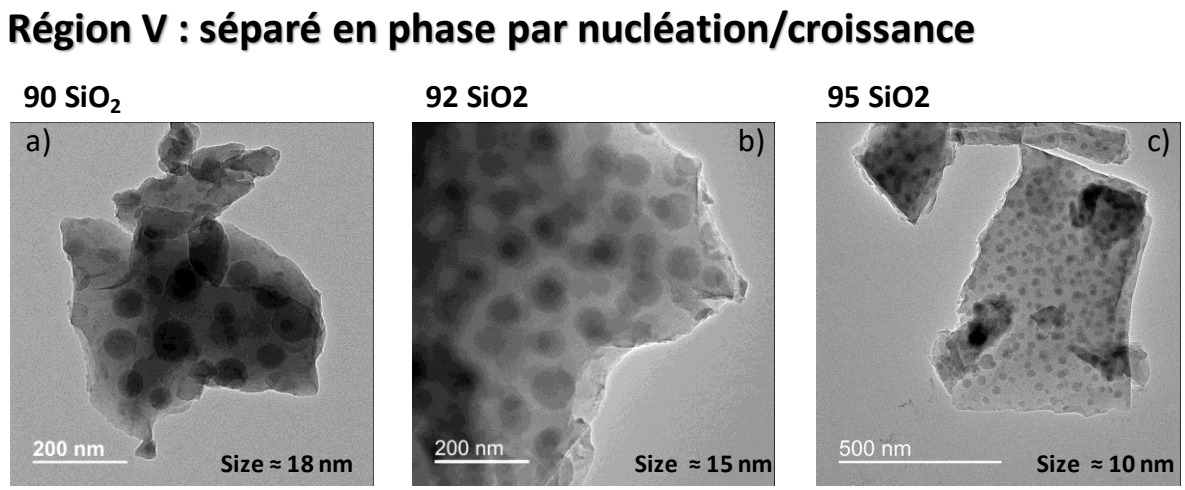


Figure 46: Clichés MET en champ clair des verres de la région V séparés en phases par une décomposition de type nucléation/croissance : a) BaBS901, b) BaBS921 et c) BaBS951.

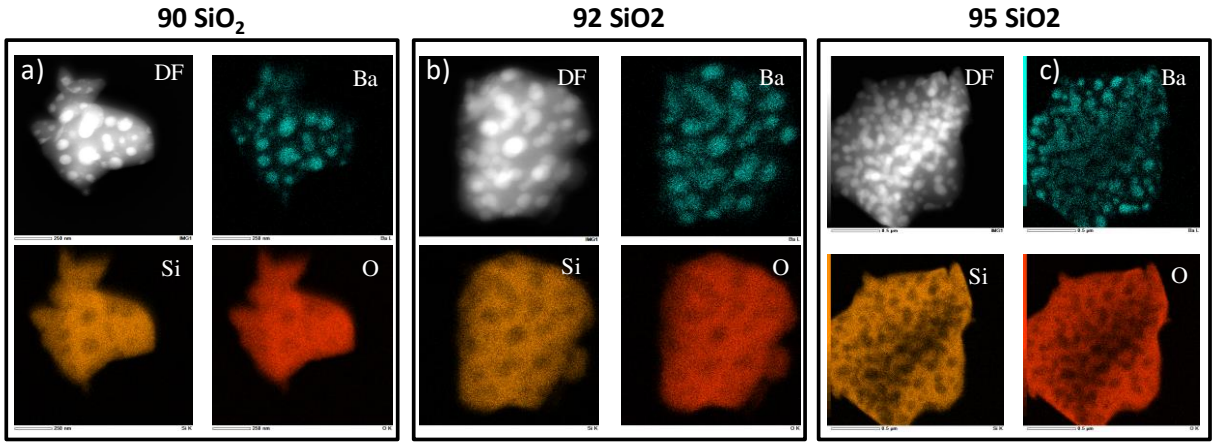


Figure 47: Cartographie en STEM-HAADF des verres de la région V séparés en phases par une décomposition de type nucléation croissance. DF (dark field) : cliché MET en champ sombre ; Ba : cartographie STEM-HAADF en Baryum ; Si : cartographie STEM-HAADF en silicium et O : cartographie STEM-HAADF en l'oxygène. a) échantillon BaBS901, b) échantillon BaBS921, c) échantillon BaBS951.

V.9.2. Résumé de la section : études microstructurales

La figure 48 permet de faire un résumé des résultats obtenus à partir des études microstructurales.

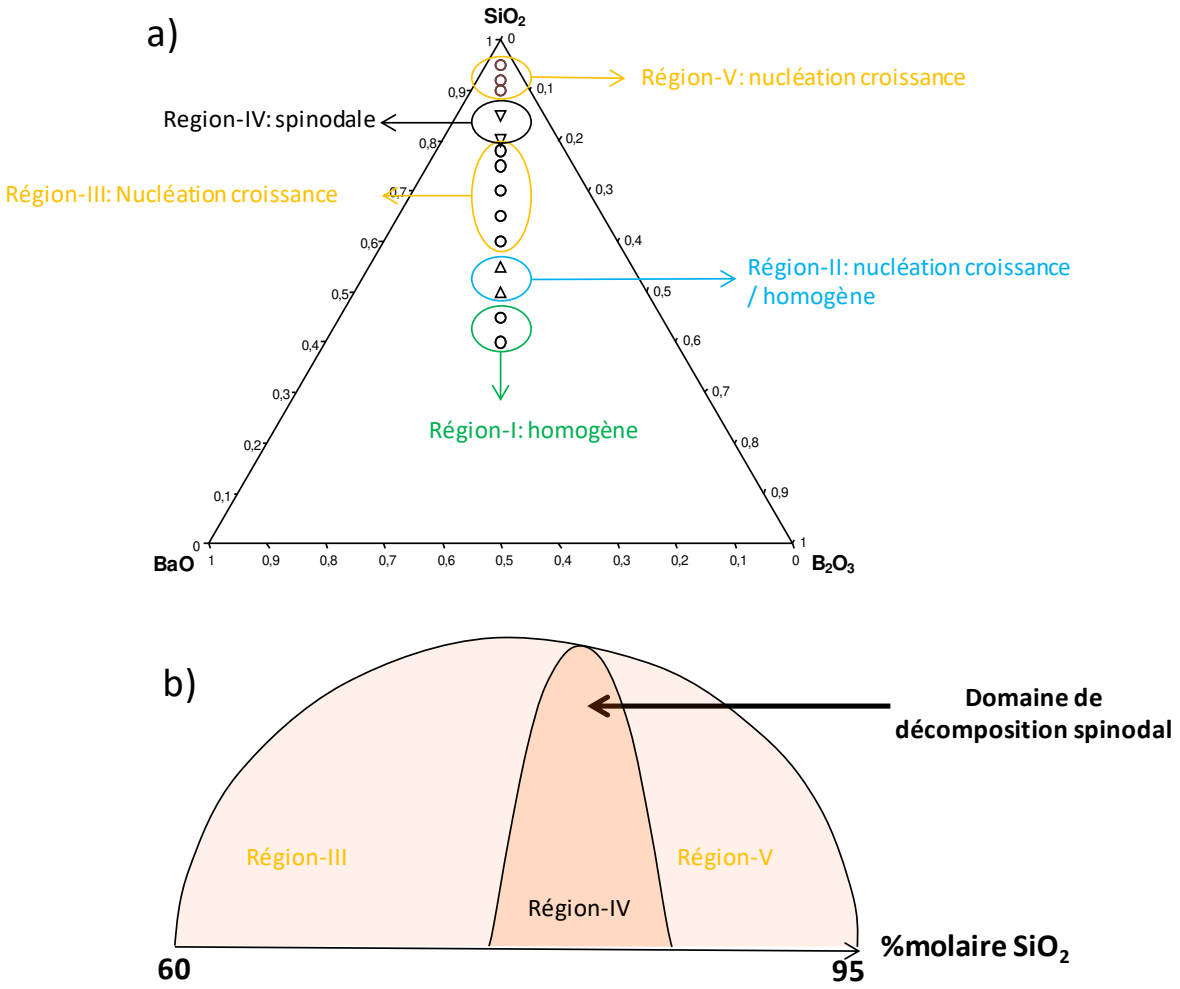


Figure 48: Représentation dans le diagramme ternaire SiO_2 – B_2O_3 - BaO des verres BaBS retenus pour les études structurales sur la ligne de compensation de charges et répartis en 5 régions en fonction de leur microstructure, b) représentation schématique d'une coupe du dôme de démixtion du système BaBS que traverse la série d'échantillons choisie.

Les échantillons synthétisés entre 45 et 95% molaire de silice sur la ligne de compensation de charges du diagramme SiO_2 – B_2O_3 - BaO permettent de traverser le domaine de démixtion en passant par une première région de verres homogènes (45 à 60 mol.% de silice) puis par une région de séparation de phases de type nucléation croissance (60 à 80 mol.% de silice), puis spinodale (autour de 85 mol.% de silice) et enfin une région de type nucléation croissance à nouveau (90 à au moins 95 mol.% de silice). La dernière zone n'a pas pu être définie avec certitude compte-tenu des pertes en bore dans cette région très riche en silice. L'un des aspects les plus importants observés à partir de ces résultats est l'évolution de la taille des domaines démixés en fonction de la composition dans la région V. En effet, si on peut contrôler la taille, on peut contrôler la transparence du matériau et synthétiser des

vitrocéramiques avec des cristallites nanométriques. De plus dans la région V les nodules étant riches en Ba, la formation de la phase BaB_2O_4 dans ces nodules peut être escomptée après un traitement thermique approprié.

Cette relation entre taille des nodules et évolution de la composition chimique n'est pas observée dans la région III où la microstructure est pourtant également de type nucléation croissance. L'analyse structurale sera utile pour comprendre cet aspect.

V.10. Propriétés thermiques des verres BaBS

Les verres BaBS de la région I homogènes et les verres BaBS de la région III séparés en phases par décomposition en nucléation croissance ont été étudiés par analyse thermique différentielle. Ces analyses nous ont permis de déterminer les températures de transition vitreuse des différentes compositions. L'évolution de la température de transition vitreuse pour les verres homogènes avec 45 % SiO_2 en fonction du rapport R = 2Ba/B est donnée sur la figure 48. Les verres BaBS homogènes de la région I sont caractérisés par une température de transition vitreuse de l'ordre de 650°C. Sur la figure 48, on voit que l'augmentation du rapport R à taux de SiO_2 constant entraine la diminution de la température de transition vitreuse. Cette évolution est d'environ 15°C sur notre série de verres homogènes: Tg = 660°C pour le verre BaBS450,8 et Tg = 644 °C pour le verre BaBS451,8. Ainsi l'introduction de plus de cations modificateurs (ici Ba) en substitution du bore à taux de silice constant entraine une réduction de la Tg probablement par dépolymérisation du réseau borosilicaté.

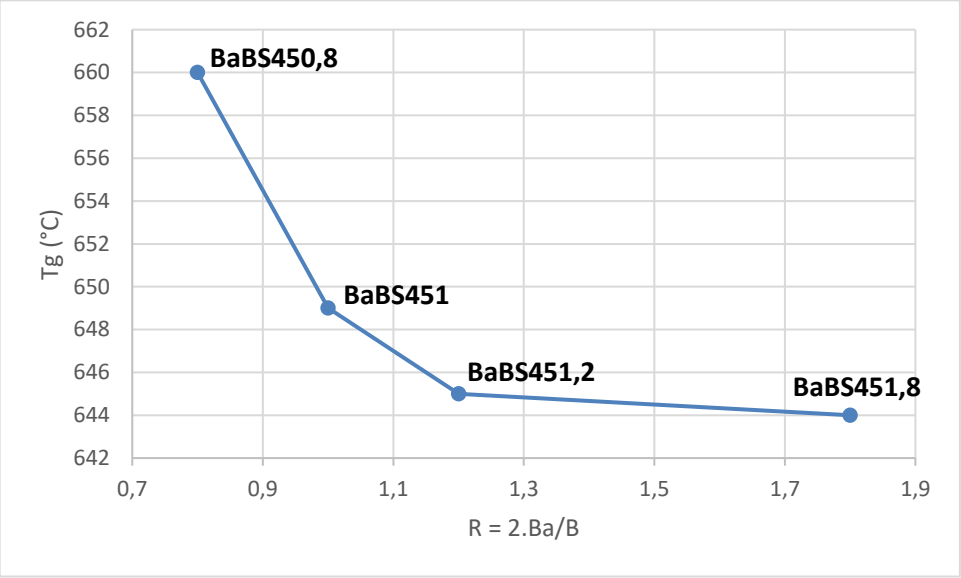


Figure 49: Evolution de la Tg en fonction du rapport R = 2Ba/B des verres BaBS homogènes de la région I

Par la suite nous avons caractérisé le comportement des verres BaBS de la région III. L'évolution des valeurs de Tg obtenues après traitement des thermogrammes est représentée sur la figure 490 en fonction du rapport K = SiO_2/B_2O_3 car R = 1 pour toute la série de verres de la région III. Sur la figure, Les valeurs de Tg mesures pour cette série sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les verres homogènes (Tg comprise entre 653 et 681 °C). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces verres sont moins riches en oxydes modificateurs. En ce qui concerne l'évolution de la Tg, pour une valeur de R constant, on remarque que la Tg augmente avec l'augmentation du rapport K. Ceci va dans le sens

que l'on attend dans ce type de système car l'augmentation du taux de SiO_2 à taux de BaO constant devrait entrainer un réseau vitreux plus polymérisé.

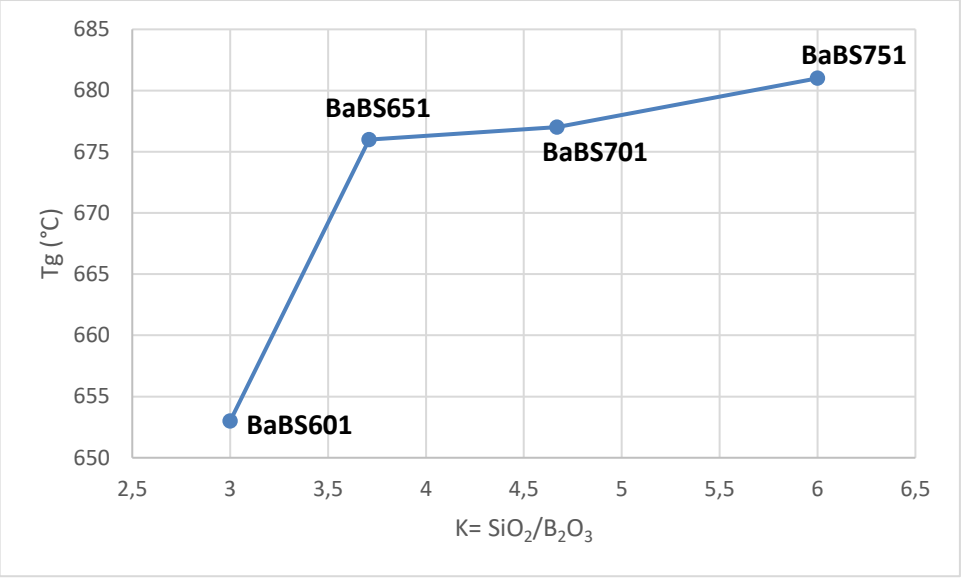


Figure 50: Evolution de la Tg en fonction du rapport K = SiO_2/B_2O_3 des verres BaBS de la région III séparés en phases par décomposition en nucléation croissance.

Les verres BaBS de la région II ont également fait l'objet des mêmes analyses. Les valeurs de Tg déterminée sont données dans le tableau 7 à titre indicatif car ces verres étant macroscopiquement biphasiques et les quantités relatives de chaque phases (opaque et transparente) n'étant pas connues, l'interprétation de ces valeurs est difficile. Cependant on constate que les Tg mesurées se placent entre les Tg des verres homogènes de la région I et des verres séparés de la région III.

Tableau 7: Valeurs de Tg obtenues pour les verres BaBS biphasique de la région II

	Echantillon	BaO (mol.%)	B_2O_3(mol.%)	SiO_2(mol.%)	R = 2.Ba/B	K= SiO_2/B_2O_3	Tg (°C)
Région II	BaBS501	25	25	50	1	2	664
	BaBS551	22,5	22,5	55	1	2,44	671

En ce qui concerne les verres BaBS de la région IV et les verres BaBS de la région V, une étude par DRX en température in situ est directement réalisée afin d'étudier les processus de cristallisation dans le but de synthétiser des vitrocéramiques par simple recuit des verres parents. Les résultats obtenus à partir de ces expériences sont présentés dans la section qui suit.

