



HAL
open science

Les verres de chalcogénures : relation microstructure / propriétés de l'échelle macro à l'échelle nano.

Alexandre Morvan

► To cite this version:

Alexandre Morvan. Les verres de chalcogénures : relation microstructure / propriétés de l'échelle macro à l'échelle nano.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMR052 . tel-03615106

HAL Id: tel-03615106

<https://theses.hal.science/tel-03615106>

Submitted on 21 Mar 2022

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Les verres de chalcogénures : relation microstructure / propriétés de l'échelle macro à l'échelle nano.

Présentée et soutenue par
ALEXANDRE MORVAN

**Thèse soutenue le 28/10/2021
devant le jury composé de**

M. MATHIEU ALLIX	DIRECTEUR DE RECHERCHE, UNIVERSITE ORLEANS	Rapporteur du jury
M. BRUNO BUREAU	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE RENNES 1	Rapporteur du jury
M. LAURENT CALVEZ	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE RENNES 1	Membre du jury
MME CRISTELLE PAREIGE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Président du jury
MME ALLISSON SAITER-FOURCIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
MME ANGELA VELLA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par ALLISSON SAITER-FOURCIN et ANGELA VELLA, GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique des matériaux

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Les verres de chalcogénures : relation microstructure/propriétés de l'échelle macro à l'échelle nano.

**Présentée et soutenue par
Alexandre Morvan**

**Thèse soutenue publiquement le 28 octobre 2021
devant le jury composé de**

M. Mathieu Allix	Directeur de recherche, Université d'Orléans	Rapporteur
M. Bruno Bureau	Professeur des Universités, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Laurent Calvez	Professeur des Universités, Université de Rennes 1	Examineur
Mme. Cristelle Pareige	Professeur des Universités, Université Rouen Normandie	Examinatrice
Mme. Allisson Saiter-Fourcin	Professeur des Universités, Université Rouen Normandie	Directrice
Mme. Angela Vella	Professeur des Universités, Université Rouen Normandie	Directrice

Thèse dirigée par Pr. Allisson Saiter-Fourcin et Pr. Angela Vella, laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM), UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen - Normandie Université



1	État de l'art	21
1.1	L'état vitreux	22
1.1.1	Le verre	22
1.1.2	Le phénomène de transition vitreuse	23
1.1.3	Les grandes familles de matériaux vitreux	25
1.1.4	La famille des chalcogénures	26
1.1.5	Les vitrocéramiques	26
1.1.6	Imagerie infrarouge	27
1.2	Le vieillissement physique	29
1.2.1	La relaxation structurale	29
1.2.2	La température fictive	31
1.2.3	Une évolution vers l'équilibre en deux étapes	33
1.2.4	Au delà de l'équilibre thermodynamique	34
1.3	La cristallisation	36
1.3.1	Théorie classique de la nucléation	38
1.3.2	Croissance cristalline	42
1.3.3	Morphologies	42
2	Matériaux et méthodes	53
2.1	Les verres de chalcogénures	54
2.1.1	Propriétés optiques	54
2.1.2	La synthèse des verres	57
2.1.3	Le verre de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$	61
2.1.4	Le sélénium	62
2.2	Analyses thermiques	63
2.2.1	Analyse calorimétrique différentielle	63
2.2.2	Analyse calorimétrique différentielle à modulation de température (MT-DSC)	65

2.2.3	Analyse calorimétrique ultra rapide	68
2.3	Sonde atomique tomographique assistée par laser	70
2.3.1	L'évaporation par effet de champs	70
2.3.2	La spectrométrie de masse à temps de vol	74
2.3.3	La contribution du laser	74
2.3.4	Reconstruction du volume	74
2.3.5	Analyses des cristaux	76
2.3.6	La préparation des échantillons	78
2.4	Microscopie électronique en transmission	80
2.5	La diffraction des rayons X	82
3	Étude du vieillissement physique de verres de chalcogénures	89
3.1	Première étude : Le sélénium	91
3.1.1	Échantillon vieilli 30 et 40 ans à température ambiante	91
3.1.2	Études DSC	92
3.1.3	Études FSC	95
3.1.4	Discussions	105
3.2	Seconde étude : Le verre $62.5GeS_2 - 12.5Sb_2S_3 - 25CsCl$	108
3.2.1	Études en DSC et MT-DSC	109
3.2.2	Études par FSC	112
3.2.3	Échantillon vieilli 5 mois à 250°C	117
3.3	Conclusions	122
4	Étude des mécanismes de cristallisation du verre $62,5GeS_2-12,5Sb_2S_3-25CsCl$, et relation avec les propriétés optiques et mécaniques	127
4.1	Cristallisation in-situ en DSC	129
4.2	Cristallisation in situ en diffraction des rayons X	130
4.3	Propriétés du verre et vitrocéramiques associées	133
4.3.1	Propriétés optiques	133
4.3.2	Propriétés mécaniques	133
4.3.3	Conclusions	134
4.4	Étude de la cristallisation par MET	135
4.4.1	Échantillon amorphe	135
4.4.2	Les vitrocéramiques	137
4.4.3	Morphologies et composition des cristaux	139
4.5	Étude de la cristallisation par SAT	142
4.5.1	Optimisation des paramètres de mesures	143
4.5.2	Les vitrocéramiques	145
4.6	Morphologies & Rôle de l'antimoine	156
4.7	Conclusions	158

1	Organisation du manuscrit de thèse.	19
1.1	Les principaux états de la matière et celui du verre	22
1.2	Représentation de la variation des paramètres thermodynamiques (volume, enthalpie, entropie) en fonction de la température. T_g : température de transition vitreuse, T_c : température de cristallisation. La droite en pointillé bleu correspond à la droite d'équilibre thermodynamique. T_K : température de Kauzmann	24
1.3	Représentation de la variation des paramètres thermodynamiques (volume, enthalpie, entropie) en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (β_c) du liquide formateur de verre avec $(\beta_{c1} : T_{g1}) > (\beta_{c2} : T_{g2}) > (\beta_{c3} : T_{g3})$	24
1.4	Diagramme TTT (temps, température, transformation), représentation de la vitrification/cristallisation. T_f : la température de fusion, T_g : la température de transition vitreuse et r_{crit} : le rayon critique de germination.	25
1.5	Spectre électromagnétique avec description des domaines du visible et de l'infrarouge.	28
1.6	Émittance énergétique spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour sept températures.	29
1.7	Schéma de l'évolution des propriétés thermodynamiques d'un verre lors d'un vieillissement à une température de vieillissement T_a pendant un temps t_a . Le maximum de perte enthalpique est représenté par ΔH_∞ . Le surplus d'énergie accumulé pendant le vieillissement se traduit par l'aire représentée en bleue lors de la chauffe.	30
1.8	Représentation du pic endothermique associé à la relaxation structurale et résultant de l'énergie accumulée lors du vieillissement physique. En orange la courbe du verre vieilli et en pointillé bleue le verre initial.	31
1.9	Évolution de la température fictive (T_f) en fonction du temps de vieillissement (t_1, t_2, t_∞) du verre.	32
1.10	Calcul de la température fictive T_f par la méthode des aires.	33

- 1.11 Évolution de la différence entre l'enthalpie maximum ΔH_∞ du polystyrène et l'enthalpie de relaxation en fonction du temps pour différentes températures. en A un échantillon de forte masse molaire et B un échantillon de faible masse molaire [49]. 34
- 1.12 Évolution de l'enthalpie de relaxation d'un verre en fonction de la température. Un isotherme de vieillissement à une température T_a est représenté, avec ΔH_∞ , l'enthalpie nécessaire pour rejoindre l'équilibre et ΔH cristallisation, l'enthalpie nécessaire pour rejoindre l'état cristallin. T_c : Température de cristallisation. . . 35
- 1.13 (a) Chaleur spécifique du iPB-1 et du PA 6 en fonction de la température mesuré à une vitesse de chauffe de 1000K/s après vieillissement à différents temps (entre 0s et 10 000s) à 243K (iPB-1, $T_g =$) et 323K (PA 6 $T_g =$). Les axes en température sont différents entre le haut et le bas. (b) Enthalpie de relaxation et de cristallisation froide en fonction du temps de vieillissement [54]. 36
- 1.14 Schéma de cristallisation par germination/croissance. (a) en deux étapes, (b) en une seule étape. T_g : température de transition vitreuse, T_1 : début de germination, T_2 : fin de germination, T_3 début de croissance cristalline, T_4 : fin de croissance cristalline, T_f : température de fusion, G_{max} : vitesse de germination maximale, C_{max} : vitesse de croissance cristalline maximale. 37
- 1.15 Variation de l'énergie libre de Gibbs lors du passage de l'état de liquide surfondu au germe stable avec le franchissement de la barrière d'énergie associée à l'énergie de formation d'une interface germe/liquide (Surface * γ). $V * \Delta G_V$ correspond au gain d'énergie libre dû à l'énergie libre volumique. ΔG est le bilan thermodynamique total (correspondant à l'énergie libre) de la formation du germe stable. 39
- 1.16 Évolution de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour la formation d'un germe critique (r^*). Le travail critique de formation (ΔG^*) et le domaine critique ($\Delta G - \Delta G^* < k_B T$) sont représentés. Au dessus de r^* les germes croissent et en dessous de r^* les germes sont dissous. 40
- 1.17 Vitesse de nucléation (I) en fonction de la température et représentation des barrières thermodynamique et cinétique (viscosité) avec une vitesse de nucléation maximale à T_n . T_m : température de fusion 41
- 1.18 Vitesse de croissance C en fonction de la température et représentation des barrières thermodynamique et cinétique (diffusion) avec une vitesse de croissance maximale à T_c . T_m : température de fusion. 42
- 1.19 Vitesse de nucléation du verre (I) à l'équilibre (ronds bleus) en fonction de la température. les croix représentent l'évolution de la vitesse de nucléation en fonction du temps à 703K. Les résultats en ronds verts sont ceux obtenus sur un verre qui n'était pas à l'équilibre. La ligne bleue est le fit réalisé à partir de l'équation de la CNT qui prévoit un maximum à 661K (bien plus bas que les résultats expérimentaux à 733K). La droite en tiret rose est en prenant en compte l'évolution de la viscosité [55]. 44