V.11. Processus de cristallisation dans les verres BaBS des régions IV et V par DRX *in situ*

Pour étudier les processus de cristallisation des verres BaBS nous avons réalisé des expériences en DRX in situ. Ces expériences nous permettent de déterminer les différentes températures de cristallisation ainsi que la nature des phases qui se forment. Nous nous sommes intéressés aux verres BaBS des régions IV et V. En effet un des aspects importants dans la synthèse des vitrocéramiques à propriétés optiques concerne la transparence qui dépend fortement de la taille des cristallites présents dans le matériau [22]. Ainsi, les verres de la région V du système BaBS sembleraient être plus prometteurs pour former une phase borate de baryum tout en conservant la transparence, car comme nous l'avons vu dans les études microstructurales, les nodules de démixtion sont relativement petits (10 - 20 nm) dans ces verres et riches en Ba et pauvres en Si. L'intérêt vis-à-vis des verres de la région IV réside dans la microstructure spinodale. En effet très peu de systèmes vitrocéramiques ont été étudiés à partir de ce type de microstructure alors que celle-ci pourrait être très intéressante, car si une des phases cristallise, elle permettrait d'avoir une quantité de cristaux très importante dans la vitrocéramique. Toutefois, déterminer les phases en DRX in situ n'est pas toujours évident surtout pour ce type de système assez complexe (dilatation des mailles qui peut induire un décalage des pics, changement des intensités liées à la taille et à l'orientation des grains…). Les diffractogrammes collectés pour les différents verres BaBS de la région V sont représentés sur la figure 51

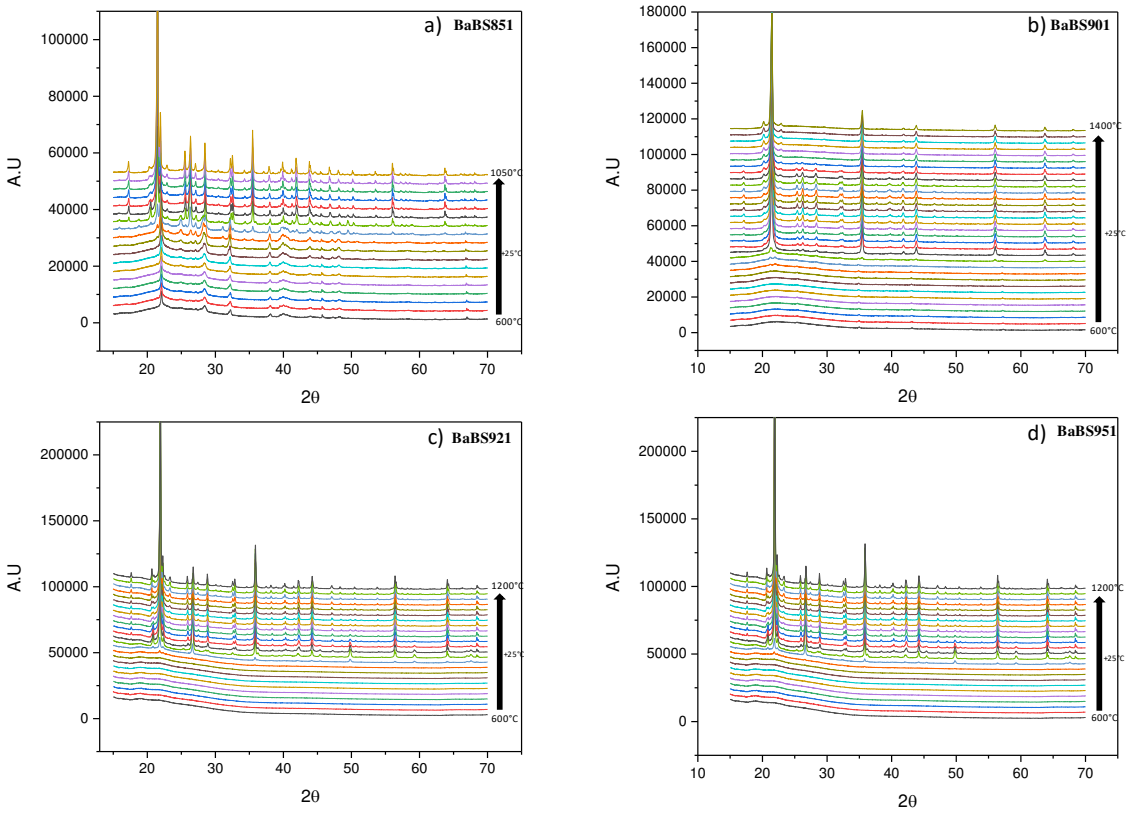


Figure 51 : Diffractogrammes des rayons X in situ des verres BaBS851, 901 921 et BaBS951. Les diffractogrammes représentés sont ceux collectés entre 600°C et 1200°C limite pour les verres tous les verres sauf BaBS901 (1400°C) . Les phases ont été identifiées d'après la base de données ICSD.

Le verre BaBS851 séparé en phases par décomposition spinodale permet d'obtenir les phases cristallines $BaSi_2O_5$ dont les premiers pics apparaissent à partir de 600°C. Cette phase croit jusqu'à la température de 800°C ou on relève le maximum d'intensité. Ensuite, on relève l'apparition de la cristobalite à 850°C qui diminue progressivement avec la montée en température au profit de la croissance de la phase $BaSi_2O_5$ jusqu'à 1400°C (limite expérimentale).

Le verre BaBS901 séparé en phase par une décomposition en nucléation croissance montre des premiers pics de cristallisation à la température de 825°C. Ces pics correspondent à l'apparition de la même phase $BaSi_2O_5$ provenant probablement de la cristallisation de nodules de démixtion. Ensuite à 850 °C, apparaissent des pics correspondant à la cristobalite SiO_2. La phase cristobalite disparait progressivement à plus haute température au profit de la phase $BaSi_2O_5$ qui croit jusqu'à 1400°C.

Ce même comportement est observé pour tous les verres BaBS de la région V BaBS921 et BaBS951.

Ainsi, ces verres ne permettraient pas d'obtenir la phase BaB_2O_4 même avec des compositions où la stœchiométrie cette phase cristalline est respectée.

V.12. L'ordre local dans les verres BaBS homogènes de la région I

La description structurale des verres, dans son intégralité est très complexe et bien souvent quasi impossible. Toutefois, nous avons vu que la RMN peut être une technique puissante pour sonder la structure des matériaux vitreux borosilicatés. Dans cette section nous présentons les résultats obtenus par RMN des noyaux ^{11}B et ^{29}Si des verres homogènes et séparés en phases de la série BaBS.

V.12.1. Environnement du noyau ^{11}B

L'étude par RMN du noyau ^{11}B permet de déterminer dans une certaine mesure les différentes unités structurales qui composent la structure du réseau borate ou borosilicate et de les quantifier. Ces informations sont très importantes car elles peuvent permettre de déduire le nombre d'oxygènes non pontants que comporte le réseau et par la suite d'estimer les espèces Q^n potentiellement présentes. Les entités BO_3 et BO_4 se distinguent par leurs déplacements chimiques isotropes situés entre 10 et 20 ppm pour les unités BO_3, et autour de 0 ppm pour les unités tétraédriques BO_4 [23].

Ainsi, pour quantifier les espèces BO_3 et BO_4 des verres BaBS, nous avons collecté des spectres RMN MAS et MQMAS ^{11}B à haut champ (19.96 T). Les spectres RMN MAS ^{11}B obtenus pour les verres homogènes de la région I avec 45 % molaire de SiO_2 sont présentés sur la figure 52.

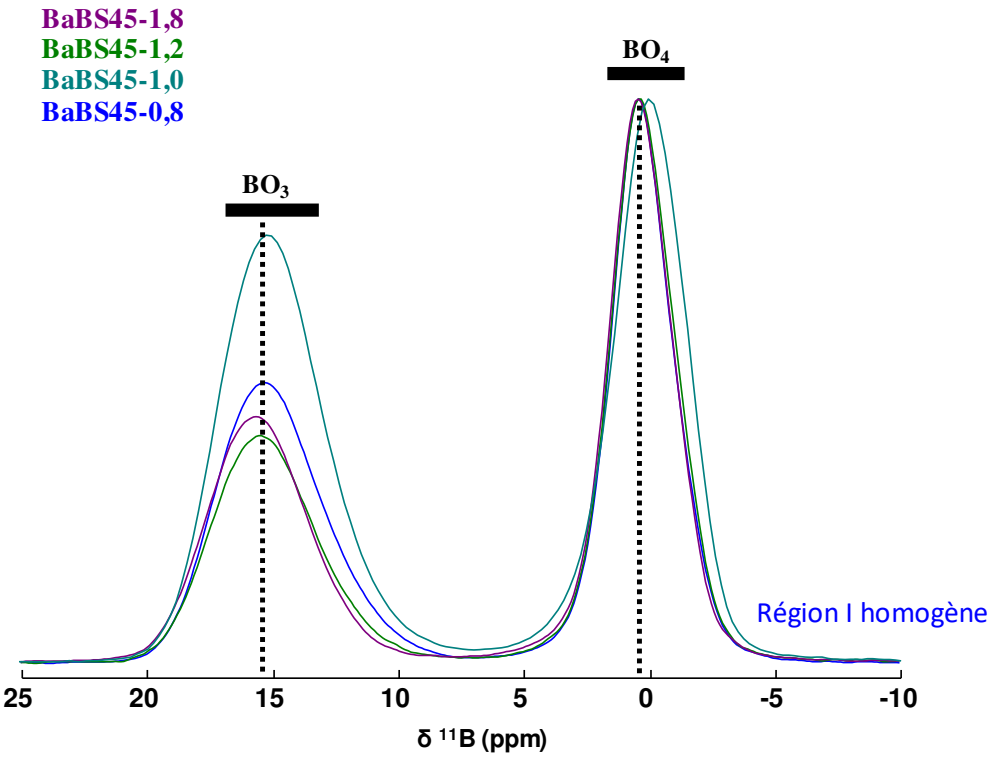


Figure 52: Spectres RMN MAS ^{11}B de la série BaBS45x des verres du système BaBS obtenus à partir d'un spectromètre de 19.96 T à une vitesse de rotation de l'échantillon de 20 kHz..

Les spectres obtenus sont caractéristiques des spectres du noyau ^{11}B dans les verres. On observe deux signaux de résonance bien distincts centrés aux alentours de 17 ppm et 1 ppm attribués respectivement aux unités structurales BO_3 et BO_4. A première vue, à taux de SiO_2 constant (45% molaire pour la série représentée ici), l'effet de la composition se traduit par une évolution forte du rapport des intensités BIII/BIV qui commence par augmenter jusqu'à 2Ba/B=1 puis à diminuer. Appliquons le modèle de Bray à l'évolution des unités BO_4 et BO_3 en fonction de la composition. Même s'il est vrai que celui-ci a été développé pour le ternaire borosilicate de sodium, ce modèle peut être un bon point de départ pour l'interprétation des résultats des verres dans le système BaBS car les cations Ba^{2+} et Na^{+} ont des forces de champ très proches (chapitre III). Le tableau 8 donne la valeur des couples R et K des différents verres de la série et les seuils des valeurs de R (en fonction de K) utilisés dans le modèle pour définir les unités boratées présentes.

Tableau 8 : Couples de valeurs R et K des verres BaBS homogènes d'après le modèle de Bray : les 3 premières colonnes rappellent les compositions chimiques en mol.%, la quatrième colonne donne la valeur de R en fonction du rapport atomique ou molaire R = 2Ba/B = BaO/B_2O_3, la cinquième colonne donne la valeur de K et les colonnes suivantes précisent les valeurs seuil de R associées aux unités borates attendues ; à partir de R=0,5 unités diborates, à partir de 0,5+K/16 unités diborates et reedmergnerites, entre 0,5+K/4 et 2+K perte des unités reedmergnerites et apparition des unités pyroborates.

Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	R= 2.Ba/B > 0,5	K= SiO_2/B_2O_3 < 8	k/16	(k/16)+0,5	k/4	(k/4)+0,5	2+k
BaBS450,8	25	30	45	0,8	1,5	0,09	0,59	0,38	0,88	3,50
BaBS451	27,5	27,5	45	1,0	1,64	0,10	0,60	0,41	0,91	3,64
BaBS451,2	30	25	45	1,2	1,8	0,11	0,61	0,45	0,95	3,80
BaBS451,8	35	20	45	1,8	2,25	0,14	0,64	0,56	1,06	4,25

Comme on peut le voir dans le tableau 8 les échantillons élaborés dans cette région de composition satisfont la conditions $\boldsymbol{K < 8}$. Ainsi, le modèle de Bray propose que la structure ne dépende alors que du rapport $\boldsymbol{R}$. Ainsi, le verre BaBS450,8 se trouve dans le domaine de composition donné par la condition $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{16}}\right) < \boldsymbol{R} < \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right)$ et les verres BaBS451, BaBS451,2 et BaBS451,8 appartiennent au dernier domaine de composition qui satisfait la condition $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right) < \boldsymbol{R} < (\mathbf{2} + \boldsymbol{K})$.

Pour le verre BaBS450,8 (R=0,8), on est proche d'une valeur limite $\boldsymbol{R} = \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right) = \mathbf{0,88}$ pour laquelle, le verre serait constitué de groupements diborate ($B0_4$ et BO_3 de type T^3) et reedmergnerite (BO_4 lié à 4 SiO_4) alors que les verres BaBS451 (R=1), BaBS451,2 (R=1,2) et BaBS451,8 (R=1,8) se situent près du seuil 0,5+K/4 et seraient constitués d'une fraction d'unités pyroborates (BO_3 de type T^1) qui proviendraient de la dépolymérisation des unités diborates et reedmergnerites.

V.12.1.a. Quantification et assignation des unités BO_3 et BO_4

Nous avons quantifié les intensités relatives des espèces BO_3 et BO_4 en simulant les spectres avec le modèle amorphous pour le signal des unités BO_3 et gaussien pour celui de unités BO_4 (figure 53). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 9

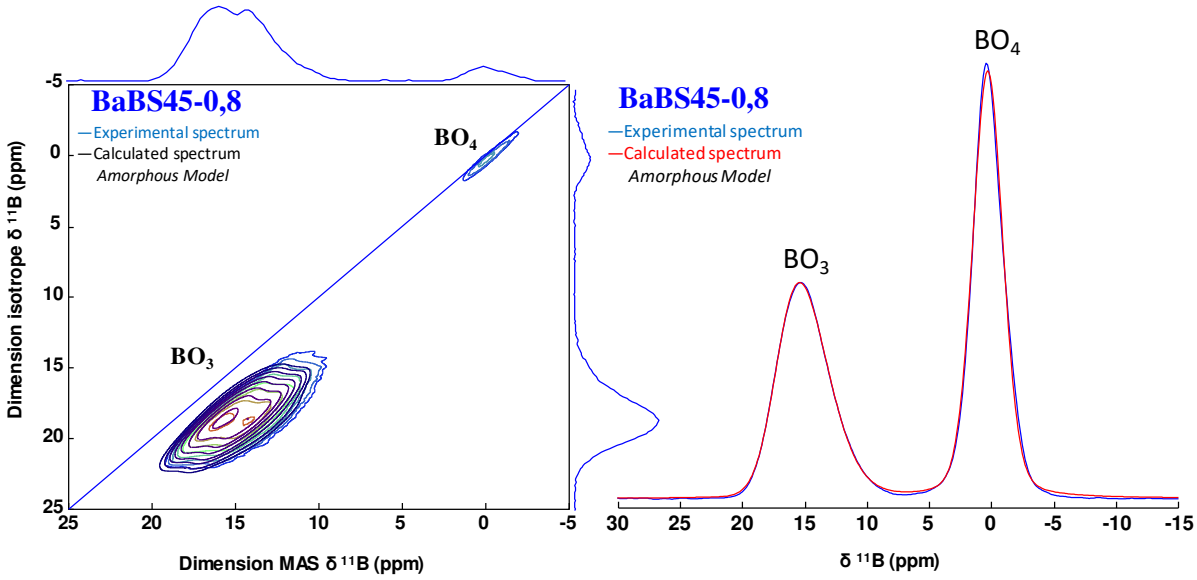


Figure 53: Spectres RMN MQMAS et MAS ^{11}B du verre BaBS450,8 de la série BaBS45x de verres homogènes collectés à partir d'un spectromètre haut champs (19.96 T) et simulés avec le logiciel DM-fit implémenté du modèle amorphous et gaussien.

Tableau 9: Quantification des intensités relatives des unités borates présentes dans les verres BaBS45x homogènes du système BaBS obtenues par simulation des spectres RMN MAS et MQMAS ^{11}B collectés à partir d'un spectromètre 19.96 T.

Echantillon	BO_3 (%)		BO_4	
	δiso	I (%)	δiso	I (%)
BaBS450,8	17,6	45	0,3	56
BaBS451	17,8	50	0,0	50
BaBS451,2	17,6	38	0,3	62
BaBS451,8	17,7	40	0,4	61

Comme on peut le voir tableau 9, le déplacement chimique isotrope des unités BO_3 est de 17,7±0,1 ppm indépendamment de la composition. Ceci suggère que l'on a les même espèces BO_3 dans tous les verres de la série de la région I. En se référant à la table de déplacement chimique des unité BO_3 établie par Kroeker et al, [14] et représentée à nouveau sur la figure 55, ce déplacement chimique signerait la présence d'unités BO_3 de type T^2 contenant 1 oxygène non pontant. Ainsi, compte tenu des valeurs de R proches du seuil 'O,5+K/4' et assez éloignées du seuil 'K+2', on peut supposer un réseau riche en

unités diborates (BO_3 T^3) et reedmergnerites (BO_4) qui se dépolymérise d'autant plus que R est grand avec l'apparition de BO_3 T^2. La présence d'unités pyroborates n'est pas significative à ce stade. Le tableau 9 montre par ailleurs que le taux de BO_4 (N_4) croit avec R pour la série de verres homogènes. Cependant, d'après le modèle de Bray, N_4 est une quantité également dépendante des valeurs de K qui croit avec K pour R fixé (figure 54).

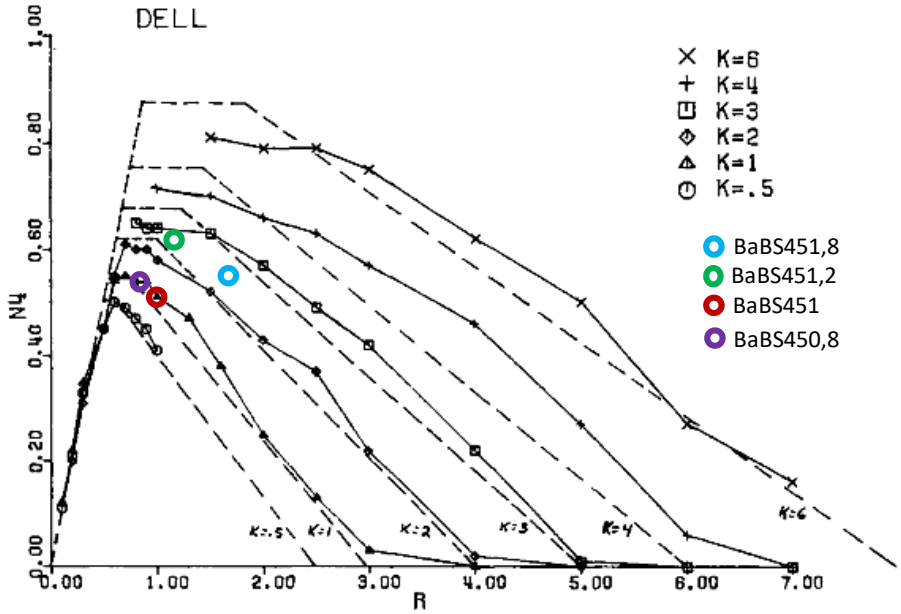


Figure 54: Quantité d'unités BO4 des verres BaBS homogène de la région I reporté sur les courbes du modèle de Bray pour les borosilicates alcalins.

Nous avons reporté nos valeurs sur la figure 54 relative au système SiO_2-Na_2O-B_2O_3 étudié par Bray [24]. On constate que nos verres se situent dans la région du maximum des valeurs de N_4 ou du début de décroissance (pour K donné), en accord avec des valeurs de R proches du seuil '0,5+K/4' d'amorce de dépolymérisation. Les deux premiers points à K = 1,5 et 1,6 sont associées à des valeurs de N_4 un peu inférieures aux valeurs attendues dans le modèle, tandis que nos points à K = 1,8 et 2,25 ont au contraire des valeurs N_4 un peu supérieures aux valeurs attendues dans le modèle de Bray. Ainsi la confrontation avec le modèle de Bray montre que le système BaBS est plutôt bien décrit par le modèle (pour les quelques points traités ici). Par rapport au système NaBS, le système BaBS est un peu moins favorable aux unité BO_4 pour K ≈ 1,5 et au contraire plus favorable à ces unités BO_4 pour K ≈ 2.

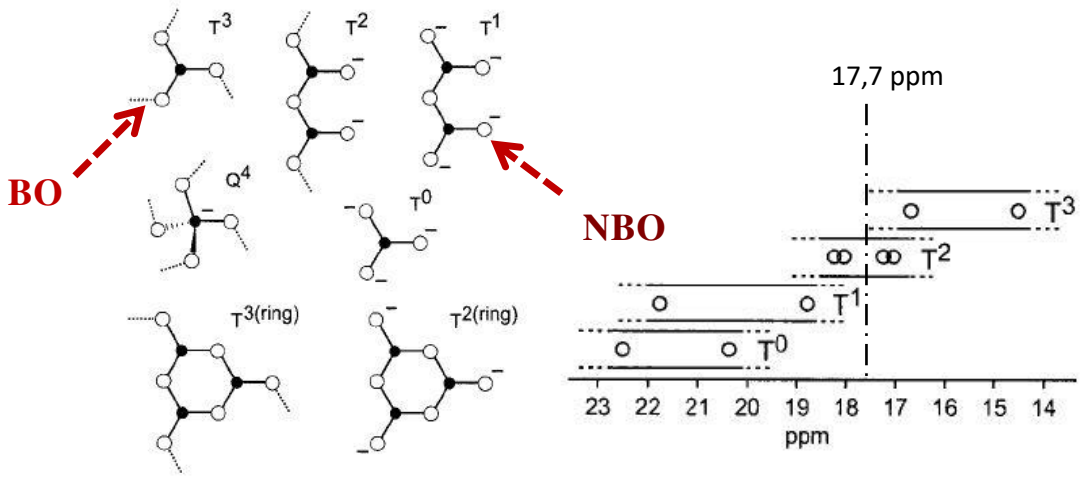


Figure 55 : Représentation schématique des différentes unités BO_3 (T^n avec n le nombre d'oxygènes pontants) ainsi que leur gamme de déplacement chimique d'après [14]

A partir de l'assignation des unité BO_3 à des unités de type T^2 et de la proportion relative des unités BO_4, on peut calculer le nombre d'oxygènes non pontants que les cations modificateurs pourraient former au voisinage du silicium à partir de l'équation 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

$$ONP = 2.BaO - 2.B_2O_3.[I(BO_4) + I(BO_3)].\frac{1}{100} \qquad (2)$$

Tableau 10: Composition chimique en mol.%, valeurs de R et K d'après le modèle de Bray dans les verres homogènes de la région I du système BaBS, rappel des résultats RMN pour les espèces BO_3 et BO_4, et valeurs du nombre d'oxygènes non pontants par silicium d'après l'équation 2

Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	R= 2.Ba/B > 0,5	K= SiO_2/B_2O_3 < 8	BO_3 (T^2) (%)		BO_4		ONP	ONP/Si
						δ_{iso}(ppm)	I (%)	δ_{iso}(ppm)	I (%)		
BaBS450,8	25	30	45	0,8	1,5	17,6	45	0,3	56	-10,0	-
BaBS451	27,5	27,5	45	1,0	1,64	17,8	50	0,0	50	-0,1	0
BaBS451,2	30	25	45	1,2	1,8	17,6	38	0,3	62	10,0	0,2
BaBS451,8	35	20	45	1,8	2,25	17,7	39	0,4	61	30,0	0,7

L'analyse du tableau 10 montre que le verre BaBS450,8 (R=0,8) qui se trouve dans le domaine de composition satisfaisant la condition $\left(\mathbf{0,5} + \frac{K}{16}\right) < R < \left(\mathbf{0,5} + \frac{K}{4}\right)$ est en déficit de charges positives en appliquant les hypothèses proposées précédemment, en particulier l'attribution des espèces BO_3 à des T^2. On peut donc s'attendre à un environnement du silicium très polymérisé (unités SiO_4 de type Q^4) car tous les cations modificateurs se situeraient dans l'environnement du bore.

Pour le domaine de composition satisfaisant la condition $\left(\mathbf{0,5} + \frac{K}{4}\right) < R < (\mathbf{2} + K)$, l'environnement du silicium serait alors totalement polymérisé pour le verre BaBS451 avec un nombre d'oxygène non pontant au voisinage du silicium nul (tableau 10) et pour les valeurs supérieures de R

(les échantillons BaBS451,2 et BaBs451,8) on attend des unités SiO_4 légèrement dépolymérisées (des Q^3 pour R = 1,2 et des entités Q^2 en quantités significatives pour R = 1,8).

Ainsi, l'observation de l'environnement du noyau ^{29}Si est indispensable pour pouvoir continuer à décrire le réseau borosilicaté de ces verres et la discussion des résultats RMN du noyau ^{11}B.

V.12.2. Environnement du noyau ^{29}Si

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre III dans la section des verres silicatés et aluminosilicatés, le déplacement chimique du noyau ^{29}Si est sensible non seulement au nombre d'atomes d'oxygènes pontants et non pontants présents dans la première sphère de coordination du silicium désigné par les unités Q^n, mais également à la nature de ses seconds voisins. La présence d'oxygènes non pontants ou de l'aluminium tétracoordonné par exemple dans la deuxième sphère de coordination provoque un décalage du signal vers les déplacements chimiques moins négatifs dû à l'augmentation (en valeur absolue) de la charge formelle de l'oxygène. Ainsi, des tables de déplacement chimique ont été établies pour les unités Q^n et Q^n(mAl) comme nous l'avons déjà évoqué, et nous avons développé une méthode simple mais très efficace permettant de simuler les signaux en proposant une attribution des espèces Q^n(mAl) pour les spectres RMN MAS ^{29}Si dans les verres aluminosilicatés. Cette méthode est basée sur le calcul des charges à partir des données des spectres RMN MAS ^{27}Al quantitatifs. (Chapitre IV). Toutefois, peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant des unités de type Q^n(mB) où la nature du second voisin serait le bore.

Les spectres collectés pour les verres BaBS45x homogènes de la région I sont représentés sur la figure 56. Ces spectres sont caractérisés par un signal de résonance symétrique centré aux alentours de -90 ppm pour le verre de référence BaBS451. On observe un décalage important du déplacement chimique du maximum d'intensité en fonction du rapport 2Ba/B. La position du maximum d'intensité (Tableau 11) est décalée vers les déplacements chimiques moins négatifs au fur et à mesure que le rapport 2Ba/B augmente, en accord avec les conclusions du tableau 10.

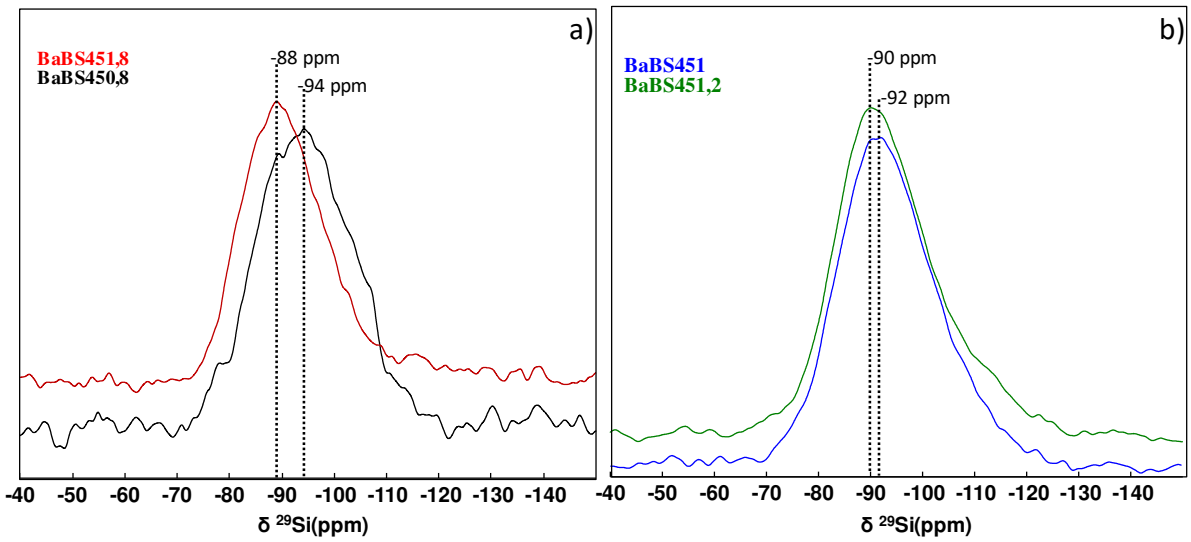


Figure 56: Spectres RMN MAS des verres BaBS homogènes : a) spectres collectés à partir d'un spectromètre bas champ (7 T) avec une vitesse de rotation de l'échantillon de 10 kHz ; b) spectres collectés à partir d'un spectromètre bas champ (9,4 T) avec une vitesse de rotation de 10 kHz.

Ainsi, l'augmentation de ce rapport implique une dépolymérisation du réseau ou encore un changement de la nature du second voisin des unité SiO_4 dans la matrice vitreuse.

Tableau 11 : Position du maximum d'intensité en fonction du rapport R donnée par 2Ba/B dans les verres BaBS homogènes de la région I

Echantillons BaBS Homogènes	δ_{Imax} (^{29}Si) (ppm)
BaBS450,8	-94
BaBS451	-92
BaBS451,2	-90
BaBS451,8	-88

Les maximums d'intensité des spectres se trouvent dans la gamme de déplacement chimique des espèces Q^2 pour R= 1,8 et Q^3 pour R = 0,8 et 1, le maximum d'intensité pour R=1,2 se trouvant en position intermédiaire. Ces résultats sont en désaccord avec les conclusions du tableau 10 concernant R = 0,8 et 1 (les calculs prévoyant un réseau silicaté très polymérisé) mais plus cohérents pour les valeurs de R supérieures. Comme dans le réseau boraté, le réseau silicaté dans ces verres homogènes n'exclue donc pas une certaine dépolymérisation et la présence d'unités SiO4 Q^2 et Q^3 notamment aux valeurs de R les plus élevées. Rien n'exclue également la présence d'espèces Q^1 ou encore Q^4 en quantités moins importantes dans la mesure où la distribution des espèces Q^n dans les verres peut être très large, comme le suggère les expériences INADEQUATE réalisées sur des aluminosilicates [25]. Cependant le taux de dépolymérisation peut être nuancé par l'effet de la présence des unités BO_n sur le déplacement chimique du silicium, en particulier la conséquence des liaisons Si – O – BO_4 qui fait apparaitre une charge formelle négative de l'oxygène.

De ce fait, on envisagera par la suite que les unité BO_n agissent plus ou moins de la même façon sur le déplacement chimique du silicium que les unité AlO_4 dans les aluminosilicates en déplaçant le signal vers les bas champs. Partant de cette hypothèse, on retrouverait des espèces Q^4(mB) dans le réseau des verres BaBS450,8 et BaBS451 avec (m =1,2,3,4) qui signeraient notamment la présence attendue des unités reedmergnerite.

V.13. Evolution de la structure au cours de la démixtion des verres BaBS

V.13.1. L'ordre local dans les verres BaBS de la région III : Séparation de phases macroscopique

Avant de donner les résultats de l'étude structurale par RMN des noyaux ^{11}B et ^{29}Si, rappelons tout d'abord que tous les échantillons de la région III sont séparés en phases par décomposition de type nucléation croissance et se trouvent dans le domaine de composition satisfaisant les conditions $\boldsymbol{K < 8}$ et $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{16}}\right) < \boldsymbol{R} < \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right)$ d'après le modèle de Bray (Tableau 12).

Tableau 12: Valeurs R et K et calcul des seuils d'après le modèle de Bray des verres de la région III du système BaBS séparés en phases par une décomposition de type nucléation croissance (la composition des verres en mol.% est rappelée)

	Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	R= 2.Ba/B > 0,5	K= SiO_2/B_2O_3 < 8	k/16	k/16+0,5	k/4	k/4+0,5	2+k
Région III	BaBS601	20	20	60	1	3,00	0,19	0,69	0,75	1,25	5,0
	BaBS651	17,5	17,5	65	1	3,71	0,23	0,73	0,93	1,43	5,7
	BaBS701	15	15	70	1	4,67	0,29	0,79	1,17	1,67	6,7
	BaBS751	12,5	12,5	75	1	6,00	0,38	0,88	1,50	2,00	8,0
	BaBS781	11	11	78	1	7,09	0,44	0,94	1,77	2,27	9,1

V.13.1.a. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS ^{11}B

Les spectres RMN MAS ^{11}B collectés pour les échantillons de cette série sont représentés sur la figure 57. La figure comporte également le spectre du verre homogène BaBS451 (R=1). On observe l'apparition d'un deuxième signal de résonance dans le domaine de déplacement chimique des unités BO_3 plus polymérisées, centré aux alentours de 12 ppm et dont l'intensité augmente progressivement avec l'augmentation du taux de SiO_2. Ce signal est plus visible sur les spectres MQMAS (figure 58).

De plus, la position du maximum d'intensité du signal de résonance des unités BO_4 se voit légèrement décalée vers les plus faibles valeurs de déplacement chimique avec l'augmentation du taux de SiO_2, sauf pour le verre le plus riche en silice BaBS781. Rappelons que nous avions observé que la structure de cet échantillon commence à évoluer vers une décomposition de type spinodale (figure 42). Ce léger décalage vers les bas ppm pourrait signifier une évolution de second voisin ou un environnement BO_4 plus polymérisé. La même tendance est également observée sur le premier site BO_3 commun aux verres homogènes et séparés en phases de la région III.

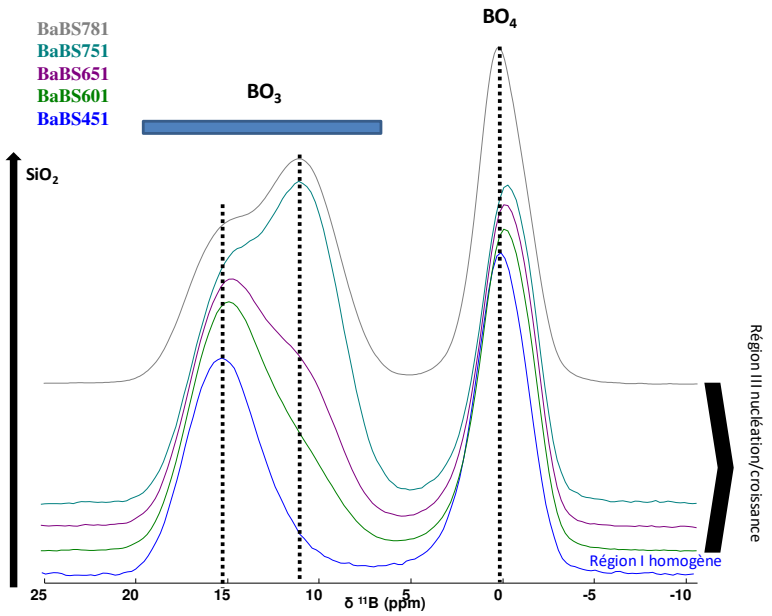


Figure 57: Spectres RMN MAS ^{11}B de la série de verres de la région III du système BaBS séparés en phases par décomposition de type nucléation croissance, région de la transition centrale, obtenus à partir d'un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de l'échantillons de 20 kHz.

V.13.1.b. Quantification des espèces BO_4 et BO_3

Nous avons simulé les spectres MQMAS et MAS ^{11}B des verres de cette série par les modèles précédemment décrits implémentés dans le logiciel DM-fit (figure 58). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 13.