2.1	Spectre de transmission de trois familles de verres différents.	54
2.2	modèle simplifié d'une liaison.	55
2.3	Domaines de transmission de différentes familles de verre [1].	56
2.4	Schéma du montage de synthèse en tube scellé.	58
2.5	Insertion du tube de silice scellé contenant les éléments de départ dans le four tubulaire basculant.	59
2.6	Pression de vapeurs de quelques éléments [7].	59
2.7	Disques de 2 mm cristallisés pendant différents temps à 290°C.	60
2.8	Spectre de transmission du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ [12]	62
2.9	Ténacité (Kc) et charge critique pour l'initiation de fissures (Pc) de vitrocéramiques $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ pour différents temps [13].	62
2.10	Assemblage en spirale de macromolécules de Se par des liaisons covalentes.	63
2.11	Schéma de principe d'une DSC à flux de chaleur. ΔT : l'écart de température entre la partie échantillon et la partie référence. T_e : température échantillon, T_r : température référence.	63
2.12	Illustration des différents modes utilisables en MT-DSC avec le mode Heat-only, le mode Heat-iso et le mode Heat-cool.	67
2.13	Représentation d'un capteur MEMS utilisé pour la FSC.	68
2.14	Flux de chaleur normalisé avec un morceau d'indium déposé sur l'échantillon de sélénium et sur la partie référence du capteur. ΔT_s : le retard thermique statique. β_h : la vitesse de chauffe.	70
2.15	Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.	71
2.16	Représentation du potentiel atomique et ionique en fonction de la distance à la surface sans champ électrique.	73
2.17	Représentation du potentiel atomique et ionique en fonction de la distance à la surface avec le champ électrique qui abaisse cette barrière énergétique. Q_n : barrière d'énergie.	73
2.18	Schéma du modèle de point de projection [29].	75
2.19	(a) Le volume analysé est découpé en grille, (b) pour chaque cube, une moyenne est calculée en fonction des atomes le constituant. (c) Principe de la fonction Gaussienne de délocalisation [30].	77
2.20	Zone d'intérêt protégée par un dépôt de platine et les 3 trapèzes creusés autour.	78
2.21	Morceau du mur déposé sur la pré-pointe de tungstène.	79
2.22	Usinage annulaire de la pointe jusqu'à l'obtention d'un diamètre d'environ 100 nm et d'un angle de cônes de 20°.	79
2.23	Schéma du trajet des électrons en microscopie électronique en transmission dans le cas de faisceaux incidents parallèles. Représentation du plan focal pour l'observation de la diffraction des électrons et du plan image pour l'imagerie MET.	81
2.24	Schéma de principe de la diffraction des rayons X.	82

3.1	Courbes des flux de chaleur obtenus par DSC sur le sélénium amorphe lors de la première chauffe après un vieillissement de 40 ans à température ambiante (en orange) et après avoir été rajeuni (seconde chauffe, en noir)	92
3.2	Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du sélénium par DSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement.	93
3.3	Analyses DSC sur l'échantillon de sélénium amorphe. (a) représentation des flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe pour différents temps de vieillissement t_a (de 20 minutes à 300h) pour une température de vieillissement $T_a = 17^\circ\text{C}$. Le signal rajeuni est représenté en noir. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement. ΔH_∞ théorique est représentée par la ligne violette	94
3.4	Analyses DSC de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à 24°C . (a) représentation des flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe pour différents temps de vieillissement t_a (de 20 minutes à 200h). Le signal rajeuni est représenté en noir (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement. ΔH_∞ théorique est représenté par la ligne rouge . . .	95
3.5	Image de l'échantillon de sélénium de 20 ng déposé sur le capteur FSC.	96
3.6	Flux de chaleur obtenu par FSC au refroidissement sur l'échantillon de sélénium, $\beta_c = 1500\text{K/s}$. T_g la température de transition vitreuse mesurée à 45°C	96
3.7	Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du sélénium par FSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement	97
3.8	Expériences FSC sur le sélénium amorphe. (a) courbes des flux de chaleur pour un temps de vieillissement de 10 minutes à différentes températures de vieillissement T_a (de 6°C à 40°C). Le signal rajeuni est représenté en noir et les courbes sont normalisées à la masse et à la vitesse de chauffe. (b) Enthalpies de recouvrance mesurées pour chaque température de vieillissement. La droite violette représente ΔH_∞ en fonction de T_a pour $T_g = 45^\circ\text{C}$	97
3.9	Évolution des flux de chaleur de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures de vieillissement en fonction du temps de vieillissement : (a) vieilli à 17°C , (b) vieilli à 22°C , (c) vieilli à 24°C . Toutes les courbes sont normalisées à la vitesse et à la masse de l'échantillon.	99
3.10	Évolution des flux de chaleur de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures de vieillissement en fonction du temps de vieillissement : (a) vieilli à 31°C , (b) vieilli à 35°C . Toutes les courbes sont normalisées à la vitesse et à la masse de l'échantillon	100
3.11	Évolution de la différence entre la température fictive T_f et la température de vieillissement T_a en fonction du temps de vieillissement t_a pour du sélénium amorphe vieilli à 31°C et 35°C . la droite en tiret vert sert de guide visuel.	101

- 3.12 Enthalpies de recouvrance mesurées sur les flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli pour différents temps de vieillissement t_a : (a) Pour $T_a = 17^\circ\text{C}$. (b) Pour $T_a = 35^\circ\text{C}$. La ligne rouge et la ligne bleue représentent les valeurs de ΔH_∞ théoriques pour ces conditions de vieillissement. Les pointillés sont des guides visuels. 102
- 3.13 Courbes des flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli à 31°C pour différents temps de vieillissement (de 5s à 60 000s), le signal rajeuni est représenté en noir. les résultats sont normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe. 103
- 3.14 Évolution de l'enthalpie de relaxation (carrés oranges) et de l'enthalpie de fusion (carrés bleus) en fonction du temps de vieillissement t_a . Domaines de relaxation, réorganisation et de croissance indexés. 103
- 3.15 schéma de l'évolution de l'enthalpie d'un matériau initialement dans l'état liquide en fonction de la température pendant le refroidissement. T_m : température de fusion, T_g : température de transition vitreuse, T_K : température de Kauzmann, T_f : température fictive. $\Delta H_{relaxation}$: perte enthalpique lors du vieillissement physique. $\Delta H_{cristallisation}$: perte enthalpique durant le processus de cristallisation sous T_g après avoir atteint l'équilibre. 104
- 3.16 (a) Évolution des flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli à 35°C pour des temps de vieillissement allant de 7000 s à 60 000 s, présence d'un pic de cristallisation froide entre 82°C et 90°C . (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation et de l'enthalpie de cristallisation faite en fonction du temps de vieillissement à 35°C . Domaines de relaxation et de nucléation indexés. 105
- 3.17 Évolution des pertes enthalpiques en fonction du temps de vieillissement : comparaison entre la DSC et la FSC sur un échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures (FSC : 17°C , 22°C , 24°C , 31°C , 35°C ; DSC : 17°C , 24°C). Les lignes horizontales représentent les valeurs de ΔH_∞ pour chaque condition de vieillissement. 106
- 3.18 Schéma de l'évolution de l'enthalpie d'un matériau initialement liquide lors du refroidissement. Représentation de l'évolution vers l'équilibre en 1 étape ou 2 étapes lors du vieillissement physique, et de la perte enthalpique supplémentaire associée à la cristallisation du verre en fonction de l'écart entre la température de transition vitreuse T_g et la température de vieillissement T_a . T_m : la température de fusion. 107
- 3.19 Expérience DSC sur le verre $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ amorphe réalisée à $10\text{K}/\text{min}$ 109
- 3.20 Expériences en MT-DSC réalisées sur le verre $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ amorphe (paramètres de modulation : $5\text{K}/\text{min}$, $0,796\text{K}$, 60s). (a) Flux de chaleur reversing et (b) flux de chaleur non reversing. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. 110