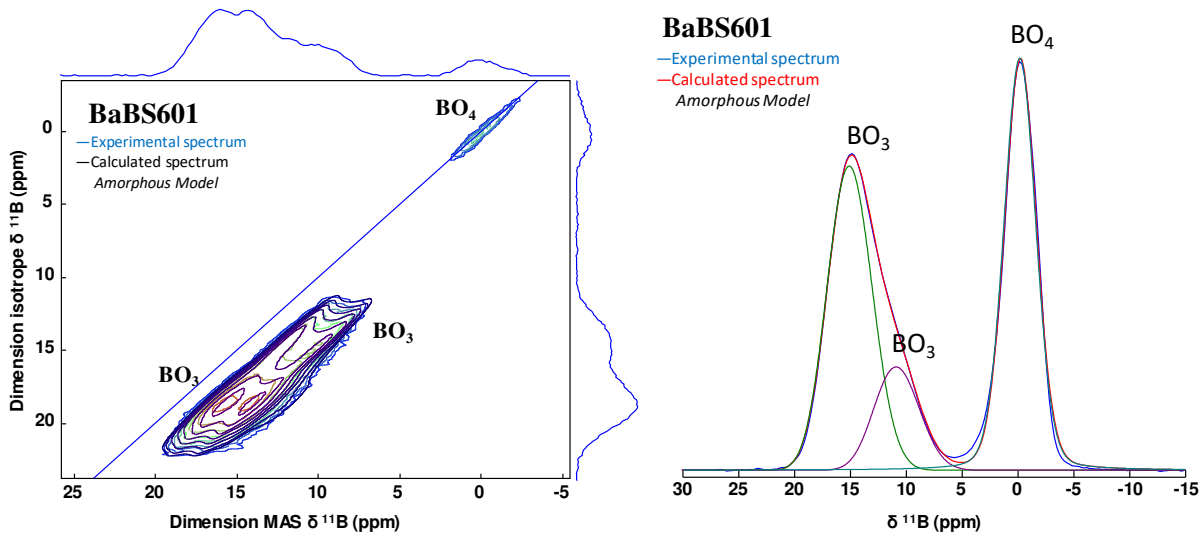


Figure 58: Spectres RMN MQMAS et MAS ^{11}B du verre BaBS601 séparé en phases par une décomposition en nucléation croissance acquis à partir d'un spectromètre haut champ (19.6T). Les spectres ont été simulés avec les modèles amorphous pour les unités BO_3 et gaussien pour les unités BO_4, implémentés dans le logiciel DM-fit.

Tableau 13: Paramètres extraits à partir des simulations des spectres RMN MQMAS et MAS 11B des verres BaBS de la région III séparés en phases par une décomposition de type nucléation croissance. Les incertitudes sur le déplacement chimique et les intensités sont respectivement de 0,1 ppm et 0,1 %.

	Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	R= 2.Ba/B > 0,5	K= SiO_2/B_2O_3 < 8	BO_3 (T^2)		BO_3 (T^3)		BO_4		ONP
							δiso	I (%)	δiso	I (%)	δiso	I (%)	
Région I	BaBS451	27,5	27,5	45	1	1,6	17,8	50	-	-	0,3	50	-0,1
Région III	BaBS601	20	20	60		3,0	17,4	42	13,1	14	-0,17	43	5,7
	BaBS651	17,5	17,5	65		3,7	17,2	36	13,3	24	-0,2	40	8,3
	BaBS701	15	15	70		4,7	17,6	38	12,9	29	-0,9	33	8,5
	BaBS751	12,5	12,5	75		6,0	17,5	33	12,6	34	-0,3	33	8,6
	BaBS781	11	11	78		7,1	17,9	32	11,8	28	0,1	40	6,1

Les valeurs de déplacement chimique isotrope nous permettent d'effectuer une attribution d'après la table de déplacements chimiques des unités BO_3(figure 55). Ainsi, les unité BO_3 avec un déplacement chimique isotrope compris entre 17,2 et 17,9 ppm seraient des unités BO_3 de type T^2 que l'on retrouve dans la structure du réseau des verres homogènes. Les unités BO_3 qui apparaissent au cours de la séparation de phases ont un déplacement chimique isotrope compris entre 11,8 et 13,3 ppm et seraient quant à elles des unités BO_3 de type T^3 totalement polymérisées. On retrouve ainsi le même comportement que celui observé dans les verres LaBS. On pourrait s'attendre à retrouver alors les mêmes unités structurales dans les deux systèmes.

On remarque à partir des paramètres donnés dans le tableau 13, que l'intensité du signal des unités BO_3 (T^2) varie beaucoup en fonction du rapport K. Plus le rapport K est grand, moins on forme d'unités BO_3 (T^2) avec une baisse de l'ordre de 10% sur la série. Le déplacement chimique est quant à lui plutôt indépendant du rapport K. et reste dans le même ordre de grandeur sur la série (17,4±0,2 ppm, si on exclue le dernier verre de la série BaBS781). Ainsi, l'environnement des unités BO_3 (T^2) serait constant pour l'ensemble des verres avec le rapport R=1, indépendamment du rapport K.

Si on observe l'évolution de l'intensité des unités BO_3 (T^3), celle-ci augmente avec le rapport K pour des valeurs de R constant (ici R=1) jusqu'au verre BaBS751 puis la tendance s'inverse pour le dernier verre de la série BaBS781. Le déplacement chimique isotrope des unités BO_3 (T^3) varie peu entre les verres de la série BaBS de la région III (12,6 à 13,3 ppm) sauf pour le verre BaBS781 pour lequel on observe un déplacent chimique isotrope de l'ordre de 11,8 ppm. Ainsi, on peut supposer un changement de la nature du second voisin pour les unités BO_3 (T^3) du verre BaBS781.

Concernant l'évolution de l'intensité des unités BO_4, on observe la même tendance que celle constatée pour les unités BO_3 (T^2) avec une baisse de 10% sur la série, à l'exception de BaBS781 pour lequel la tendance s'inverse. De même l'écart entre les déplacements chimiques isotropes est faible pour l'ensemble des verres de la série qui présentent tous un déplacement chimique négatif à l'exception de BaBS781. Ceci suggère pour ce verre particulier un changement de second voisin dans l'environnement de ces unités BO_4 tout comme pour les BO_3 (T^2) du même verre. Ces particularités sont à mettre en perspective avec la microstructure particulière de ce verre car la décomposition est proche ici d'une décomposition de type spinodale. Ainsi, cet échantillon serait à la limite du domaine de la décomposition par nucléation croissance.

D'après le modèle de Bray, dans la région de composition satisfaisant les conditions $\boldsymbol{K < 8}$ et $\left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{16}}\right) < \boldsymbol{R} < \left(\mathbf{0,5} + \frac{\boldsymbol{K}}{\mathbf{4}}\right)$, la concentration de BO_4croit et devient d'autant plus forte que K est élevé. Ceci n'est pas observé ici dans le cas des verres BaBS de la région III où au contraire le taux de BO_4 décroit avec K. L'intensité des forces de champ des cations Na^+ et Ba^{2+} étant très proche, la déviation par rapport au modèle de Bray serait intrinsèquement liée à la séparation de phases et à la nature divalente du cation modificateur.

A partir du tableau 13, on calcule le nombre d'oxygènes non pontants qui se forment dans réseau au voisinage des tétraèdres SiO_4 en utilisant l'équation 2. D'après les valeurs données dans le tableau 13, colonne ONP, on remarque que le nombre d'oxygènes non pontants est plus important dans les réseaux séparés en phases que dans le verre homogène de référence ayant la même valeur de R (BaBS451), alors que ceux-ci ont une valeur K plus élevée (tableau 11). Ceci s'explique par un taux de BO_4 plus faible. Ces réseaux restent cependant fortement polymérisés, et e nombre d'oxygènes non pontants est relativement proche pour tous les verres séparés de la série (entre 5 et 9 soit ONP/Si = 0,1). Ainsi, les différences structurales proviendraient de la distribution de ces oxygènes non pontants dans le réseau. Pour obtenir des informations nous permettant une description plus fine, une observation de l'environnement du silicium au cours de la démixtion est indispensable.

V.13.1.c. Environnement du noyau ^{29}Si

Les spectres RMN MAS ^{29}Si collectés pour les verres de la série située dans le domaine de composition de la région III du système BaBS sont représentés sur la figure 59. Les signaux de résonance sont dans la même gamme de déplacement chimique que ceux du verre homogène de référence BaBS451 (entre -70 et -120 ppm). Toutefois les formes des spectres sont différentes. Les spectres des verres séparés en phases par décomposition en nucléation croissance sont caractérisés par deux épaulements bien distincts. Le premier épaulement correspondrait à l'enveloppe du spectre du verre homogène avec un léger décalage progressif vers les bas ppm en déplacement chimique et une décroissance de l'intensité du signal. Ce décalage évolue en fonction du taux de SiO_2 (de -91 à -94 ppm pour les plus grandes valeurs de K). Le deuxième épaulement apparait à droite du signal de résonance du verre homogène et est centré aux alentours de -109 ppm. Ceci suggère des environnement SiO_4 plus polymérisés dans le verre de type Q^4. L'intensité de ce deuxième épaulement croit avec l'introduction de silice et évolue donc de la même manière que l'intensité du deuxième site BO_3 (T^3) observé en RMN MAS ^{11}B (figure 57). On peut donc envisager que ces espèces (SiO_4 polymérisé et BO_3 polymérisé) appartiennent à la même phase amorphe de la démixtion comme nous l'avions vu avec les verres du système LaBS. Ces spectres peuvent être corrélés aux microstructures observées en microscopie électronique (figure 42). Dans le domaine de composition de la région III, les verres sont caractérisés par une microstructure de type nucléation croissance avec des nodules qui apparaissent sombres dans une matrice qui apparait brillante. L'analyse semi quantitative par EDX montre que les nodules de démixtion sont pauvres en cations modificateurs Ba^{2+}. Ainsi, les nodules de démixtion sont polymérisés et contiendraient les unités BO_3 T^3 et SiO_4 Q^4 d'après les spectres ^{11}B et ^{29}Si. De même, la répartition des nodules dans la matrice devient de plus en plus dense avec l'augmentation du taux de SiO_2 en accord avec l'augmentation de l'intensité des signaux de résonance des espèces BO_3 et SiO_4 polymérisées.

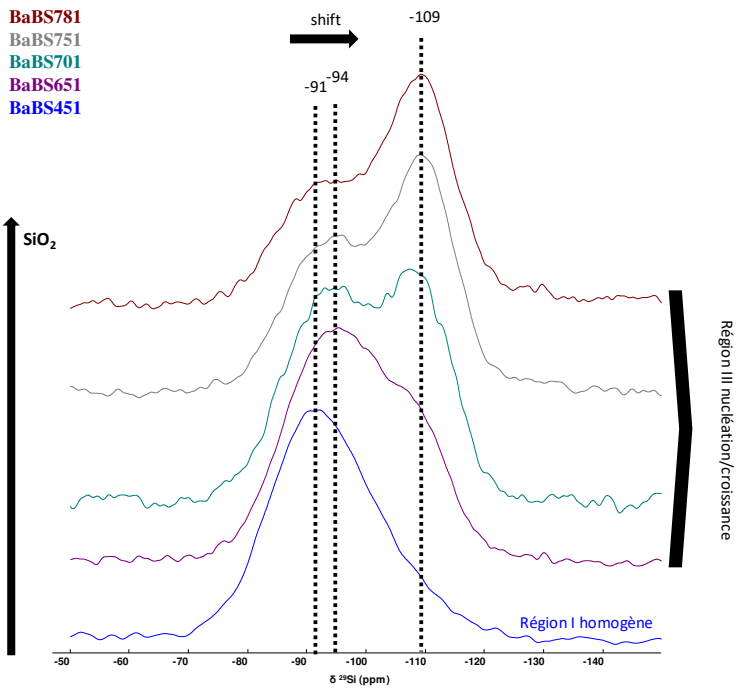


Figure 59 : Spectres RMNS MAS du verre BaBS451 (homogène) et des verres BaBS de la région III séparés en phases par décomposition en nucléation croissance, acquis à partir d'un spectromètre 9.4T avec des délais de recyclage de l'ordre de $5*T_1$.

Pour déterminer les unités Qn les plus probables pour les spectres RMN MAS ^{29}Si nous partons de la même stratégie de calcul de charges mais cette fois-ci en s'appuyant également sur des expériences de corrélation homonucléaire entre noyaux ^{11}B utilisant des séquences de recouplage dipolaire en MAS de type R221 et hétéronucléaire entre les noyaux ^{11}B et ^{29}Si en utilisant la séquence de recouplage R421 pour réaliser des expériences HMQC par le dipolaire ou par le couplage J.

V.13.1.d. Proximité des unités Borates : Corrélation homonucléaire ^{11}B

D'après les analyses précédemment décrites, nous pouvons considérer que la structure du réseau au cours de la démixtion évolue de la même manière dans l'ensemble des échantillons séparés en phases par décomposition de type nucléation croissance dans le domaine de composition de la région III. De ce fait les expériences de corrélation qui sont peu sensibles sont appliquées sur les échantillons possédant le taux de B_2O_3 le plus élevé pour obtenir un bon rapport signal/bruit sur des durées d'expériences raisonnables. Pour sonder la proximité spatiale entre les unités borates BO_n, nous avons acquis des expériences de corrélation homonucléaires ^{11}B-^{11}B en utilisant le schéma de recouplage dipolaire en MAS R221. Les spectres acquis pour les échantillons BaBS451, BaBS601, BaBS651 et BaBS751 sont représentés sur la figure 60.

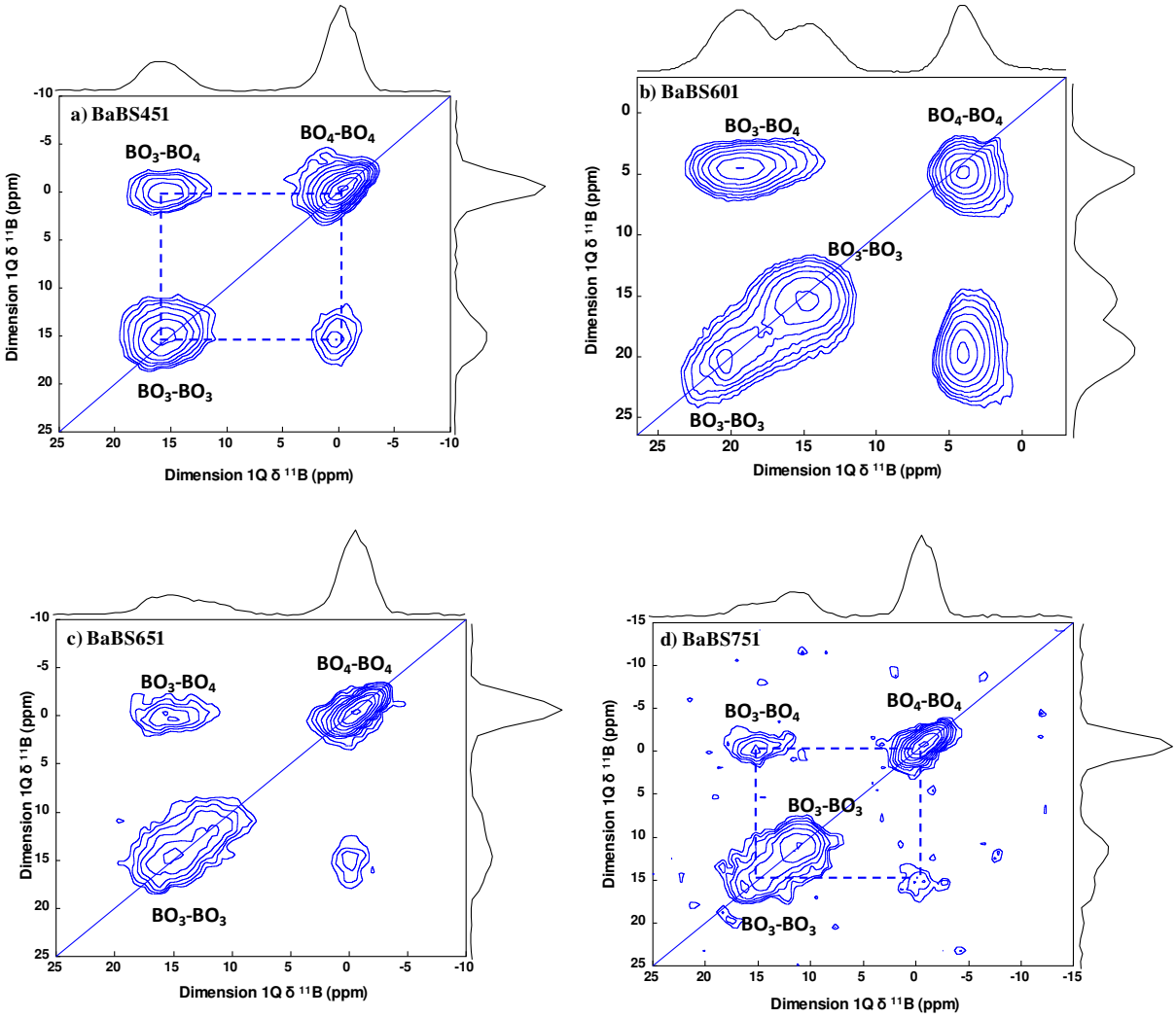


Figure 60: Spectres de corrélation homonucléaires 2Q-1Q collectés en utilisant un schéma de recouplage dipolaire en MAS de type R221 à partir d'un spectromètre haut champ (19.96 T) et traités par un processus de shearing permettant d'obtenir une représentation 1Q-1Q.