- 3.21 Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ par MT-DSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement. 110
- 3.22 Expériences réalisées en MT-DSC sur le verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe. (a) courbes des flux de chaleur non reversing pour un temps de vieillissement de 5h à différentes températures de vieillissement T_a (de 160°C à 260°C). Le signal rajeuni est représenté en noir et les courbes sont normalisées à la masse et à la vitesse de chauffe. (b) Enthalpies de recouvrance mesurées pour chaque température de vieillissement. La droite noire représente ΔH_∞ en fonction de T_a . 111
- 3.23 (a) Évolution des flux de chaleur non reversing du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli à 250°C en fonction du temps de vieillissement (de 5h à 100h). Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation calculée en fonction du temps de vieillissement. La droite marron représente la valeur théorique de ΔH_∞ 112
- 3.24 Évolution des flux de chaleur du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ en FSC pour différentes vitesses (de 1000K/s à 8000K/s) : (a) lors de la chauffe, (b) lors du refroidissement. 113
- 3.25 (a) Évolution des flux de chaleur du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli à différentes températures (de 150°C à 285°C) pour un temps de vieillissement de 10 minutes à 1000K/s. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction de la température de vieillissement. La droite noire représente la valeur de ΔH_∞ en fonction de la température de vieillissement T_a 114
- 3.26 (a) Évolution des flux de chaleur FSC du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli pour différents temps (de 1 minute à 120 minutes) à 230°C. les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement t_a . La droite rouge représente la valeur de ΔH_∞ théorique pour un vieillissement à 230°C. 115
- 3.27 Cristallisation froide de l'échantillon $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe en FSC après un vieillissement de 120 minutes loin de T_g . Courbe normalisée à la vitesse et à la masse. 116
- 3.28 Images du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe avant et après vieillissement en étuve à 250°C pendant 5 mois. 117
- 3.29 (a) image MET champ clair et diffraction des électrons associée de l'échantillon avant vieillissement. (b) Diffractogramme de l'échantillon avant vieillissement. . 118
- 3.30 Diffractogramme de l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C avec les lissages de courbes utilisés. 119
- 3.31 Évolution des flux de chaleur MT-DSC reversing normalisés pour l'échantillon amorphe en bleu et pour l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C en vert. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. 119

3.32	Évolution des flux de chaleur MT-DSC non reversing normalisés pour l'échantillon amorphe en bleu et pour l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C en vert. ΔH représente l'enthalpie de relaxation. La courbe de l'échantillon vieilli 5 mois est normalisée à la fraction amorphe, à la vitesse de chauffe et la masse	120
3.33	Image MET du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ vieilli 5 mois à 250°C.	121
4.1	Flux de chaleur obtenu par DSC durant la chauffe (70 minutes) et l'isotherme sur le verre à 350°C (130 minutes). (1) correspond au premier pic de cristallisation lors du passage de la transition vitreuse pendant la chauffe, et (2) au second et plus lent processus de cristallisation. (a) transition vitreuse, (b) premier pic de cristallisation dite "froide", (c) second pic de cristallisation).	129
4.2	Diffractionogrammes de DRX en température in situ obtenus pour différents temps à 290°C. Représentation des phases théoriques de GeO_2 , CsCl (a= 0,411 nm) depuis la base de donnée ICDD (International Centre for Diffraction Data), et CsCl* qui correspond à la phase CsCl avec un paramètre de maille plus grand (a = 0,426nm). Les flèches vertes présentent le décalage de ces pics vers les plus petits angles.	130
4.3	Évolution du taux de cristallinité (X_c) en fonction du temps de cristallisation du verre à 290°C.	132
4.4	Spectres de transmission infrarouge de la vitrocéramique cristallisée à 290°C pour différents temps de 0h à 166h.	133
4.5	Évolution de la résistance à la propagation des fissures K_c (cercles rouges) et de la charge critique à l'initiation des fractures P_c (carrés verts) de la vitrocéramique obtenu en fonction du temps de cristallisation à 290°C [10].	134
4.6	Image MET en champ clair du verre initial et diffraction des électrons associée.	135
4.7	Image MET haute résolution de l'échantillon amorphe. Le rectangle rouge met en évidence une zone présentant un ordre local.	136
4.8	Image MET champ clair de l'échantillon amorphe cristallisé in situ en MET à 200°C pendant 12 minutes.	136
4.9	Image MET d'une vitrocéramique cristallisée à 290°C pour différents temps (10min, 1h, 9h, 96h). (a) Image MET champ clair de l'échantillon cristallisé 10 minutes à 290°C. (b) Image MET champ clair de l'échantillon cristallisé 1h à 290°C (c) image STEM-HAADF de l'échantillon cristallisé 9h (les cristaux dissous présentent un contraste sombre et sont entourés en orange, les cristaux conservés sont entourés en vert). (d) Image MET champ clair et diffraction des électrons associée de l'échantillon cristallisé 96h à 290°C (cristaux sphériques en rouge et élongés en bleu).	137
4.10	Comparaison entre les cristaux de morphologie sphérique et élongée. (a) proportion de cristaux de chaque morphologie. (b) diamètre des cristaux sphériques et diamètre équivalent (voir le texte pour plus de détails) des cristaux élongés.	139

4.11	Vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C : (a) image STEM-HAADF, ligne de profil d'analyse EDS représentée par la ligne jaune traversant deux cristaux sphériques (cercles roses). (b) Résultat EDS présentant une augmentation locale en concentration de Cs, Cl et Sb dans les cristaux.	140
4.12	(a) Image en STEM-HAADF de la vitrocéramique cristallisée 96h à 290°C. Deux cristaux "sphériques" représentés par les cercles roses et un cristal élongé avec l'ellipse orange. (b) Résultats EDS montrant les fluctuations de concentrations le long de la ligne de profil jaune en (a).	141
4.13	schéma (vu de côté) de l'analyse EDS de cristaux sous de forme de sphère, disque ou bâtonnet conservés dans la matrice amorphe pour observer la contribution de celle-ci en fonction du cas.	142
4.14	Analyse SAT de l'échantillon amorphe. (a) Reconstruction 3D de la pointe (200 000 atomes, en vert les atomes de soufre et en rose les atomes de césium). (b) Profil de concentration en Z du soufre, du césium et de l'antimoine.	143
4.15	Spectre de masse de l'échantillon amorphe.	144
4.16	Spectre de masse de l'échantillon cristallisé 96h à 290°C.	146
4.17	Analyse d'un échantillon cristallisé 9h à 290°C. Reconstruction 3D de la pointe (en vert les atomes de soufre et en rose un isosurface du césium à 30%) avec l'évolution de la tension au cours de l'analyse.	147
4.18	Analyse d'un échantillon cristallisé 96h à 290°C. Reconstruction 3D de la pointe (en vert les atomes de soufre, en rose le césium et en noir l'antimoine) avec l'évolution de la tension au cours de l'analyse.	148
4.19	Étude d'une lame MET d'un échantillon cristallisé 96h à 290°C. (a) Image MET champ sombre, la ligne rouge représente la ligne d'analyse EDS. (b) Résultat EDS avec l'évolution des concentrations en soufre, césium, germanium, chlore et antimoine le long de la ligne de profil.	149
4.20	(a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rose. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).	150
4.21	Profil d'érosion du cristal riche en césium présentant l'enrichissement du cristal en antimoine.	150
4.22	(a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rose. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).	151
4.23	(a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rouge. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).	152

-
- 4.24 (a) Représentation en 3D du cristal riche en césium. (b) Profil d'érosion du cristal montrant l'enrichissement du cristal en antimoine au niveau du cristal. 153
- 4.25 (a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'iso-surface du césium à 30% en rouge. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d). 154
- 4.26 (a) Représentation en 3D du cristal riche en césium. (b) Profil d'érosion du cristal montrant l'enrichissement du cristal en antimoine au niveau du cristal. 155

Les premières caméras thermiques ont été développées dans les années 1940 dans un but militaire par l'armée américaine, afin d'améliorer la visibilité et de détecter des objets ou des corps en pleine nuit. Le principe de ces caméras thermiques est basé sur la détection des émissions d'un corps dans les fenêtres atmosphériques entre 3-5 μm et 8-12 μm . Aujourd'hui ces caméras thermiques ne sont plus destinées uniquement à un usage militaire, mais sont à présent utilisées dans le civil comme système de surveillance, par les pompiers par exemple pour détecter les sources d'incendies, ou encore dans le milieu médical. Les caméras thermiques sont aussi utilisés dans des voitures autonomes qui nécessitent une assistance à la vision de nuit pour recueillir toute information nécessaire à leur bon fonctionnement. Pour l'instant ces caméras thermiques ne sont présentes que dans les véhicules haut de gamme, mais avec l'évolution des technologies et la diminution des coûts il sera possible d'avoir ces caméras thermiques dans tous les véhicules. Le marché de la sécurité et de la surveillance de résidence principale est aussi très en vogue, la diminution des coûts sur ces systèmes permettrait de conquérir tous ces types de marchés financiers récents et dont les tarifs actuels ne permettent pas à la majorité d'en être équipé.

Une possibilité pour réduire les prix de fabrication est de développer de nouveaux systèmes optiques, et donc de nouvelles lentilles infrarouges. Pour concurrencer ce qui se fait actuellement avec les systèmes à base de germanium monocristallin ou de séléniure de zinc polycristallin, il est nécessaire d'obtenir des lentilles transparentes dans les 2^{nde} et 3^{me} fenêtres atmosphériques. Ces matériaux (Ge et ZnSe) et leurs procédés de mise en forme par CVD (Chemical Vapor Deposition) sont chers et compliqués. Ainsi le développement de systèmes moins coûteux et plus facile à mettre en forme permettrait de répondre à ce problème. Les principaux candidats remplissant ces critères sont les verres de chalcogénures, connus pour leur propriété de transparence dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain, et sont aussi bien moins onéreux. Le fait que ce soit des verres et non des systèmes cristallins comme pour le Ge ou le ZnSe, fait qu'ils présentent une transition vitreuse qui permet de faciliter la mise en forme par moulage. La composition $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ étudiée dans cette thèse répond à ces différents critères, de plus il a été montré que l'ajout de CsCl permet d'étendre la fenêtre de transmission

de ce verre au visible, permettant des applications d'optiques multispectrales couplant le visible à l'infrarouge.

Pendant ces verres de chalcogénures présentent des propriétés mécaniques relativement faible, mais il a été montré que grâce à une cristallisation contrôlée au sein du verre, il est possible de développer une vitrocéramique combinant les propriétés optiques intéressantes du verre aux propriétés mécaniques, thermiques du cristal. Ce qui est le cas de la composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ qui grâce au CsCl permet d'obtenir cette cristallisation contrôlée.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le verre de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ par différentes techniques afin de caractériser l'évolution de la microstructure de ce verre lors du vieillissement physique (sous T_g) et de la cristallisation (au-dessus de T_g) de celui-ci afin de mettre en relation cette évolution de la microstructure avec les propriétés optiques et mécaniques du matériau. Il est important d'étudier le vieillissement physique de ce verre puisque les applications de celui-ci sont dans une gamme de températures inférieure à sa température de transition vitreuse, dans laquelle le vieillissement physique agit sur la fraction amorphe. Afin de comprendre les évolutions des propriétés optiques et mécaniques du verre précédemment démontrées lors de la cristallisation il est nécessaire d'aller étudier l'évolution de la microstructure de l'échelle macro à l'échelle nano.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au "Groupe de Physique des Matériaux" de Rouen (laboratoire GPM, UMR CNRS 6634) au sein des équipes : ERIS (Équipe de Recherche en Instrumentation Scientifique) et EIRCAP (Équipe Internationale de Recherche sur la Caractérisation des matériaux Amorphes et Polymères). Ces équipes sont spécialisées dans l'étude de matériaux par sonde atomique tomographique et analyse thermique. La synthèse des échantillons a été réalisée en collaboration avec un laboratoire extérieur : le laboratoire Verres & Céramiques de l'institut des sciences chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226), spécialisée dans l'étude et le développement des verres de chalcogénures.

Le manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres, comme présenté sur le schéma en figure 1. Le premier chapitre est une revue bibliographique visant à donner les notions fondamentales sur : (1) l'état vitreux, les différentes familles de verres et le fonctionnement d'une lentille infrarouge, (2) le vieillissement physique et les différentes théories sur l'évolution du verre pendant sa relaxation, (3) la cristallisation et les morphologies de cristaux.

Le second chapitre porte sur la description des verres de chalcogénures et leur intérêt pour les applications optiques. Ce chapitre présentera la synthèse de ces verres ainsi que le choix de la composition étudiée. Une description des différentes techniques de caractérisation utilisées pour ces travaux est donnée, que ce soit pour les analyses thermiques (DSC, FSC), la sonde atomique tomographique (SAT), la microscopie électronique en transmission (MET) ou la diffraction des rayons X (DRX).

Le troisième chapitre va se focaliser sur l'étude du vieillissement physique par analyse thermique au sein de deux matériaux. Le premier verre étudié est le sélénium qui sert de matériau modèle à la mise en place des protocoles pour le verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$. Les résultats obtenus sur ce verre modèle grâce aux nouvelles techniques d'analyse thermique

ont permis d'observer les différentes évolutions possibles du verre lors du vieillissement physique et au-delà. Il est très intéressant de caractériser ce vieillissement physique sur le sélénium qui possède des propriétés et des applications intéressantes. Le verre de composition $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ a été étudié par analyse thermique et les résultats ont été complétés par vieillissement ex situ pour en analyser l'échantillon par MET et DRX.

Enfin, le quatrième chapitre porte sur l'étude du mécanisme de cristallisation au sein du verre $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ de l'échelle macro à l'échelle nano pour obtenir une corrélation avec les propriétés optiques et mécaniques du verre. Pour cela une première étude à l'échelle macro de la cristallisation par diffraction des rayons X et cristallisation in situ en DSC est réalisée et a permis de mettre en évidence une cristallisation en deux étapes. La seconde partie de l'étude à l'échelle nano, par microscopie électronique en transmission et sonde atomique tomographique a permis d'observer et de décrire l'évolution de deux morphologies de cristaux au sein du verre, les mesures de composition ont mis en évidence la répartition hétérogène de l'antimoine au sein des verres cristallisés, et enfin la croissance des ces différentes morphologies et la contribution de l'antimoine sont discutées.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale présentant les principaux résultats et les perspectives.

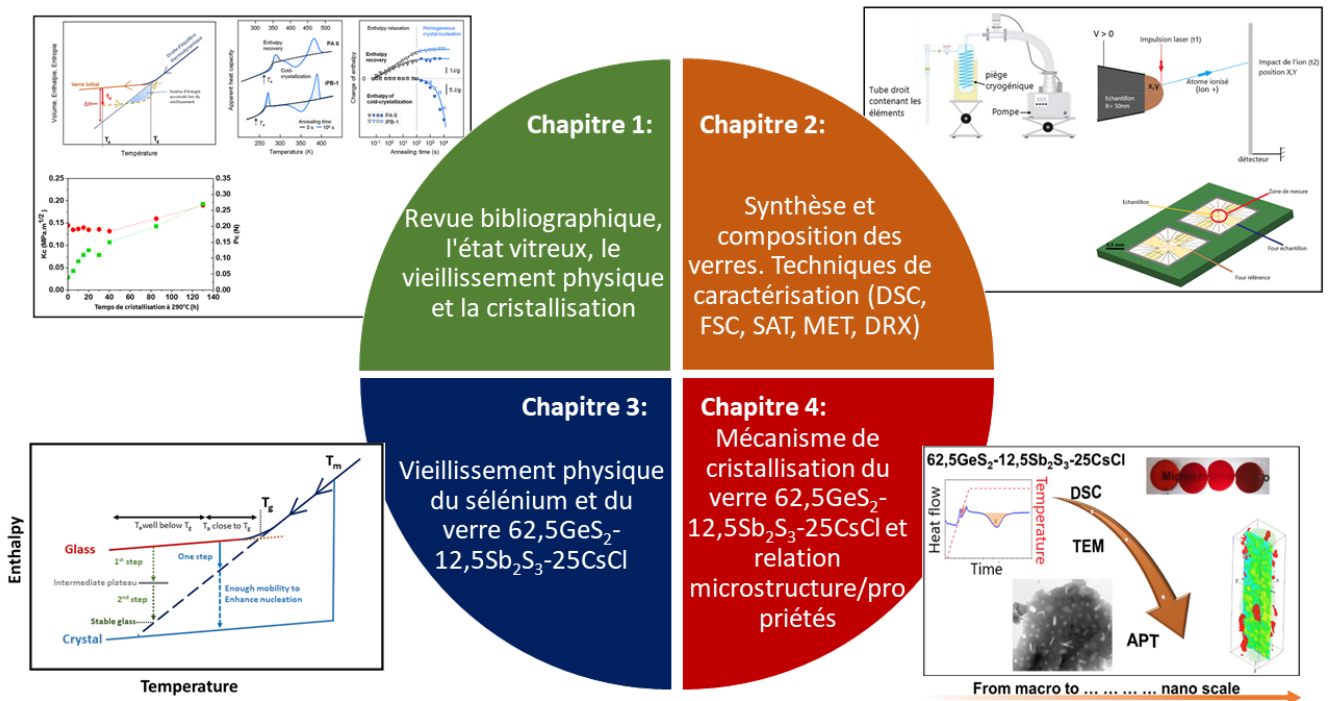


FIGURE 1 – Organisation du manuscrit de thèse.

CHAPITRE 1

État de l'art

1.1 L'état vitreux

1.1.1 Le verre

Parmi les trois principaux états de la matière (gaz, solide, liquide), le verre est un état entre-deux comme le présente la figure 1.1. De par le fait qu'il soit amorphe, il peut être associé à un liquide et d'un autre côté sa très grande viscosité l'associe à un solide, d'où une appellation courante de « liquide figé » [1][2].

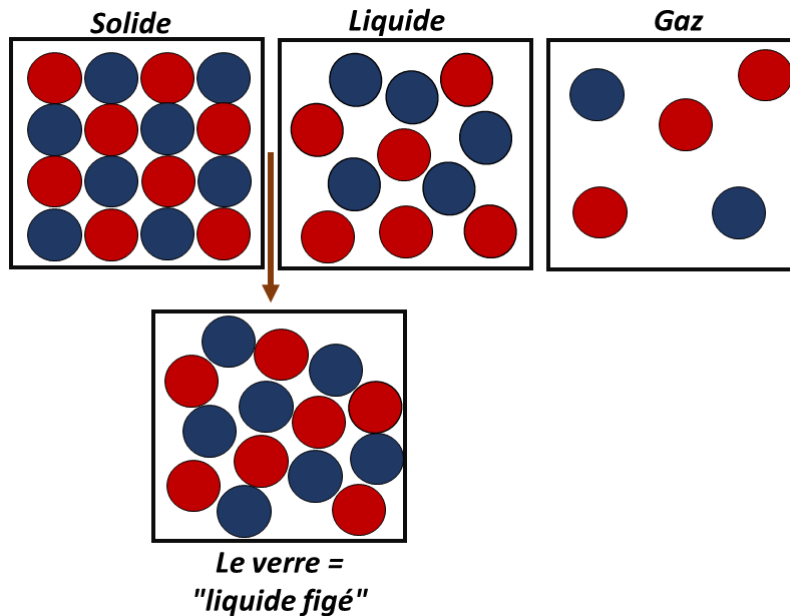


FIGURE 1.1 – Les principaux états de la matière et celui du verre

Le verre est en effet formé par un assemblage tridimensionnel semblable à celui de l'état cristallin mais désordonné à longue distance, présentant uniquement un ordre à courte distance formé par l'arrangement ordonné autour d'un atome de ses voisins atomiques [3][4][5].