Ces expériences montrent le même comportement que celui observé au cours de la séparation de phases dans les verres du système LaBS. Pour le verre homogène, comme on pouvait s'y attendre, toutes les unités BO_n partagent un signal de corrélation entre elles ce qui veut dire que toutes les unités sont proches dans l'espèce, ce qui va dans le sens d'une matrice homogène. Au cours de la séparation de phases dans cette région de composition, on voit apparaitre un deuxième signal de résonance attribué à des unité BO_3 (T^3) totalement polymérisées qui ne corrèlent qu'avec elles-mêmes. Ceci est une preuve de la séparation de phases et de l'association de ces unités BO_3 polymérisées au phénomène de démixtion. La même tendance est observée sur tous les verres de la série. Cependant, à partir du verre BaBS751, la quantité de Bore dans l'échantillon commence à être très faible pour ce type d'expérience peu sensible et l'acquisition n'a pas permis d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

Nous avons également sondé la connectivité en utilisant une expérience INADEQUATE refocalisée et filtrée 2Q. Le spectre obtenu pour le verre BaBS601 est représenté sur la figure 61. Les résultats observés correspondent à ceux attendus dans toute la série. L'allure du spectre est la même que celle observée à partir des expériences de corrélation homonucléaire par le recouplage dipolaire en MAS. On constate les connectivités suivantes : BO_4 - BO_3 (T^2), BO_3 (T^3) - BO_3 (T^3), BO_3 (T^2) - BO_3 (T^2) mais pas

de connectivité des unités BO_4 avec d'autres BO_4. En effet d'après certaines études, la liaison chimique entre deux unités BO_4 est énergétiquement défavorable.

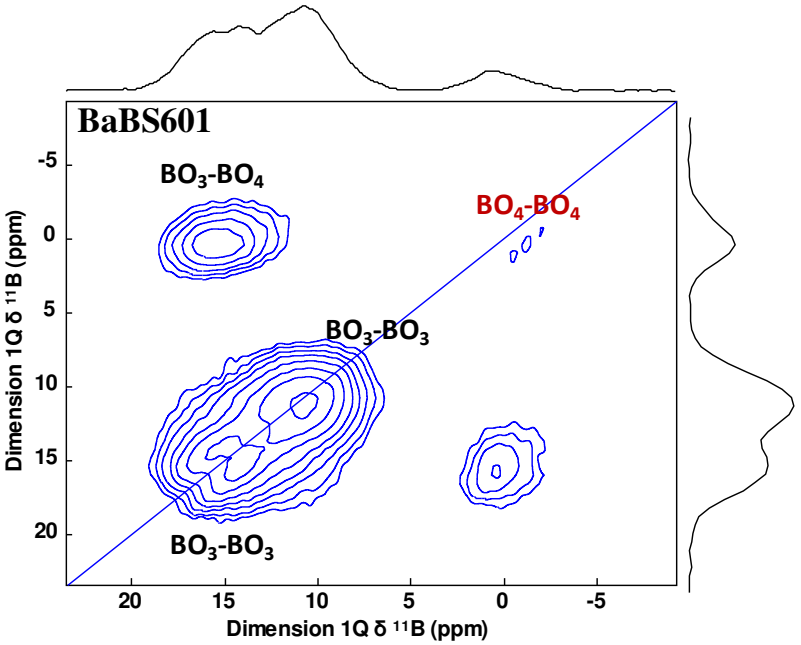


Figure 61: Spectres RMN de corrélation homonucléaire du verre BaBS601 à partir du coulage J acquis à partir d'un spectromètre haut champ (19.96T)

V.13.1.e. Proximité spatiale des unités borates et silicates : Corrélations hétéronucléaire-^{11}B- ^{29}Si

Pour compléter les observations faites à partir des expériences de corrélation homonucléaires, nous avons acquis des spectres de corrélation hétéronucléaires entre les noyaux ^{11}B et ^{29}Si en exploitant l'interaction dipolaire (D-HMQC) et le couplage J (J-HMQC). Les spectres collectés pour le verre BaBS601 plus riche en B_2O_3 sont représentés sur la figure 62. A partir du spectre D-HMQC (figure 62a), on remarque que toutes les unités BO_3 (T^2) et BO_4 sont spatialement proches des unités SiO_4 dépolymérisées et que les unités BO_3 (T^3) sont proches dans l'espace des entités SiO_4 polymérisées Q^4. On retrouve une fois de plus le même comportement que dans les verres LaBS séparés en phases. La séparation de phases concerne donc une phase polymérisée composée d'unités BO_3 (T^3) et SiO_4 (Q^4) et d'une phase moins polymérisée constituée de BO_3 (T^2), BO_4 et SiO_4 (Q^n avec $n < 4$).

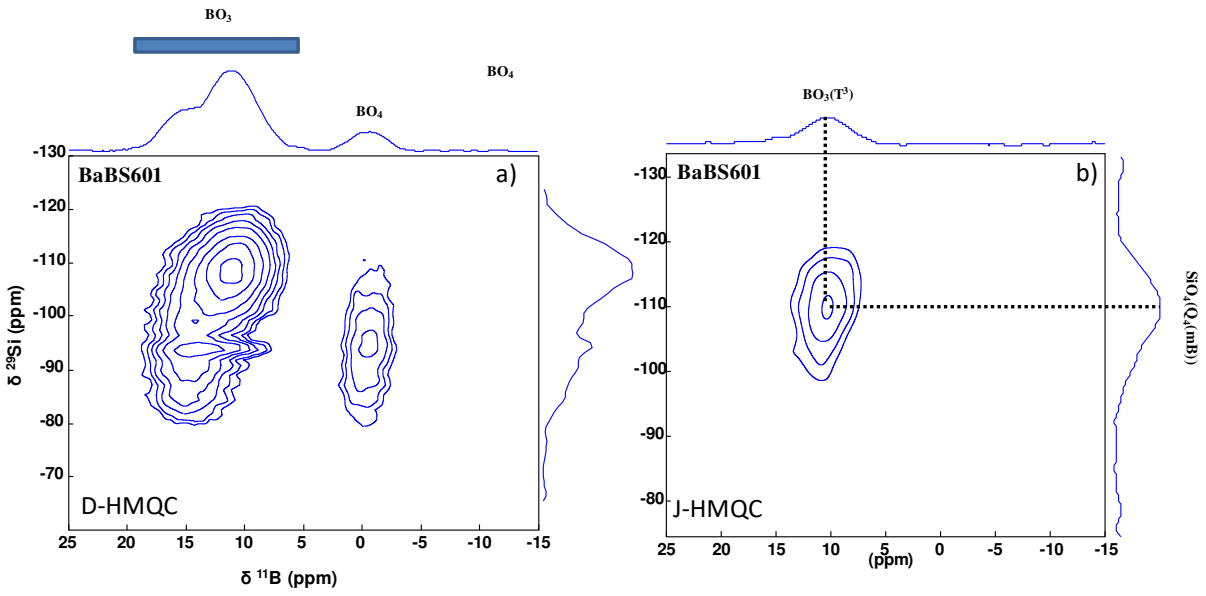


Figure 62: Spectres de corrélation Hétéronucléaires ^{11}B ^{29}Si ; a) Spectre D-HMQC du verre BaBS601 de la région III séparé en phases par décomposition en nucléation croissance ; b) Spectre J-HMQC du même verre. Les spectres ont été acquis à partir d'un spectromètre haut champ (19.96 T)

Le spectre J-HMQC, donne une seule et unique tache de corrélation attribuée à la connectivité entre SiO_4-BO_3 (T^3). Aucune autre tâche de corrélation n'est observée entre les autres unités structurales. Cette absence de corrélation pourrait être due à la différence de temps de relaxation entre les différentes unités BO_n comme pour le système LaBS.

D'après l'ensemble de ces résultats, les verres BaBS de la région III séparés en phases par une décomposition de type nucléation croissance sont donc constitués de deux sous réseaux borosilicatés, les nodules étant constitués d'unités BO_3 (T^3) et de SiO_4 (Q^4) connectés chimiquement, tandis que la matrice moins polymérisée est riche en baryum et en unités BO_4 et BO_3(T^2) liés chimiquement et d'unités SiO_4 (Q^n avec $n < 4$) avec lesquelles les relations de connectivité n'ont pas pu être clairement établies. Au fur et à mesure que le paramètre K augmente, la part des nodules augmente et le réseau bascule vers une décomposition spinodale pour le verre BaBS781 de valeur K = 7,09.

V.13.2. L'ordre local dans les verres BaBS de la région IV (décomposition spinodale) et la région V (nucléation croissance)

Pour clôturer les analyses sur les verres BaBS, nous avons étudié les verres de la région IV et V par RMN MAS ^{11}B et ^{29}Si.

V.13.2.a. Environnement du noyau ^{11}B : RMN MAS et MQMAS ^{11}B

Le spectre acquis pour le verre BaBS851 est représenté sur la figure 62 en comparaison avec le spectre du verre homogène de référence BaBS451 et du verres BaBS781 qui se trouverait dans la limite du domaine de composition menant à une décomposition de type nucléation croissance. L'évolution des différentes unités structurales suit la même tendance que pour les verres BaBS de la région III avec une augmentation de l'intensité du site $BO_3(T^3)$. Toutefois un décalage vers les déplacements chimiques plus positifs du maximum d'intensité est observé pour les unité BO_3 (T^3) et BO_4.

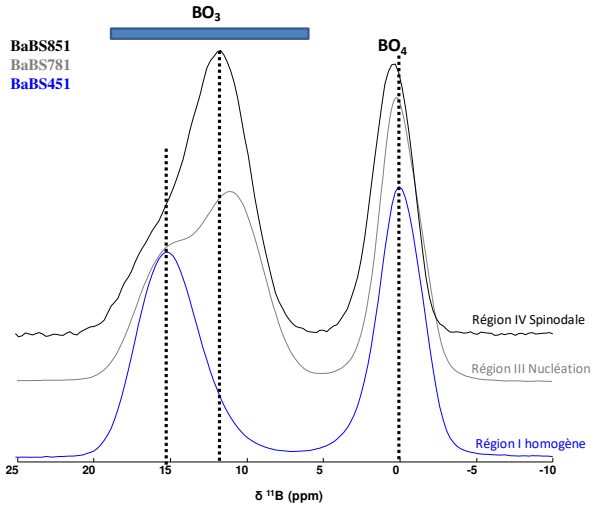


Figure 63: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres BaBS451 (homogène), BaBS781 (nucléation croissance) et BaBS851 (spinodale) du système BaBS de la région IV, région de la transition centrale, obtenus à partir d'un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de l'échantillons de 20 kHz..

En ce qui concerne la région V, les échantillons sont très pauvres en B_2O_3 et il devient difficile d'acquérir des spectres avec un bon rapport signal/bruit sur des temps d'expériences raisonnables. Toutefois nous avons acquis le spectre du verre BaBS901 qui est représenté sur la figure 64. On a également représenté les spectres des verres BaBS451 homogène et BaB851 (décomposition spinodale) sur la même figure. On remarque un décalage très important du déplacement chimique du maximum d'intensité des unité BO_3 et BO_4 vers les déplacements chimiques négatifs en comparaison du verre homogène et du verre séparé en phases par décomposition spinodale.

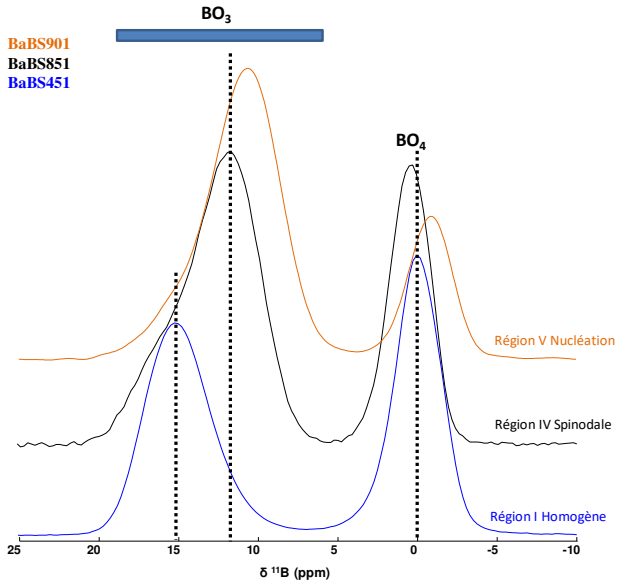


Figure 64: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres BaBS451 (homogène), BaBS851 (spinodale) et BaBS901 (nucléation croissance du système BaBS, région de la transition centrale, obtenus à partir d'un spectromètre 19.96 T à une vitesse de rotation de l'échantillons de 20 kHz.

Pour mieux discuté les observations faites sur les spectres, nous avons quantifier les intensités relatives des différentes unités BO_n en utilisant les mêmes outils que ceux précédemment décrits.

V.13.2.b. Quantification des espèces BO_4 et BO_3

La simulation des spectres du verre BaBS901 est donnée sur la figure 65 en guise d'illustration. Les paramètres extraits à partir des simulations sont données dans le tableau 14.

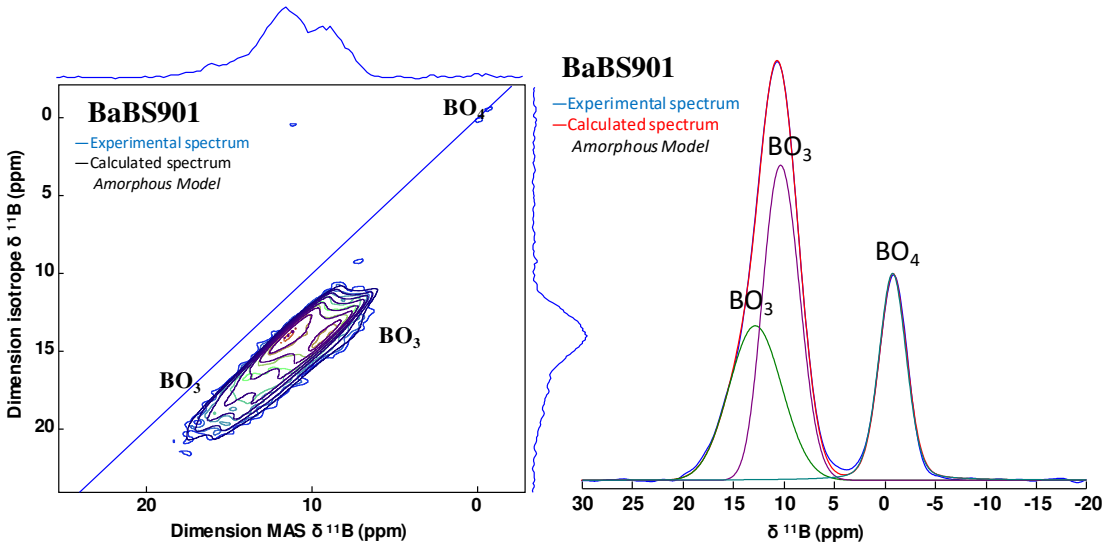


Figure 65 : Spectres RMN MQMAS et MAS ^{11}B du verre BaBS901 séparé en phases par une décomposition en nucléation croissance, acquis à partir d'un spectromètre haut champ (19.6 T). Les spectres ont été simulés avec les modèles amorphous pour les unités BO_3 et gaussien pour les unités BO_4, implémentés dans le logiciel DM-fit.

Rappelons que les verres BaBS de la région IV et V ne satisfont pas la condition $\boldsymbol{K \leq 8}$. Ainsi, le modèle de Bray qui décrit la structure attendue pour les verres satisfaisant la condition $\boldsymbol{K \leq 8}$ ne peut être utilisé pour discuter les résultats RMN dans les verres de cette région de composition.

Tableau 14: Paramètres extraits à partir des simulations des spectres RMN MQMAS et MAS ^{11}B des verres BaBS des régions IV et V séparées en phases respectivement par une décomposition de type spinodale et nucléation croissance, comparés avec le verre homogène de référence BaBS451 et le verre BaBS781 de la région III séparé en phases par une décomposition en nucléation croissance.

	Echantillon	BaO	B_2O_3	SiO_2	R= 2.Ba/B > 0,5	K= SiO_2/B_2O_3 < 8	BO_3 (%)		BO_3 (%)		BO_4		ONP
							δiso	I (%)	δiso	I (%)	δiso	I (%)	
Région I	BaBS451	27,5	27,5	45	1	1,6	17,8	50	-	-	0,3	50	-0,1
Région III	BaBS781	11	11	78		7,1	17,9	32	11,8	28	0,1	40	6,1
Région IV	BaBS851	7,5	7,5	85		11,3	18,6	26	13,4	41	0,5	34	6,1
Région V	BaBS901	5	5	90		18	15,2	32	12,5	44	-0,79	24	4,4

D'après les valeurs des déplacements chimiques isotropes représentées dans le tableau 14, d'importantes modifications structurales se produisent lorsqu'on passe dans le domaine de composition menant à la séparation de phases par décomposition spinodale. En effet, pour le verre BaBS851, on remarque que les déplacements chimiques isotropes des unités BO_3 se trouvent localisés respectivement à 18,6 et 13,4 ppm. D'après la table de déplacement chimique isotrope reportée sur la figure 66, ces unités BO_3 seraient des unités de type T^1 ou T^2 (pour δ_{iso}=18,6 ppm) et T^3 (pour δ_{iso}=13,4 ppm).

Cette ambigüité sur l'assignation du premier site BO_3 n'est pas présente pour les verres BaBS de la région III démixé par une décomposition de type nucléation croissance et le verre BaBS451 homogène. Ainsi, lors de la séparation de phases par décomposition spinodale, Il semblerait que la structure du sous-réseau le plus dépolymérisé évolue fortement par rapport au réseau dans les verres homogènes et les verres BaBS de la région III. Pour le verre BaBS901, c'est le phénomène inverse qui est observé. En effet, le déplacement chimique isotrope du signal de résonance des sites BO_3 est localisé respectivement à 15,2 et 12,5 ppm. Ces unités seraient des BO_3 (T^3). Ainsi, pour ce verre on aurait deux types d'unité BO_3 T^3.

Au niveau des unité BO_4, une forte diminution de l'intensité est observée pour les verres BaBS851 et BaBS901. Ceci s''explique par un taux de plus en plus faible de BaO dans ces verres au fur et à mesure que le taux de silice augmente.