Le verre est un matériau hors équilibre, celui-ci présentant une enthalpie supérieure à celle de son état cristallin. Il va donc tendre à rejoindre cet état pour retrouver un équilibre thermodynamique stable. Le facteur cinétique du verre, est dû au phénomène de transition vitreuse, phénomène se produisant lors du refroidissement ou de la chauffe du verre et représentant le passage de l'état vitreux à l'état de liquide surfondu.

L'ensemble de ces propriétés a permis de définir le verre de la façon suivante : Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse [3].

La température de transition vitreuse est donnée comme étant la température à laquelle, lors d'un refroidissement suffisamment rapide, le liquide atteint une viscosité de $10^{12} Pa.s$ ou un temps de relaxation de 100s [1][6].

1.1.2 Le phénomène de transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse reste un problème de la physique condensée non résolu jusqu'à ce jour de par sa complexité [7]. En présence d'un matériau sous forme liquide et avec l'application d'une vitesse de refroidissement lente, celui-ci va tendre à cristalliser à une température T_m . Cependant en faisant varier cette vitesse de refroidissement, il est possible de faire apparaître une compétition cinétique entre la cristallisation et le refroidissement. En effet, si le refroidissement est trop rapide la cristallisation ne pourra avoir lieu. C'est ce phénomène qui explique l'existence d'une composante cinétique à la transition vitreuse.

Ce passage de l'état de liquide au verre est décrit par la figure 1.2 représentant la variation de l'enthalpie/volume/entropie en fonction de la température [8]. Comme vu précédemment, si le verre est refroidi suffisamment lentement pour laisser le temps aux atomes de s'ordonner alors à une température de cristallisation appelée T_c , une diminution rapide des paramètres thermodynamiques a lieu, et un matériau cristallin se forme (en rouge sur la 1.2). Au contraire, si le liquide est refroidi suffisamment rapidement alors le matériau n'as pas le temps de s'ordonner. Dans ce cas, le matériau se retrouve dans un état de liquide surfondu jusqu'à atteindre une température nommée température de transition vitreuse T_g (correspondant sur la figure à l'intersection entre les courbes extrapolées du verre et du liquide). En dessous de cette température, l'état d'équilibre thermodynamique du système correspond alors à la courbe extrapolée du liquide.

Cette température de transition vitreuse étant fonction de la vitesse de refroidissement β_c , celle-ci sera d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement sera importante comme l'explique le schéma en figure 1.3. Ce phénomène permet ainsi de définir le terme de temps de relaxation, qui correspond au temps nécessaire au matériau perturbé (changement de température) pour retrouver son équilibre [2]. Lorsque ce temps de refroidissement est plus court que le temps de relaxation, alors le matériau sort de la droite d'équilibre et forme un verre.

La température de Kauzmann T_K représentée en 1.2 est définie comme la température à laquelle l'équilibre thermodynamique du verre et de l'état cristallin présente une différence d'entropie nulle [9]. En dessous de cette température, l'entropie du verre serait plus basse que celle du solide, et ceci est en opposition avec la troisième loi de la thermodynamique [2]. Ce phénomène est appelé "paradoxe de Kauzmann", et est aussi un sujet d'intérêt depuis de nombreuses années [10].

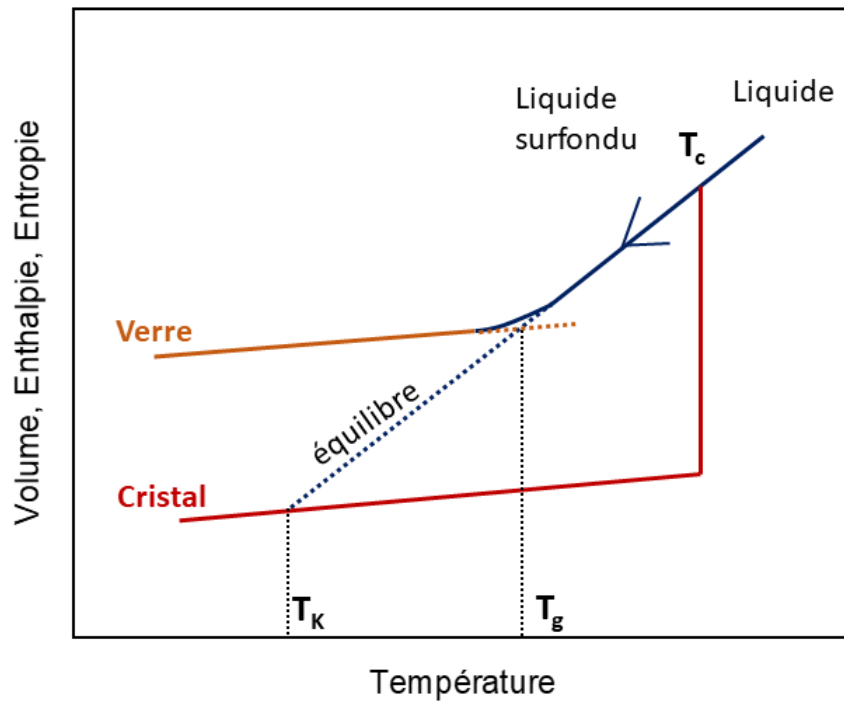


FIGURE 1.2 – Représentation de la variation des paramètres thermodynamiques (volume, enthalpie, entropie) en fonction de la température. T_g : température de transition vitreuse, T_c : température de cristallisation. La droite en pointillé bleu correspond à la droite d'équilibre thermodynamique. T_K : température de Kauzmann

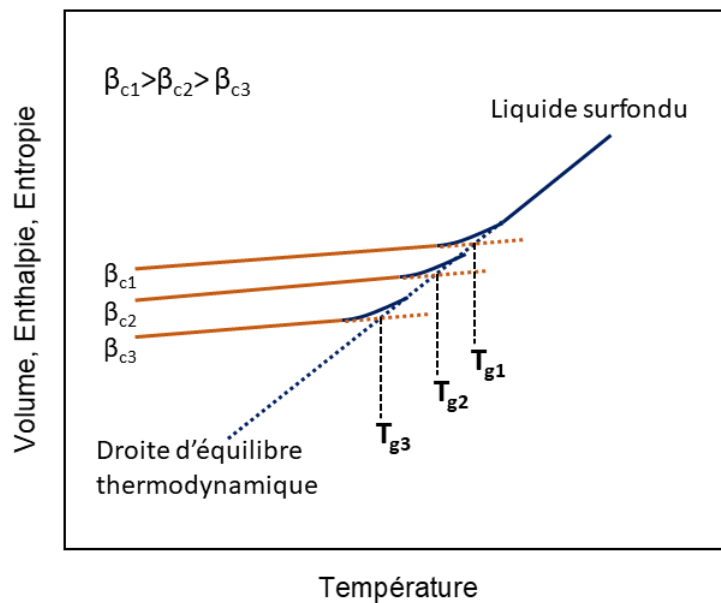


FIGURE 1.3 – Représentation de la variation des paramètres thermodynamiques (volume, enthalpie, entropie) en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (β_c) du liquide formateur de verre avec $(\beta_{c1} : T_{g1}) > (\beta_{c2} : T_{g2}) > (\beta_{c3} : T_{g3})$.

1.1.3 Les grandes familles de matériaux vitreux

Il est possible d'obtenir un matériau vitreux à partir de tout liquide si la vitesse de refroidissement appliquée est suffisante pour éviter la cristallisation de celui-ci [1]. Ceci est illustré à l'aide d'un diagramme temps-température-transformation (TTT) (figure 1.4), qui présente la cristallisation ou la vitrification d'un matériau. Cela comprend donc les oxydes [11][12][13], les chalcogénures [14][15][16], les halogénures [17], les liquides ioniques [18][19], organiques [20][21][22], les polymères [23][24] ou encore les alliages métalliques [25] [26]. La vitesse de refroidissement nécessaire à la formation du verre reste matériau dépendante [2]. Tous les matériaux ne présentent pas la même facilité à former un verre en fonction de la vitesse de refroidissement, c'est comme cela que l'on distingue les bons des mauvais formateurs de verres (Glass Forming Ability : GFA, soit la capacité d'un matériau à former un verre).

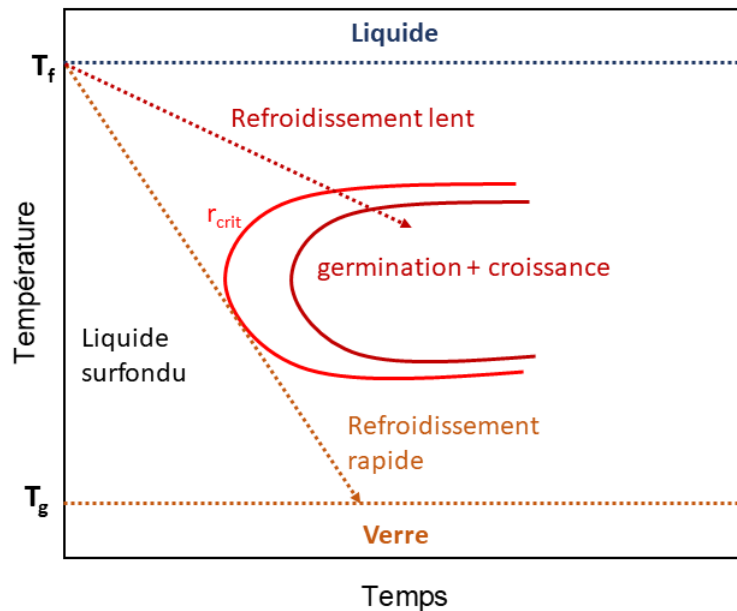


FIGURE 1.4 – Diagramme TTT (temps, température, transformation), représentation de la vitrification/cristallisation. T_f : la température de fusion, T_g : la température de transition vitreuse et r_{crit} : le rayon critique de germination.

Parmi les différentes familles de matériaux vitreux, il en existe trois principales pour la réalisation de verres optiques. La famille des oxydes qui représente la plus grande part du marché industriel et regroupant les verres de silice [27], sodocalciques [28], borates et phosphates. Ces verres sont transparents du visible au proche infrarouge ($4\mu m$). La famille des halogénures, verres composés de fluorures [29] ou de chlorures qui sont transparents du visible à l'infrarouge ($7\mu m$). La famille des chalcogénures, qui contient les verres composés de séléniures [30], tellurures [31] ou sulfures, présente une transparence étendue à l'infrarouge lointain ($20\mu m$) mais plus faible dans le visible.

1.1.4 La famille des chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des verres qui existent depuis les années 1980 et permettent une alternative concrète au germanium, en possédant les mêmes gammes de transparences infrarouge tout en étant moins chers puisqu'il est possible de les mettre en forme par moulage, actuellement la mise en forme se faisant par tournage à pointe diamant entraînant une perte de matière. Ces verres sont composés d'au moins un élément chalcogène parmi le soufre, le sélénium ou le tellure et sont souvent associés à d'autres éléments proches dans le tableau périodique comme le germanium, l'antimoine, le gallium, l'arsenic et autres en fonction des propriétés recherchées, on peut aussi y ajouter des métaux ou des halogénures [32][33]. Ces verres sont notamment étudiés et utilisés pour leur transmission dans l'infrarouge, aussi bien pour la réalisation de lentilles pour les caméras thermiques ou lunettes à vision nocturne que pour des fibres optiques infrarouge, ou de la détection d'espèces chimiques par spectroscopie [34]. Ces systèmes ont un grand potentiel d'applications possibles les rendant très intéressants. Ces verres possèdent des indices de réfraction élevés (entre 2 et 4) et une énergie de phonon faible permettant de conserver une transparence dans l'infrarouge lointain. Le principal inconvénient de ces verres est leurs mauvaises propriétés mécaniques (en comparaison avec les verres d'oxyde) dues à des températures de transition vitreuse basses et des énergies de liaison faible. Une solution a été développée en générant des nanocristaux à l'intérieur de la matrice vitreuse pour former une vitrocéramique possédant des propriétés mécaniques améliorées tout en conservant de bonnes propriétés optiques dans le domaine infrarouge. Ce compromis a déjà été étudié pour plusieurs compositions [35][36][37][38]. Calvez et al. ont mis en évidence le rôle du CsCl dans le processus de cristallisation contrôlé pour former une vitrocéramique [30].

1.1.5 Les vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux composites puisqu'ils sont formés d'une matrice vitreuse et de nanocristaux dispersés dans celle-ci (de quelques pourcent à plus de 90%). Cette combinaison est élaborée par cristallisation partielle et contrôlée d'un verre. L'objectif de ces matériaux étant de combiner les propriétés intéressantes des verres (optiques, large choix de compositions, facilité de mise en forme...) avec celles des cristaux (mécaniques, thermiques, photoniques...).

Le développement des premières vitrocéramiques a eu lieu à partir de 1953, suite à la découverte de l'américain Stanley Donald Stookey (1915-2014) : lorsqu'il travaillait chez Corning en tant que chercheur, suite à une erreur de température sur un four de recuit, il découvrit un verre partiellement cristallisé et le lendemain matin il observa une amélioration des propriétés mécaniques.

Grâce à cette découverte, l'intérêt pour les vitrocéramiques n'a cessé de croître. On les retrouve dans de nombreuses applications (plaques de cuisson, miroir de télescopes, radômes, biomatériaux, puces électroniques...).

1.1.6 Imagerie infrarouge

L'imagerie infrarouge est possible depuis l'utilisation des caméras infrarouge qui permettent d'observer les énergies thermiques. En effet, chaque corps au dessus de 0 K émet de la radiation dans le domaine infrarouge, et plus cette température sera élevée, et plus ce corps émettra d'infrarouge proches du domaine visible (proche IR). L'imagerie infrarouge est aujourd'hui utilisée aussi bien dans le domaine militaire (vision nocturne, radar, guidage...) que dans le domaine civil (caméras de surveillance, systèmes météo, voitures autonomes, prise de température sans contact...). A noter que l'échantillon à base de Ge-S-Sb-CsCl étudié dans ce travail est un bon candidat à la réalisation de lentilles infrarouge pour les systèmes optiques de ces caméras thermiques. L'engouement pour le développement de nouveaux matériaux est important depuis quelques années avec plusieurs objectifs : des matériaux moins chers, plus facile à mettre en forme ou encore possédant de meilleurs propriétés thermiques, photoniques ou mécaniques...

Spectre électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique est une radiation émise par une source qui ne requiert pas de matière pour être transportée. Ces ondes électromagnétiques peuvent être décrites en utilisant le modèle d'ondes électromagnétiques, c'est-à-dire en assimilant cela à une onde composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, perpendiculaire l'un à l'autre selon la direction de propagation de cette onde. Chacune de ces ondes du spectre électromagnétique représentées en figure 1.5, correspond à un domaine de longueur d'onde λ et de fréquence ν reliés par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

Avec c , la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu ($c = 2,998.10^8 m.s^{-1}$ dans le vide).

Les petites longueurs d'onde correspondent aux rayons gamma, rayons X et rayons ultraviolets, et les grandes longueurs d'onde correspondent aux micro-ondes et ondes radio. Cette étude porte un intérêt particulier sur le domaine infrarouge, qui se décompose de la sorte : le proche infrarouge "NIR" (0,75-1 μm), l'infrarouge court "SWIR" (1-3 μm), l'infrarouge moyen "MWIR" (3-6 μm), l'infrarouge lointain "LWIR" (6-15 μm) et l'infrarouge très lointain "VLWIR" (15-1000 μm). Les matériaux étudiés dans cette étude présente une transmission dans cinq domaines spectraux (du visible à l'infrarouge lointain), ce qui permet des applications multispectrales.

Émission thermique

L'émission thermique d'un objet peut être quantifiée par l'intensité spectrale des rayonnements électromagnétiques à partir du concept du corps noir.

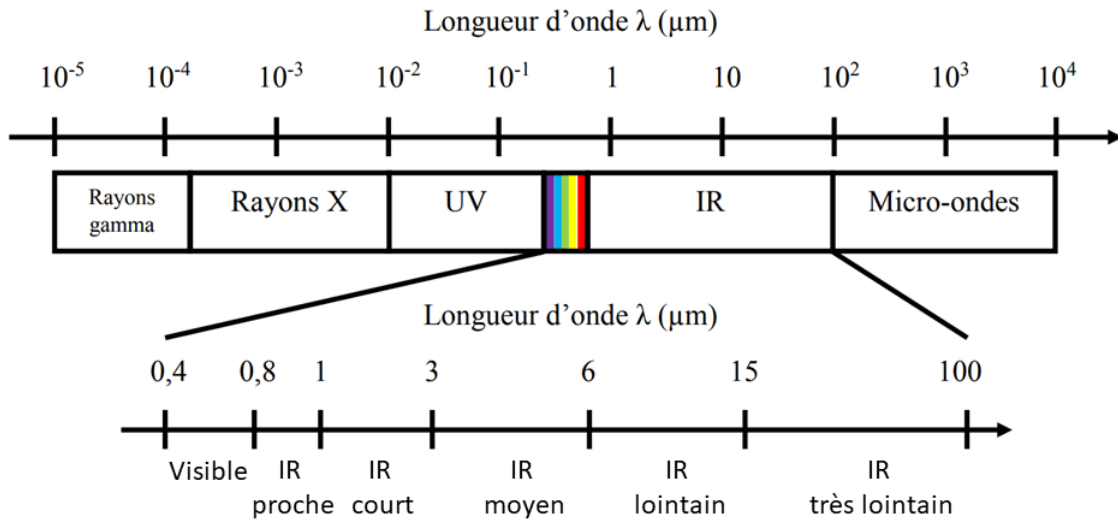


FIGURE 1.5 – Spectre électromagnétique avec description des domaines du visible et de l'infrarouge.

Un corps noir est un objet idéal qui absorbe toutes les longueurs d'onde qu'il reçoit, ce qui provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique. La puissance radiative d'un corps noir est exprimée par la loi de Planck :

$$E_{\lambda}(\lambda, T) = \left(\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\right) \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1\right)^{-1} \quad (1.2)$$

Avec la constante de Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, la constante de Boltzmann $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, la vitesse de la lumière dans le vide $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et T (K) la température du corps noir.

La figure 1.6 présente un graphique calculé à partir de l'équation 1.2 pour sept températures différentes. La figure 1.6 montre que la radiation émise varie de façon continue en fonction de la longueur d'onde, l'amplitude de la radiation augmente avec la température du corps noir et plus cette température est élevée, plus le domaine d'émission est décalé vers les petites longueurs d'onde.