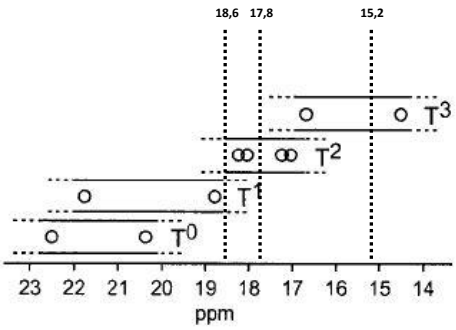


Figure 66: Table de déplacement chimique des unités BO_3 d'après [14]

Sachant que les expériences de corrélation sont très difficiles à mettre en œuvre pour les verres dans cette région de composition compte tenu de la faible quantité de B_2O_3, nous nous sommes tournés vers l'observation de l'environnement du silicium.

V.13.2.c. Environnement du noyau ^{29}Si

Les spectres acquis pour le verres BaBS851 et les verres BaBS de la région V sont donnée sur la figure 67.

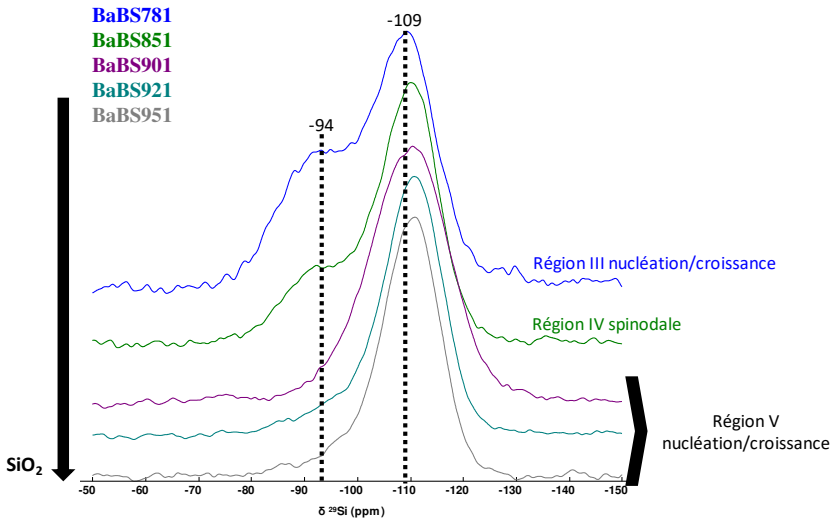


Figure 67: Spectres RMNS MAS ^{29}Si des verres : BaBS781 (nucléation croissance région III), BaBS851 (spinodale région IV) et des verres BaBS de la région V séparés en phases par décomposition en nucléation croissance, acquis à partir d'un spectromètre 9.4 T avec des délais de recyclage de l'ordre de $5*T_1$.

La figure 67 montre une forte évolution du signal de résonance du silicium dans la région V avec un effondrement du signal le plus dépolymérisé vers -94 ppm en faveur du signal vers -109 ppm. Au fur et à mesure que K augmente on observe également un décalage du signal vers les déplacements chimiques plus négatifs, ce qui indique une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté.

V.14. Effet du cation modificateur dans le réseau borosilicate

Les systèmes LaBS et BaBS étudiés dans ce chapitre sont deux systèmes pseudo-ternaires pour lesquels nous avons pu analyser les propriétés microstructurales et les caractéristiques structurales du réseau borosilicaté dans des verres homogènes et démixés voisins chimiquement. Ce sont deux systèmes intéressants pour mettre en évidence les conséquences de la multivalence du cation modificateur de réseau et de sa force de champ. Nous aurons à l'esprit également le système NaBS bien décrit dans la littérature.

Une première différence entre ces trois systèmes concerne la taille du domaine donnant accès à des verres homogènes. Le domaine est particulièrement réduit dans le système au lanthane comme le prévoit la littérature (**chapitre III**), l'immiscibilité étant d'autant plus marquée que la force de champ est grande. On obtient dans le système LaBS un verre homogène aux environs de 30± 2 mol. % de La_2O_3 pour un rapport SiO_2/B_2O_3 de l'ordre de 1,5 et un verre homogène au baryum pour un taux de BaO plus étendu de l'ordre de 30±5 mol. % et un rapport SiO_2/B_2O_3 de l'ordre 1,5 à 2. Des quantités plus faibles d'oxydes modificateurs et un rapport trop élevé SiO_2/B_2O_3 entrainent une démixtion. Rappelons que la zone d'immiscibilité dans le binaire B_2O_3 – La_2O_3 est de 1 à 20 mol. % de La_2O_3 et de 2,3 à 23 mol. % de La_2O_3 pour le binaire SiO_2 – La_2O_3. Ainsi contrairement à l'alumine (système LaAS, **chapitre IV**) le bore n'améliore que modestement la solubilité du lanthane dans le réseau silicaté, mais on comprend que l'environnement BO_4 joue un rôle important.

Dans les systèmes BaBS et LaBS, les verres homogènes étudiés ici sont décrits par la présence d'unités BO_4 et BO_3 respectivement T^2 et T^{1-2} dans le système au lanthane. Cependant les intensités relatives des unités BO_4 et BO_3 sont assez différentes : limitées à 27% dans les verres homogènes au lanthane, les unités BO_4 atteignent 50 à 60% dans le système au baryum, plus propice à former ces unités BO_4 compte tenu de la force de champ plus faible du baryum. Ainsi le réseau borosilicaté de lanthane est moins polymérisé que celui au baryum, constat que nous avons pu établir à partir de l'analyse des spectres RMN du silicium et du bore. Notons en particulier la différence de déplacement chimique observée pour le signal BO_4 à 2 ppm dans le système au lanthane, contre 0,3 ppm dans le système au baryum, ce qui suggère la présence d'oxygènes non pontants également dans l'environnement du bore IV dans les verres au lanthane. La Tg est de 718°C dans les verres homogènes LaBS et de 650°C environ dans les verres homogènes BaBS. Ainsi malgré un taux de dépolymérisation plus élevé dans le système LaBS, la cohésion chimique des environnements formés autour du lanthane grâce à sa force de champ élevée, entraine une température de transition vitreuse supérieure.

La séparation de phases dans les deux systèmes LaBS et BaBS (région III) est amorcée par la réduction du taux de cations modificateurs et/ou l'augmentation du rapport SiO_2/B_2O_3. Ces modifications chimiques entrainent dans les deux systèmes la séparation par nucléation croissance d'un réseau borosilicaté polymérisé constitué d'unités $BO_3(T^3)$ et $SiO_4(Q^4)$ formant les nodules, alors que la matrice enrichie en cations modificateurs conserve dans les grandes lignes les propriétés du verre homogène. Ainsi les nodules sont sphériques pour le système BaBS et en forme de 'fleurs' pour le système LaBS compte-tenu de la très forte différence de viscosité entre les deux phases séparées. La séparation de phases est caractérisée par une réduction du taux de BO_4. Notons que le déplacement chimique est toujours de 2 ppm pour le système au lanthane et proche de 0 pour le système démixé au baryum. Dans la matrice, le cation modificateur est ainsi dans l'environnement du BO_4 qui peut porter des oxygènes non pontants dans le cas du lanthane, des $BO_3(T^{1-2})$ et d'unités $SiO_4(Q^{2-3})$. Les expériences RMN de corrélation ont permis de prouver l'existence de liaisons chimiques entre unités $BO_3(T^3)$ et entre les unités $BO_3(T^3)$ et $SiO_4(Q^4)$ dans les deux systèmes. Côté matrice, des liaisons chimiques entre unités $BO_3(T^2)$ (système BaBS) ou $BO_3(T^{1-2})$ (système LaBS) et entre les unités $BO_3(T^2/T^{1-2})$ et BO_4 ont été montrées. Des liaisons chimiques entre unités BO_4 ont également été

établies dans le cas du système LaBS. Cette liaison peu favorable thermodynamiquement, est pourtant observée dans ce cas.

On observe ainsi une concentration plus importante de charges négatives dans l'environnement du lanthane par rapport au baryum, en accord avec la coordinence plus élevée du lanthane. Cette description structurale est compatible avec un enrichissement local en cations La^{3+} (clusters) sans cependant en donner une véritable preuve.

Références:

[1] E. H. Hamilton, G. W. Cleek, and O. H. Grauer, "Some Properties of Glasses in the System Barium Oxide–Boric Oxide–Silica," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 41, pp. 209-215, 1958.

[2] V. Kumar, O. P. Pandey, and K. Singh, "Structural and optical properties of barium borosilicate glasses," *Physica B: Condensed Matter,* vol. 405, pp. 204-207, 2010.

[3] V. V. Golubkov, V. L. Stolyarova, Z. G. Tyurnina, and N. G. Tyurnina, "On the structure of glasses in the BaO-B2O3-SiO2 system," *Glass Physics and Chemistry,* vol. 36, pp. 554-560, 2010

[4] E. M. Levin and G. W. Cleek, "Shape of Liquid Immiscibility Volume in the System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 41, pp. 175-179, 1958.

[5] H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, T. Lerouge, and L. Cormier, "Exploration of glass domain in the SiO2-B2O3-La2O3 system," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 476, pp. 158-172, 2017/11/15/ 2017.

[6] H. l. n. Trégouët, "Structure and crystallization of boron and rare-earth rich oxide glasses," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.

[7] H. l. n. Trégouët, "Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares," 2016.

[8] B. Strukov, E. Ragula, S. Y. Stefanovich, I. Shnaidshtein, S. Arkhangel'skaya, and A. Onodera, "Ferroelectric phase transition in LaBSiO 5 crystals from results of thermal and dielectric measurements," *Physics of the Solid State,* vol. 40, pp. 1193-1195, 1998.

[9] V. N. Sigaev, A. V. Dechev, S. L. Kadyshman, O. L. Al'takh, S. Stefanovich, and V. I. Molev, *Glasses in the La2O3-B2O3-SiO2 system and crystallization of the ferroelectric LaBSiO5 phase* vol. 22, 1996.

[10] L. Li, Y. Lin, L. Zhang, Q. Cai, and Y. Yu, "Flux Exploration, Growth, and Optical Spectroscopic Properties of Large Size LaBSiO5 and Eu3+-Substituted LaBSiO5 Crystals," *Crystal Growth & Design,* vol. 17, pp. 6541-6549, 2017/12/06 2017.

[11] D. Bouttes, "Micro-tomography of the coarsening of a phase-separated barium borosilicate glass," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.

[12] A. Silver and P. Bray, "Nuclear magnetic resonance absorption in glass. I. Nuclear quadrupole effects in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 29, pp. 984-990, 1958.

[13] P. J. Bray, "NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates," *Inorganica Chimica Acta,* vol. 289, pp. 158-173, 1999.

[14] S. Kroeker and J. F. Stebbins, "Three-Coordinated Boron-11 Chemical Shifts in Borates," *Inorganic Chemistry,* vol. 40, pp. 6239-6246, 2001/11/01 2001.

[15] H. Kriz and P. Bray, "The 11B quadrupole interaction and nonbridging oxygens in crystalline borates," *Journal of Magnetic Resonance (1969),* vol. 4, pp. 76-84, 1971.

[16] M. M. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, "Investigation of the structure of zeolites by solid state high resolution 29Si NMR spectroscopy," *J. American Chemical Society,* vol. 103, pp. 4992-4996, 1981.

[17] G. Engelhardt, "Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state^< 29> Si and^< 27> Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance," *Phys Chem Glasses,* vol. 26, pp. 157-165, 1985.

[18] N. S. Barrow, J. R. Yates, S. A. Feller, D. Holland, S. E. Ashbrook, P. Hodgkinson, and S. P. Brown, "Towards homonuclear J solid-state NMR correlation experiments for half-integer quadrupolar nuclei: experimental and simulated 11 B MAS spin-echo dephasing and calculated 2 J BB coupling constants for lithium diborate," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 13, pp. 5778-5789, 2011.

[19] Y. Yu, B. Stevensson, and M. Edén, "Medium-Range Structural Organization of Phosphorus-Bearing Borosilicate Glasses Revealed by Advanced Solid-State NMR Experiments and MD Simulations: Consequences of B/Si Substitutions," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 121, pp. 9737-9752, 2017/10/19 2017.

[20] G. Mali, G. Fink, and F. Taulelle, "Double-quantum homonuclear correlation magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar nuclei," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 120, pp. 2835-2845, 2004.

[21] E. M. Levin and G. M. Ugrinic, "The system barium oxide-boric oxide-silica," *Journal of Research of the National Bureau of Standards,* vol. 25, pp. 47-53, 1953.

[22] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, "Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics," *Advanced Optical Materials,* vol. 2, pp. 364-372, 2014.

[23] L.-S. Du and J. F. Stebbins, "Nature of silicon− boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution 11B and 17O NMR study," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 107, pp. 10063-10076, 2003.

[24] W. Dell, P. J. Bray, and S. Xiao, "11B NMR studies and structural modeling of Na2O・B2O3・SiO2 glasses of high soda content," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 58, pp. 1-16, 1983.

[25] M. D. Julien Hiet, Nadia Pellerin, Franck Fayon and Dominique Massiot, "Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 11, pp. 6935–6940, 2009

[26] S. Chenu, E. Veron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, and M. Allix, "Long-lasting luminescent ZnGa2O4:Cr3+ transparent glass-ceramics," *Journal of Materials Chemistry C,* vol. 2, pp. 10002-10010, 2014.

Conclusion Générale et perspectives

Au cours de ces trois années de thèse, nous avons étudié plusieurs systèmes d'oxydes ternaires ou encore quaternaire aluminosilicaté, borosilicaté et aluminoborosilicaté. Les résultats majeurs de cette étude portent sur la description structurale des différents réseaux vitreux dans le domaine chimique des verres homogènes, et sur les modifications structurales induites par une séparation de phase. Cette étude a nécessité l'élaboration de verres homogènes et démixés et leur caractérisation fine par les outils de microscopie (MEB, TEM, HRTEM) et de diffraction des RX. Mais l'objectif étant d'atteindre une description structurale à l'échelle moléculaire, c'est la spectroscopie RMN des noyaux ^{27}Al, ^{29}Si et ^{11}B qui a été le principal outil de caractérisation de ces matériaux.

Pour les verres aluminosilicates du système LaAS, nous avons développé une méthode de simulation des spectres RMN MAS ^{29}Si basée sur le calcul des charges élémentaires combinant la simulation des spectres RMN MAS ^{27}Al et le contrôle de la composition chimique par les termes d'écart relatif ΔN_{Al} et ΔN_{ONP} (chapitre IV). Cette méthode de déconvolution permet d'argumenter une vision non classique du réseau aluminosilicate dans laquelle on retrouve une quantité notable de liaisons chimiques Al-O-Al et d'espèces hautement coordonnées AlO_5 mais également la présence d'oxygènes non pontants à la fois dans les environnements des unités silicium et aluminium. L'homogénéité dans le réseau aluminosilicate du système LaAS a été discutée en fonction du degré de mixité des différentes espèces Q^n(mAl). En effet la démixtion dans un tel système provient d'une séparation en deux sous réseaux, un réseau silicaté polymérisé et un réseau de silicate de lanthane dépolymérisé et faiblement substitué en aluminium dans le cas d'une décomposition en nucléation croissance, observée en présence d'un faible taux d'alumine. L'aluminium joue un rôle favorable à l'homogénéisation du réseau dans les verres de ce système en permettant d'établir des environnements chimiques mixtes Si/Al peu dépolymérisés plutôt que la création de régions silicatées fortement dépolymérisées, riches en lanthane et en oxygènes non pontants en l'absence d'alumine.

En ce qui concerne les verres borosilicates, une méthodologie innovante a été développée pour la RMN du noyau ^{11}B (recouplage dipolaire type R221, INADEQUATE). En effet il est difficile d'étudier la corrélation entre deux noyaux quadripolaires, mais ces informations sont cruciales pour une description fine du réseau borosilicaté comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Grâce à ces études, nous avons pu mettre en évidence les modifications structurales induites par la séparation de phases dans ces réseaux. Le système borosilicate de lanthane LaBS est caractérisé par un domaine de vitrification étroit qui se situe le long d'un axe B_2O_3 dans le diagramme ternaire. Le verre homogène étudié ici (La30B30S1,3) est formé d'un réseau dépolymérisé avec des unités BO_4 associées à un oxygène non pontant d'après le calcul des charges, et des unités BO_3 (T^{1-2}). Toutefois, même si ce verre est dépolymérisé, sa température de transition vitreuse reste élevée ce qui serait dû à la force de champ du cation La^{3+} qui forme des liaisons fortes dans la matrice vitreuse homogène. Au cours de la séparation de phases dans les verres LaBS de la série LaB30, on assiste à la formation d'unités BO_3 de type T^3 connectées à des tétraèdres SiO_4 de type Q^4 séparés de la matrice, formant ainsi des nodules en forme de fleurs. Quasiment l'intégralité des cations La^{3+} se trouve localisés dans la phase matricielle induisant ainsi une matrice plus dépolymérisée dans les verres démixés par nucléation croissance que dans le verre homogène, ce qui se manifeste par une diminution de la Tg. Nous avons également pu mettre en évidence la formation de la phase cristalline $LaBSiO_5$ dans le verre LaB31S1,7 séparé en phase. Toutefois celle-ci n'est pas pure car accompagnée de la phase $LaBO_3$ et l'échantillon est opaque. Ainsi, des études supplémentaires sont nécessaires dans le but de synthétiser des vitrocéramiques avec des propriétés optiques non linéaires tout en conservant la transparence. Allix et al ont montré qu'on peut diminuer la taille des domaines démixés en rajoutant du sodium au système ternaire [26]. Ceci pourrait être tester sur ces verres.

Le système BaBS est caractérisé par un domaine de vitrification plus étendu que le système LaBS, probablement lié à la force de champ des cations Ba^{2+} plus faible que celle des cations La^{3+} qui implique une concentration moins forte de charges négatives. Les verres homogènes du système BaBS étudiés sont caractérisés par un réseau plus ou moins dépolymérisé en fonction des rapports R et K d'après le modèle de Bray, pour un taux de SiO_2 constant (45 %molaire). Ces verres présentent une Tg relativement basse par rapport aux verres LaBS ce qui confirme les liaisons fortes que forment les cations La^{3+} comparé au cations Ba^{2+} de force de champ plus faible.