En fonction de la température, la distribution spectrale montre un maximum à λ_{max} qui est décrit par la loi de Wien :

$$\lambda_{max} T = C \quad (1.3)$$

Avec $C = 2898 \mu\text{m.K}$. Le soleil est assimilé à un corps noir de 5800K avec beaucoup de radiations dans le visible, que l'oeil humain peut observer. Cependant le graphique montre que l'observation est possible jusqu'à une limite de température à 800K, pour laquelle le maximum d'émission se trouve dans l'infrarouge et sera donc invisible à l'oeil humain, d'où le besoin de systèmes permettant de voir au-delà du visible.

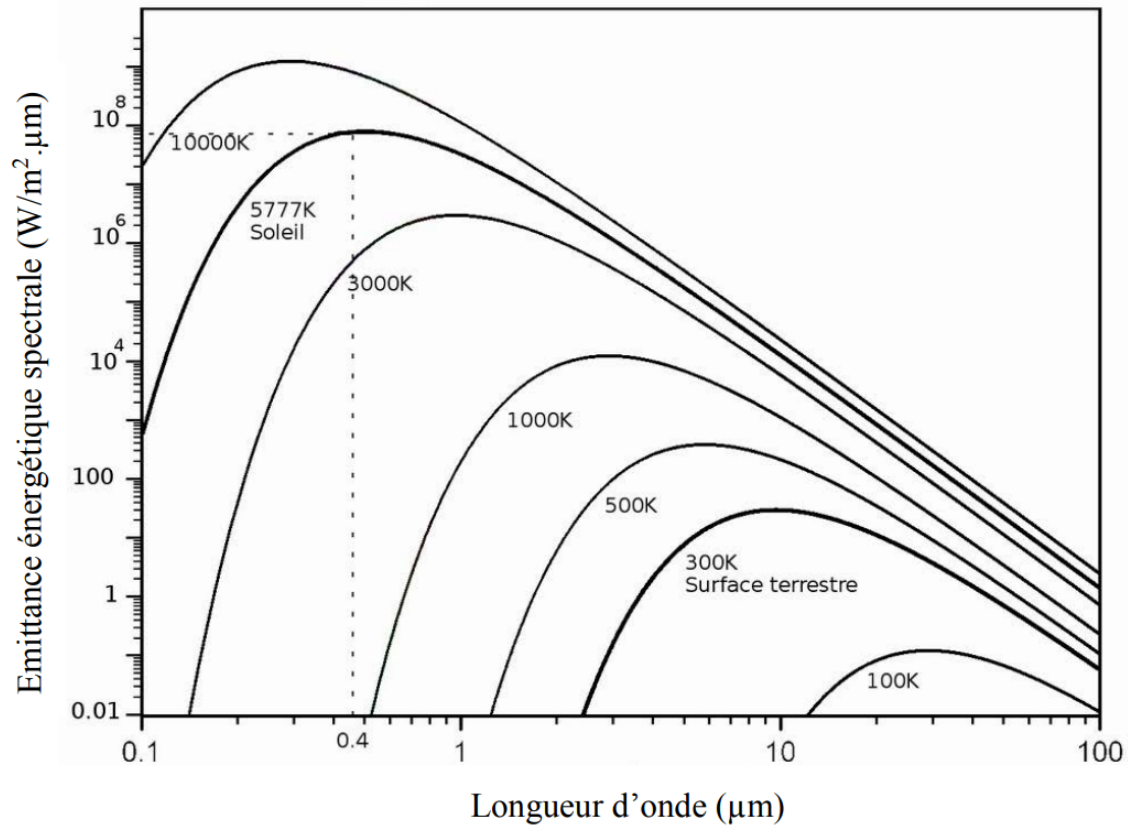


FIGURE 1.6 – Émission énergétique spectrale d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour sept températures.

1.2 Le vieillissement physique

Comme il a été vu précédemment, le verre est un matériau hors équilibre, en effet ses propriétés thermodynamiques (enthalpie, volume, densité...) évoluent avec le temps lorsque celui-ci est maintenu à une température inférieure à sa température de transition vitreuse.

Le vieillissement physique est une particularité du verre très intéressante et très étudiée depuis de nombreuses années puisque ce phénomène n'est toujours pas complètement caractérisé. Des travaux sur le vieillissement ont été menés sur beaucoup de matériaux, des polymères, les plus étudiés [39] [40], aux verres métalliques ou encore aux des verres de chalcogénures [41]. Ce concept de vieillissement physique permet de décrire cette évolution du verre vers son équilibre, celui-ci peut-être étudié via le phénomène de relaxation structurale [42][43][44].

1.2.1 La relaxation structurale

La Figure 1.7, illustre l'évolution de l'enthalpie, du volume et de l'entropie d'un verre vieilli pendant un temps t_a à une température de vieillissement T_a . Le verre formé initialement présente un excès d'enthalpie par rapport à son état d'équilibre qui correspond à la courbe extrapolée du liquide surfondu. Ainsi, lors du maintien de ce verre sous T_g , son enthalpie diminue jusqu'à rejoindre son état d'équilibre. Théoriquement, pour un temps de vieillissement infini, le verre

devrait perdre un excès enthalpique ΔH_∞ comme présenté sur la figure 1.7. Plus la température de vieillissement est éloignée de la température de transition vitreuse, plus long sera le temps pour atteindre cet équilibre.

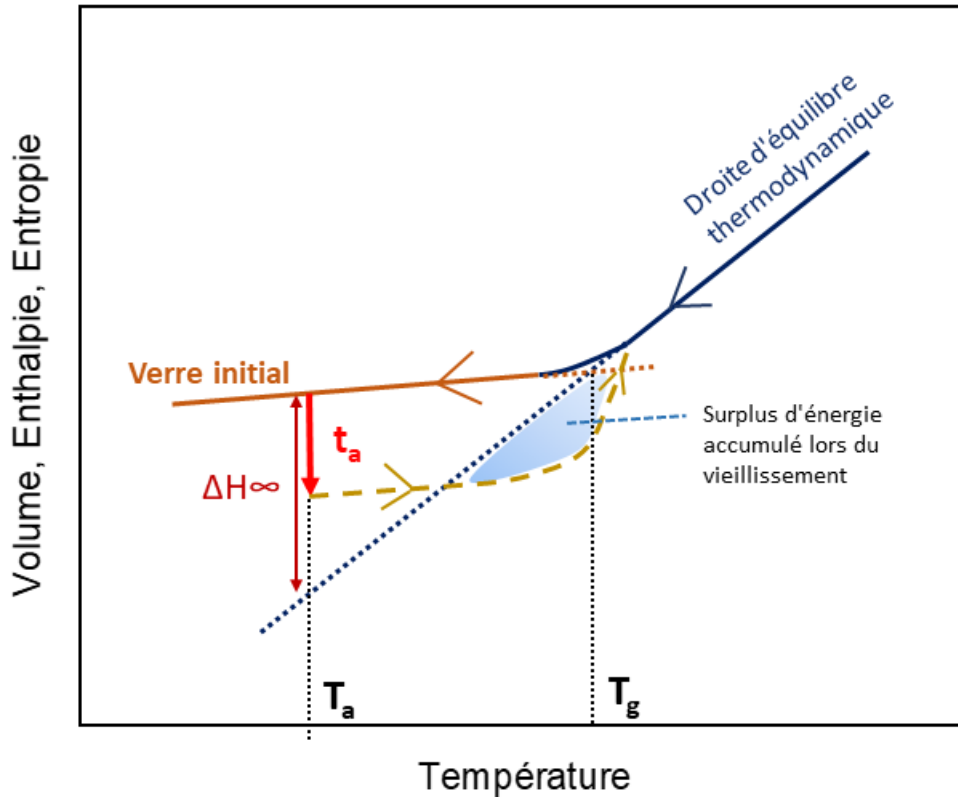


FIGURE 1.7 – Schéma de l'évolution des propriétés thermodynamiques d'un verre lors d'un vieillissement à une température de vieillissement T_a pendant un temps t_a . Le maximum de perte enthalpique est représenté par ΔH_∞ . Le surplus d'énergie accumulé pendant le vieillissement se traduit par l'aire représentée en bleue lors de la chauffe.

Ce phénomène naturel appelé vieillissement physique correspond aux mouvements d'unités structurales (tels que des monomères) que l'on appelle aussi la relaxation structurale.