Nous avons également décrit l'évolution structurale dans les verres de ce système BaBS en abordant quasiment l'intégralité des types de microstructures conventionnelles induites par la séparation de phases, allant des échantillons démixés par une décomposition en nucléation croissance avec des nodules riches en formateurs (Si) (région III), en passant par les échantillons démixés par une décomposition spinodale (région IV) aux échantillons démixés en nucléation croissance avec des nodules riches en modificateurs (B) (région V). Les modifications structurales induites suivant le type de décomposition sont totalement différentes d'une région à l'autre. Toutefois, on retrouve la même tendance pour les verres BaBS de la région III que celle observée pour les verres LaBS de la série LaB30 séparés en phases avec des domaines très polymérisés riches en formateurs (Si Q^4 et BO_3 T^3) et quasiment sans cations modificateur et des domaines dépolymérisés constitués d'unités BO_4, $BO_3(T^2)$ et Q^n. Dans la région V, la démixtion s'accompagne de l'apparition de 2 nouveaux signaux de type BO_3 T^3 qui pourraient s'apparenter à des anneaux boroxol ring et non ring.

La phase BaB_2O_4 n'a pas pu être synthétisée à partir des verres BaBS de la région V, néanmoins, avec des nodules riches en Ba, des études approfondies sur les processus de cristallisation, et un ajustement de la composition pourraient permettre d'accéder à cette phase.

L'analyse de la séparation de phases dans ces systèmes ternaires nous permet de synthétiser les conditions d'apparition de ce phénomène. Il est généré par un défaut de cations modificateurs et un excès de silicium, qui entrainent une réduction du taux de BO_4 dans les systèmes au bore et du taux d'AlO_4 dans les systèmes alumineux. On observe la séparation d'un réseau très polymérisé et d'un réseau dépolymérisé riche en cations modificateurs. Les espèces BO_4 et AlO_4 sont largement impliquées dans la mixité des réseaux et l'incorporation des cations divalents et trivalents dans les verres homogènes. L'aluminium comme le bore offrent ainsi une alternative à l'insertion des cations modificateurs par l'unique biais de la dépolymérisation des espèces silicatés et l'enrichissement en oxygène non pontant du réseau.

D'un point de vue structural, d'autres expériences RMN telles que les expériences INADEQUATE ^{29}Si filtrée multi quanta sont nécessaires pour une description plus fine de l'environnement du silicium dans ces verres borosilicates. De même, l'exploitation en cours des études de diffusion des neutrons, ou encore des expériences par spectroscopie Raman pour l'interprétation des environnements en bore seront complémentaires de la RMN pour caractériser entièrement ces réseaux. Des analyses optiques sont en cours sur les verres démixés et cristallisés élaborés dans ce travail afin d'étudier leurs propriétés (luminescence, optique non linéaire).

Chapitre VI Annexes

VI.1. Ajout de l'aluminium dans le système LaBS : système LaABS VI-2

VI.1.1. Présentations de la série de verre VI-2

VI.1.2. Etudes microstructurales des verres LaABS.....VI-2

VI.1.3. L'ordre local dans les verres LaBS et évolution de la structure au cours de la démixtion VI-4

VI.1.3.a. Environnement du noyau ^{27}Al VI-4

VI.1.3.b. Environnement du noyau ^{11}B VI-6

VI.1.3.c. Environnement du noyau ^{29}Si VI-8

VI.2. Etude du système Gx..... VI-9

VI.2.1. Présentation de la série de verres VI-9

VI.1. Ajout de l'aluminium dans le système LaBS : système LaABS

Pour étudier la compétition bore aluminium, dans le réseau aluminoborosilicate, nous avons étudié le système quaternaire LaABS qui peut être vu comme l'ajout d'aluminium dans le système LaBS.

VI.1.1. Présentations de la série de verre

Une masse de 5 g de verre a été préparée pour quatre échantillons contenant 15% molaire de La_2O_3 synthétisés à partir de la méthode fusion trempe. Trois de ces échantillons ont 50% molaire de SiO_2. Les compositions sont résumées tableau 1. Après la synthèse dans les conditions décrites dans le chapitre 2, on obtient un échantillon transparent, un échantillon translucide avec une légère diffusion de bleu et deux échantillons opaques.

Tableau 1: Composition en % molaire des échantillons du système LaABS étudiés.

Echantillons	La_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	3La/Al	3La/B	Al_2O_3/B_2O_2	Aspect
$L_{15}A_{10}B_{25}S_{50}$	15,0	10,0	25,0	50,0	4,5	1,8	0,4	Translucide
$L_{15}A_{12,5}B_{22,5}S_{50}$	15,0	12,5	22,5	50,0	3,6	2,0	0,6	Opaque
$L_{15}A_{15}B_{20}S_{50}$	15,0	15,0	20,0	50,0	3,0	2,3	0,8	Transparent
$L_{15}A_{10}B_{15}S_{60}$	15	10	15	60	2,25	1,5	0.7	Opaque

VI.1.2. Etudes microstructurales des verres LaABS

Les échantillons ont été caractérisés par DRX et par microscopie électronique. Les diffractogrammes collectés sont présentés sur la figure 1. Tous les échantillons sont totalement amorphes, aucun pic de diffraction n'ayant été observé. La forme de la diffusion est identique pour les trois échantillons LaBS. Ainsi, l'aspect macroscopique des verres provient d'une décomposition due à une séparation de phases liquide-liquide menant à des domaines amorphes dans une phase amorphe.

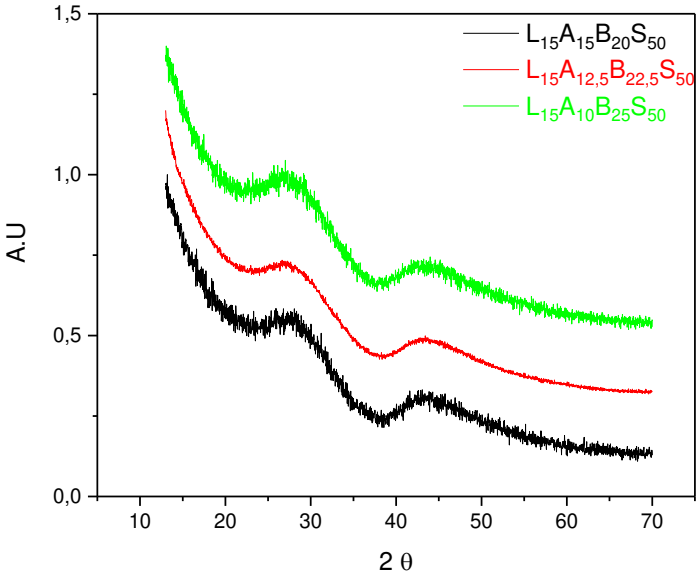


Figure 1: Diffractogrammes des rayons X des verres LaABS collectés à partir d'un diffractomètre Advance Bruker Bragg-Brentano θ-2θ pour des valeurs de 2θ comprises entre 13 et 70° avec un temps par pas de 0.3s.

Les micrographies collectées pour les verres LaABS sont représentées sur la figure 2. Le verre transparent $L_{15}A_{15}B_{25}S_{50}$ est totalement homogène à cette échelle d'observation (figure 2a) aucun contraste de densité électronique n'est observé. Le cliché MET en champ clair du verre translucide $L_{15}A_{12,5}B_{22,5}S_{50}$ est caractérisé par une séparation de phases de type nucléation croissance avec des nodules qui apparaissent clairs dans une matrice qui apparait sombre. La tailles des nodules varie entre 3 et 6 nm en moyenne. Le contraste suggère que les nodules sont riches en élément légers, ici le silicium (figure 2b) et la matrice riche en La. Les verres opaques $L_{15}A_{10}B_{25}S_{50}$ et $L_{15}A_{10}B_{15}S_{60}$ sont caractérisés par une séparation de phases de type nucléation croissance et spinodale respectivement.

Le verre $L_{15}A_{10}B_{25}S_{50}$ comporte des nodules sombres sphériques dispersés dans une matrice claire. La taille des nodules est en moyenne aux alentours de 250 nm. Le contraste de densité électronique suggère que les nodules sont riches en Si et pauvres en La (figure 2c).

Le verre $L_{15}A_{10}B_{15}S_{60}$ est caractérisé par une décomposition de type spinodale. On observe sur le cliché MEB en contraste Z deux sous-réseau vitreux totalement entrelacés. Toutefois, il semblerait que le sous-réseau pauvre en Si domine dans la structure d'après le contraste de densité électronique (figure 2d).

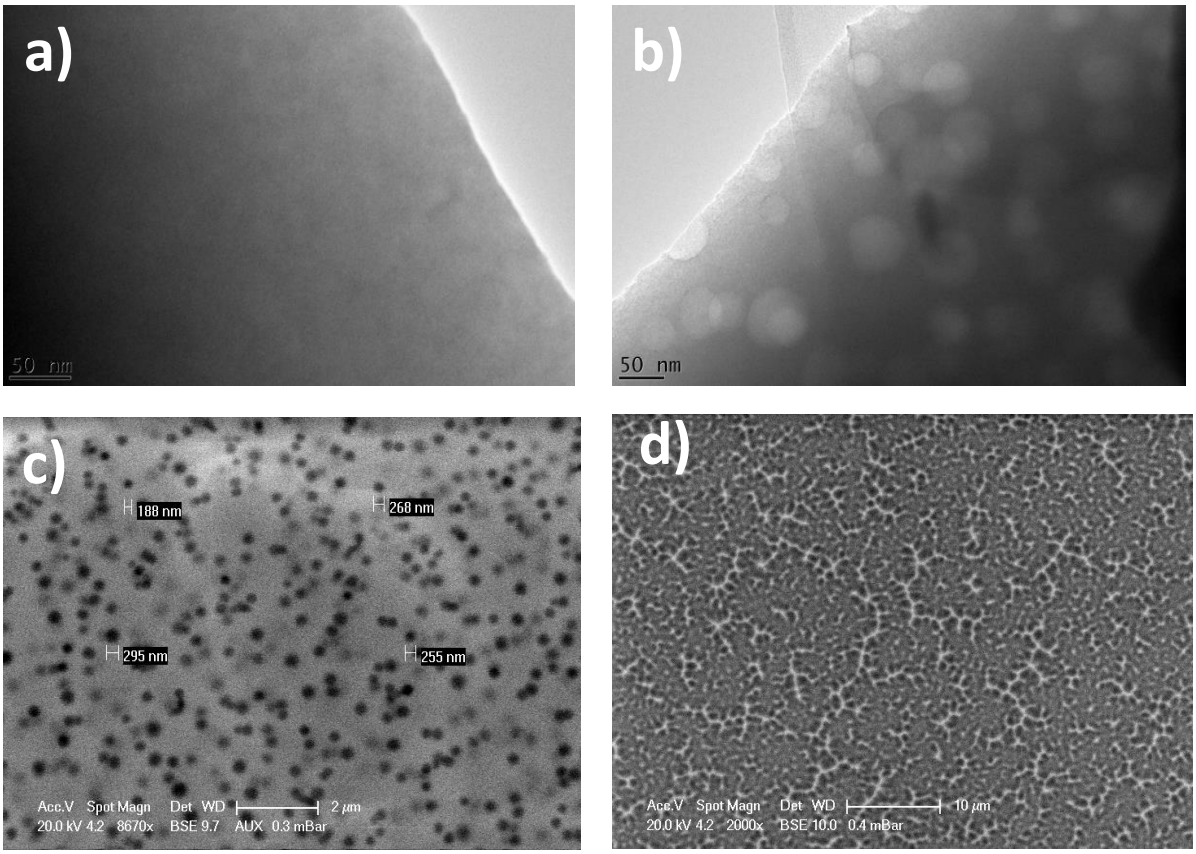


Figure 2: Micrographies des verres du système LaABS. a) cliché MET en champ clair du verre $L_{15}A_{15}B_{20}S_{50}$ transparent et totalement homogène, b) cliché MET en champ clair du verre $L_{15}A_{12,5}B_{22,5}S_{50}$ séparé en phases par une décomposition en nucléation croissance, c) cliché MEB en contraste Z du verre $L_{15}A_{10}B_{20}S_{50}$ séparé en phases par nucléation croissance et d) cliché MEB en contraste Z du verre $L_{15}A_{10}B_{15}S_{60}$ séparé en phases par une décomposition spinodale.

VI.1.3. L'ordre local dans les verres LaBS et évolution de la structure au cours de la démixtion

Pour étudier la structure à l'échelle locale des différents éléments du système LaABS, nous adoptons la même stratégie que celle utilisée pour les systèmes précédemment décrits. Ainsi, nous observons dans les verres de ce système les noyaux ^{27}Al ^{11}B et ^{29}Si par RMN MAS. Commençons d'abord par l'ordre local de l'environnement du noyaux ^{27}Al.

VI.1.3.a. Environnement du noyau ^{27}Al

Afin d'observer les différentes unité AlO_n présentes dans les verres LaABS, l'environnement du noyau ^{27}Al a été étudié par RMN MAS et MQMAS ^{27}Al. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3. Tous les échantillons comportent l'ensemble des unités AlO_n que l'on retrouve habituellement dans les verres. Il s'agit des unités AlO_4 AlO_5 et AlO_6. Toutefois, la majeure partie de l'aluminium est en coordinence 4 donc en position de formateur de réseau. La quantification des différentes espèces AlO_n permet de déterminer le nombre de charges positives mises en jeu dans la configuration de l'aluminium en coordinence 4.

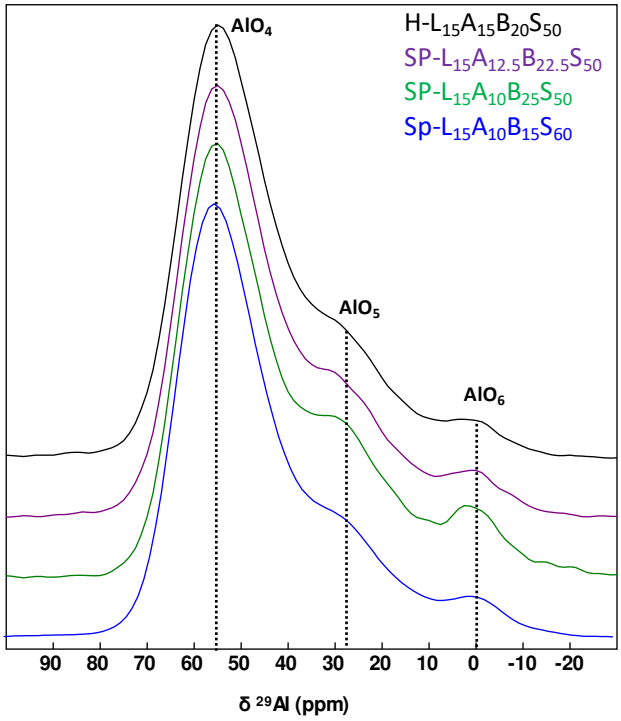


Figure 3: Spectres RMN MAS ^{27}Al des verres du système LaABS collectés à partir d'un spectromètre haut champ (17.6 T) à une vitesse de rotation de l'échantillon de 30 kHz.

Ainsi, nous avons simulé les spectres RMN MQMAS et MAS collectés. Un exemple de spectre simulé est donné sur la figure 4.

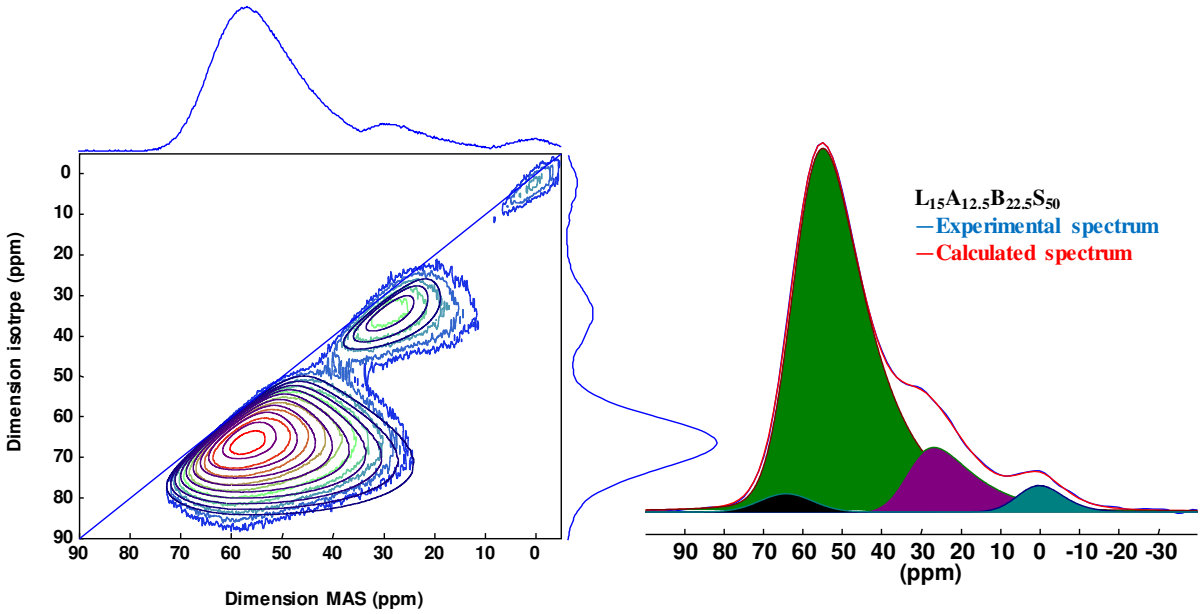


Figure 4: Spectres RMN MQMAS et MAS ^{27}Al du verre L115A12.5B22.5S50 du système LaABS collectés à partir d'un spectromètre haut champ (17.6 T) avec une vitesse de rotation de 30 kHz. Les spectres son simulés avec le modèle czsimple implémenté dans le logiciel DM-fit.

Les valeurs obtenues à partir des simulations sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Quantification des unités AlOn dans les verres LaABS obtenus à partir des simulations des spectres MQMAS et MAS ^{27}Al quantitatifs.

	Al_2O_3/B_2O_3	*AlO_4*				*AlO_5*				*AlO_6*			
		I(%)	*δiso (ppm)*	*CQ (MHz)*	*ΔCS (ppm)*	*I(%)*	*δiso (ppm)*	*CQ (MHz)*	*ΔCS (ppm)*	*I(%)*	*δiso (ppm)*	*CQ (MHz)*	*ΔCS (ppm)*
$S\text{-}L_{15}A_{10}B_{25}S_{50}$	0,40	***78***	62,3	8,016	12,2	18	35,7	9,242	11	4	1.35	3,0	11
$S\text{-}L_{15}A_{12,5}B_{22,5}S_{50}$	0,56	***83***	62,1	8,073	12,6	***13***	33,8	8,139	11	***4***	3.8	5,0	11
$H\text{-}L_{15}A_{15}B_{20}S_{50}$	0,75	***86***	62,1	8,411	12,3	***11***	33,6	8,213	11	***3***	1.4	2,9	13
$S\text{-}L_{15}A_{10}B_{15}S_{60}$	0,67	***85***	62,7	8,084	12,3	***12***	34,2	8,453	12	***3***	1	3,1	13

Comme on s'y attendait, la majeure partie de l'aluminium est en coordinence 4 : on retrouve 78 à 86 % d'AlO_4. On observe également des quantités non négligeables d'AlO_5 jusqu'à 18% dans le verre $L_{15}A_{10}B_{25}S_{50}$ translucide. L'augmentation du rapport Al_2O_3/B_2O_3 dans le verre favorise la présence de l'aluminium tétraédrique figure 5.

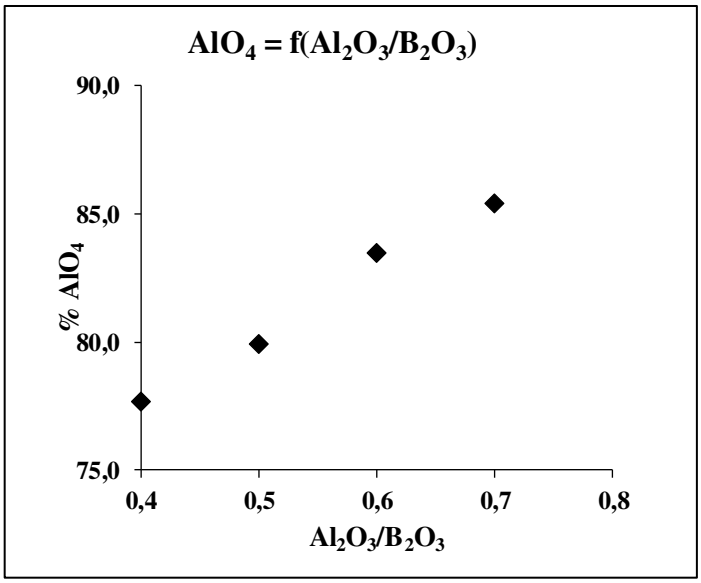


Figure 5 : Evolution de l'intensité des unités AlO_4 déterminée à partir des simulations des spectres RMN MAS et MQMAS ^{27}Al de verres LaABS en fonction du rapport Al_2O_3/B_2O_3.

VI.1.3.b. Environnement du noyau ^{11}B

Les spectres collectés pour le noyau ^{11}B par RMN MAS sont représentés sur la figure 6. Ils sont caractéristiques des spectres RMN MAS ^{11}B dans les matériaux vitreux avec deux principaux signaux de résonance centrés aux alentours de 15 ? ppm et 1 ? ppm respectivement attribués à des unités BO_3 et BO_4. La simulation de ces spectres permet de déterminer les intensités relatives des différentes

unités BO_n ainsi que les déplacements chimiques isotropes respectifs qui nous permettent de proposer une attribution tout comme pour les systèmes précédemment décrits.

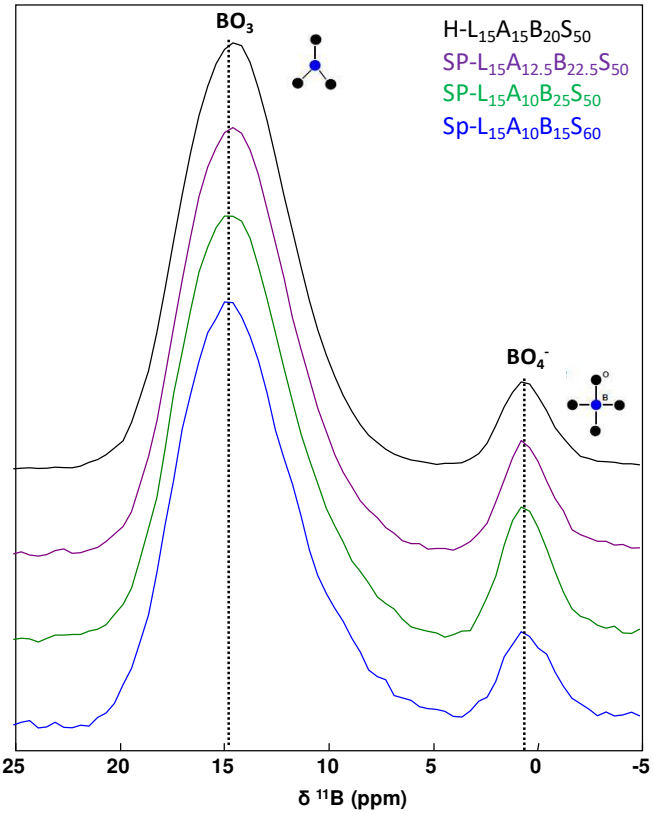


Figure 6: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres LaASB collectés à partir d'un spectromètre haut champ (19.96 T) avec une vitesse de rotation de l'échantillon de 20 kHz.

Les spectres ne montrent aucun décalage des déplacements chimiques des unités BO_3 et BO_4. On peut observer une intensité assez faible du signal BO_4 et les quantités relatives des différentes unités BO_n varient avec la composition. L'évolution de la quantité de BO_4 en fonction du rapport molaire Al_2O_3/B_2O_3 est donnée sur la figure 7.

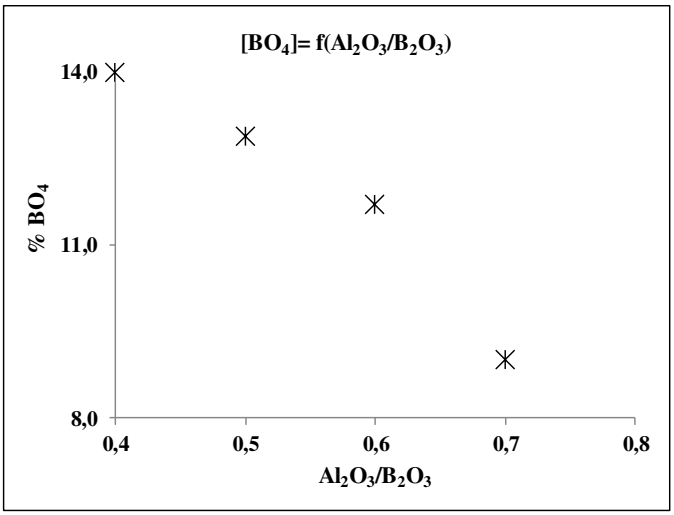


Figure 7: Evolution de l'intensité des unités BO_4 déterminé à partir des simulations des spectres RMN MAS ^{11}B de verres LaABS en fonction du rapport Al_2O_3/B_2O_3.

On observe une diminution de l'intensité relative des unités BO_4 avec l'augmentation du rapport molaire Al_2O_3/B_2O_3 à taux de La_2O_3 constant. Ces résultats combinés avec les observations faites sur l'évolution des unité AlO_4 en fonction du même rapport molaire, suggèrent que les unités AlO_4 sont préférentiellement compensées par le lanthane dans les verres de ce système. Ainsi l'aluminium « remporte la compétition » vis-à-vis du Bore pour bénéficier dans son environnement des cations modificateurs qui jouent ici le rôle de compensateur de charge des unités AlO_4 et BO_4. Ce résultat est classique dans les systèmes aluminoborosilicatés [26].

VI.1.3.c. Environnement du noyau ^{29}Si

L'environnement du noyau ^{29}Si a été étudié par RMN MAS ^{29}Si. Les spectres acquis sont représentés sur la figure 8. Le verre homogène montre un signal de résonance avec une faible dissymétrie, centré aux alentours de -90 ppm. Au cours de la séparation de phases, on observe un signal de résonance avec une dissymétrie à peine plus marquée, cependant le maximum d'intensité reste aux alentours de -91 ppm. D'après ces spectres, l'apparition de la séparation de phases n'apporte aucune différence marquée dans l'environnement du silicium.

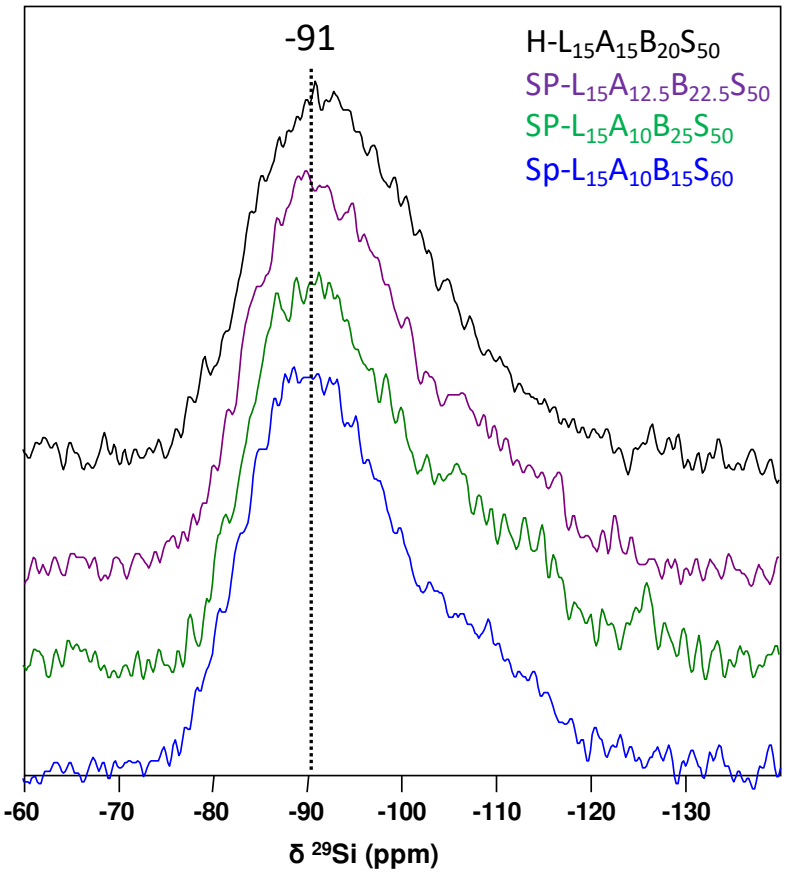


Figure 8 : Spectres RMN MAS 29Si des verres de LaABS acquis à partir d'un spectromètre bas champ (7T).

Ainsi, dans le système LaABS, la séparation de phases dans cette région de composition serait caractérisée par une évolution des environnements des unité BO_n et AlO_n, le verre transparent étant caractérisé par le taux le plus faible de BO_4 et le taux le plus élevé d'AlO_4.

VI.2. Etude du système Gx

Pour étudier l'influence des cations modificateurs mixtes dans le système Borosilicate, nous avons synthétisé des verres dans le système nommé Gx de composition Na_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2.

VI.2.1. Présentation de la série de verres

Trois verres ont été synthétisés avec différents rapports SiO_2/B_2O_3. Les verres sont présentés dans le tableau 3. Tous les échantillons apparaissent transparents avec une légère diffusion de la lumière bleue provenant d'une séparation de phases d'après la caractérisation microstructurale (figure 9).

Tableau 3: Echantillons synthétisés dans le système GX, les compositions sont données en % molaire d'oxydes.

Echantillon	Na_2O	CaO	BaO	B_2O_3	SiO_2	$(2Na_2O+2*BaO))/B$	SiO_2/B_2O_3
G1	5,0	0,0	5,0	10,0	80,0	1,0	8,0
G2	5,0	0,0	5,0	15,0	75,0	0,7	5,0
G3	5,0	0,0	10,0	10,0	75,0	1,5	7,5

Ces verres sont séparés en phase par une décomposition de type nucléation croissance (proche de spinodale) avec des domaines entrelacés qui ont des tailles de l'ordre de 5 nm.

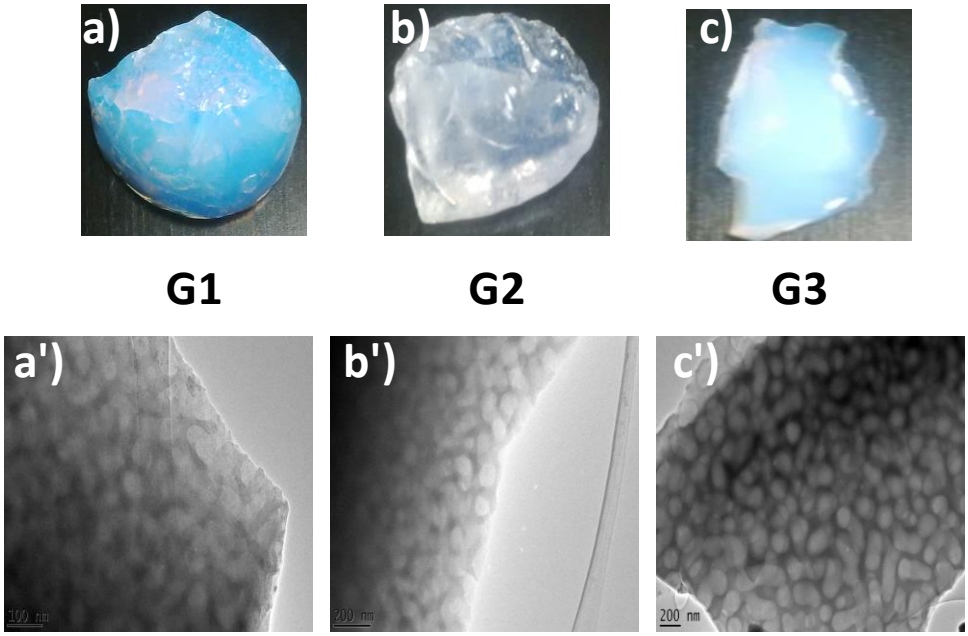


Figure 9: Aspect macroscopique et micrographie MET en champ claire des verres GX :

Babacar DIALLO

Etude Structurale des phénomènes de séparation de phases dans des verres d'oxydes aluminosilicatés et borosilicatés : application à la synthèse de vitrocéramiques

Les phénomènes de démixtion correspondent à la formation d'une séparation de phases dans le verre lors de la fusion, de la trempe, ou de toute autre opération de traitement thermique secondaire. Cette décomposition, présente pour certains systèmes chimiques, modifie l'homogénéité et les propriétés physico-chimiques du verre à l'état liquide et peut rendre délicates les opérations de mise en forme du verre. Ces phénomènes de séparation de phases dans les verres ont particulièrement retenu l'attention compte tenu de leur intérêt en ce qui concerne les études sur la formulation du verre et la synthèse de matériaux composites telles que les vitrocéramiques. En effet, les microstructures induites par la séparation de phases mènent souvent à des domaines régulièrement répartis dans la matrice vitreuse qui peuvent ensuite être cristallisés sous l'effet d'un traitement thermique approprié. Le but de cette thèse est d'étudier les modifications structurales engendrées par la séparation de phases à l'échelle locale dans des systèmes ternaires aluminosilicatés de lanthane et borosilicatés de lanthane et de baryum, grâce à la résonance magnétique nucléaires du solide à haute résolution afin de mieux comprendre les changements structuraux provoqués par la démixtion pour les mettre à profit dans la synthèse de vitrocéramiques. Dans ce cadre, des expériences RMN de corrélation homonucléaire entre noyaux quadripolaires ont été mises en œuvres, ainsi qu'une méthode de simulation des spectres RMN MAS 29Si permettant d'effectuer une attribution des différentes unités Qn(mAl) présentes dans le réseau aluminosilicate.

Mots clés : Verre d'oxydes - Séparation de phases – Cristallisation – Structure – Aluminosilicate – Borosilicate – Microscopie – RMN du solide...

Structural study of phase separation phenomena in aluminosilicate and borosilicate oxides glasses: application to glass ceramics synthesis

Phase separation phenomena in glasses correspond to the formation of heterogeneities during melting, quenching, or any other heat treatment. These heterogeneities modifies the homogeneity and the physicochemical properties of glasses in the liquid state and can affect shaping operation of glasses. Thus, phase separation study is particularly interesting in the context of glasses formulation and glass-ceramics synthesis. Indeed, the microstructures induced by the phase separation often lead to regularly distributed vitreous domains in a vitreous matrix, which can be crystallized under an appropriate heat treatment. So, the structural modifications generated by the phase separation in ternary lanthanum aluminosilicate LaAS, lanthanum borosilicate LaBS and barium borosilicate BaBS is studied by using high resolution solid state NMR to understand the structural changes caused by the phase separation for glass ceramics synthesis.

Keywords: Glass - Phase separation – Crystallization – Structure – Aluminosilicate – Borosilicate –Microscopy – Solid state NMR...

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux Haute Température et Irradiations

1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45100 Orléans