La relaxation structurale peut être étudiée par calorimétrie, avec la mesure d'enthalpie de recouvrance représentant une quantité d'énergie associée à un vieillissement physique et permettant de suivre son évolution. En effet, le vieillissement physique se traduit par un pic endothermique superposé à la transition vitreuse (comme le montre la Figure 1.8). Plus le vieillissement est long, plus ce pic sera décalé vers les hautes températures, et plus l'aire sera importante. Ce décalage est dû au fait que lors du vieillissement, le verre perd des degrés de liberté, réduisant son volume libre/enthalpie, et donc possède moins de mobilité moléculaire que le verre initial. Une chauffe du verre jusqu'à une température supérieure à la transition vitreuse permet de supprimer le vieillissement et de retrouver une mobilité moléculaire importante. C'est lors de cette chauffe que le calcul de l'aire du pic endothermique associé à la relaxation structurale permet de quantifier l'enthalpie perdue durant le vieillissement en intégrant la différence entre la chaleur spécifique du verre vieilli et le verre non vieilli selon l'équation [42] :

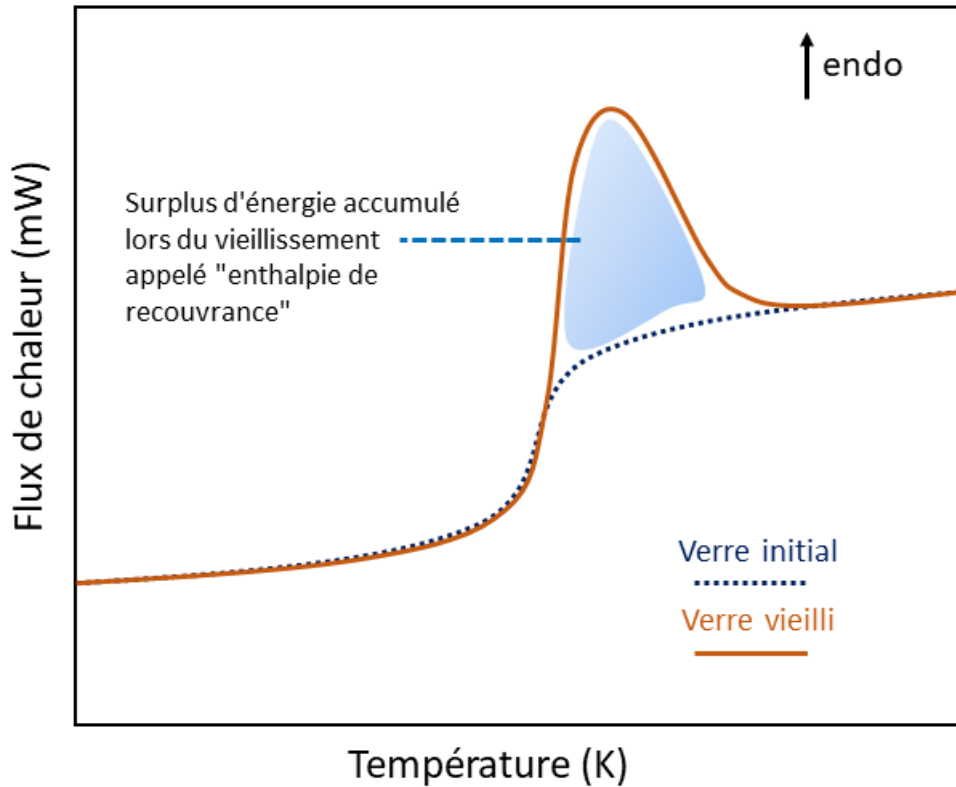


FIGURE 1.8 – Représentation du pic endothermique associé à la relaxation structurale et résultant de l'énergie accumulée lors du vieillissement physique. En orange la courbe du verre vieilli et en pointillé bleue le verre initial.

$$\Delta H(T_a, t_a) = \int_{T_1}^{T_2} [C_p^a(T) - C_p^r(T)].dT \quad (1.4)$$

Avec C_p^a et C_p^r les chaleurs spécifiques respectives du verre vieilli et non vieilli, T_1 et T_2 des températures prises respectivement en dessous et au-dessus de T_g . La perte enthalpique maximum pour atteindre l'équilibre est déterminée en prenant en compte T_a , T_g et le ΔC_p (le saut de chaleur spécifique au passage de la transition vitreuse) par la formule suivante [42] :

$$\Delta H_\infty = \Delta C_p \cdot (T_g - T_a) \quad (1.5)$$

1.2.2 La température fictive

L'évolution du vieillissement physique peut aussi être observée par l'évolution de la température fictive T_f . Cette température fictive correspond à la température de transition vitreuse

que devrait présenter le verre si celui-ci était à l'équilibre thermodynamique, comme définie par Tool en 1931 [45]. Ainsi, tant que le verre n'a pas atteint cet équilibre, cette température fictive ne cesse d'évoluer avec le temps de vieillissement, jusqu'à atteindre une valeur-limite correspondant à la valeur de la température de vieillissement une fois l'équilibre atteint comme le montre la Figure 1.9. Cette T_f peut être mesurée à partir de la méthode des aires de Moynihan [46] décrite par la formule ci-dessous et la Figure 1.10. Cette méthode permet ainsi de suivre l'évolution du verre vers l'équilibre.

$$\int_{T_1}^{T_f} (C_{p,liquide} - C_{p,verre}) \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_{p,verre}) \cdot dT \quad (1.6)$$

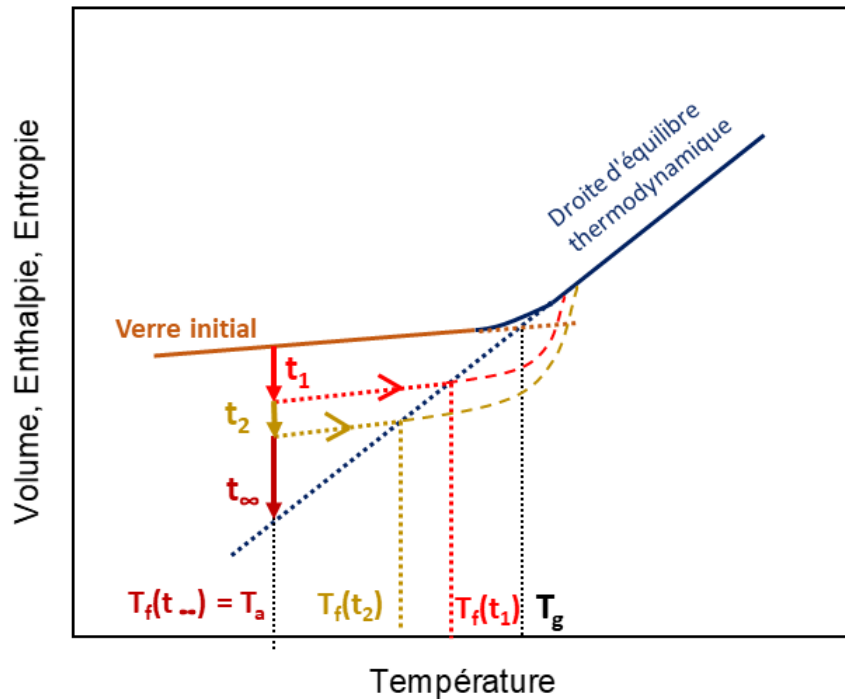


FIGURE 1.9 – Évolution de la température fictive (T_f) en fonction du temps de vieillissement (t_1 , t_2 , t_∞) du verre.

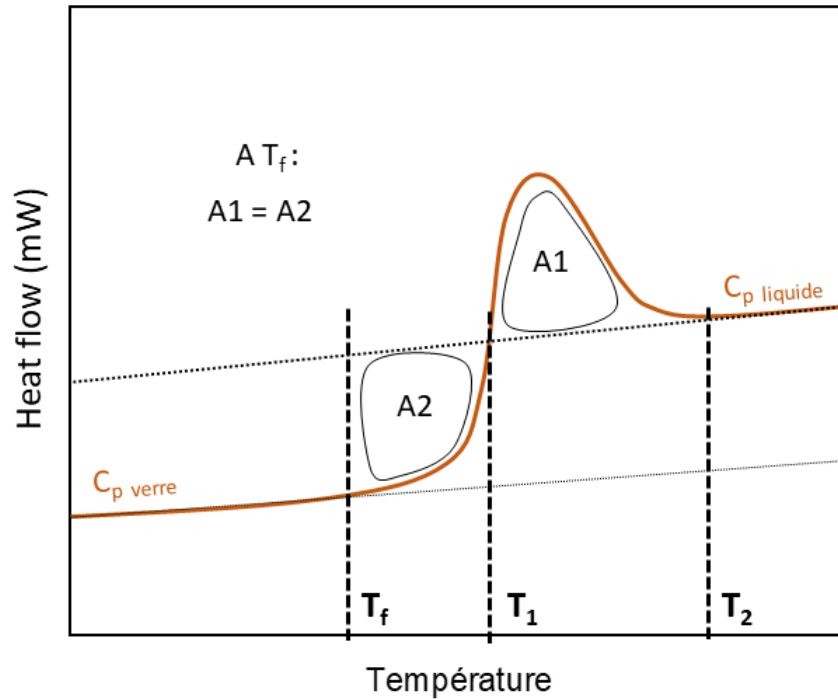


FIGURE 1.10 – Calcul de la température fictive T_f par la méthode des aires.

1.2.3 Une évolution vers l'équilibre en deux étapes

Récemment, il a été montré dans de nombreux systèmes tels que des polymères [47] ou les verres de chalcogénures [48][41] que lors de vieillissements à des températures éloignées de la température de transition vitreuse, l'évolution de l'enthalpie de relaxation présente un plateau intermédiaire, mettant en lumière une approche vers l'équilibre en deux étapes. Un exemple tiré des travaux de Cangialosi et al. est présenté en Figure 1.11 sur du polystyrène, mettant en évidence ce plateau intermédiaire dans l'évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps pour différentes températures [49]. Ces mêmes matériaux vieillissent à des températures proches de la transition vitreuse ne présentent plus ce plateau intermédiaire [49] [50].

Une des hypothèses sur la relaxation structurale consiste à relier ces différences de comportement à des hétérogénéités dans les dynamiques de relaxation. Righetti et al. ont notamment présenté une évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction de la température de vieillissement comme étant dépendante du type de mécanisme de relaxation mis en jeu [51]. D'après cette étude, pour des températures de vieillissement élevées (proche de la température de transition vitreuse), le mécanisme de relaxation est dominé par des mouvements coopératifs à grandes échelles (le mouvement d'une entité relaxante ne se fera que si les entités proches bougent également). Alors que pour des températures éloignées de la transition vitreuse, ce mécanisme de relaxation est dominé par des mouvements localisés à plus petite échelle [52].

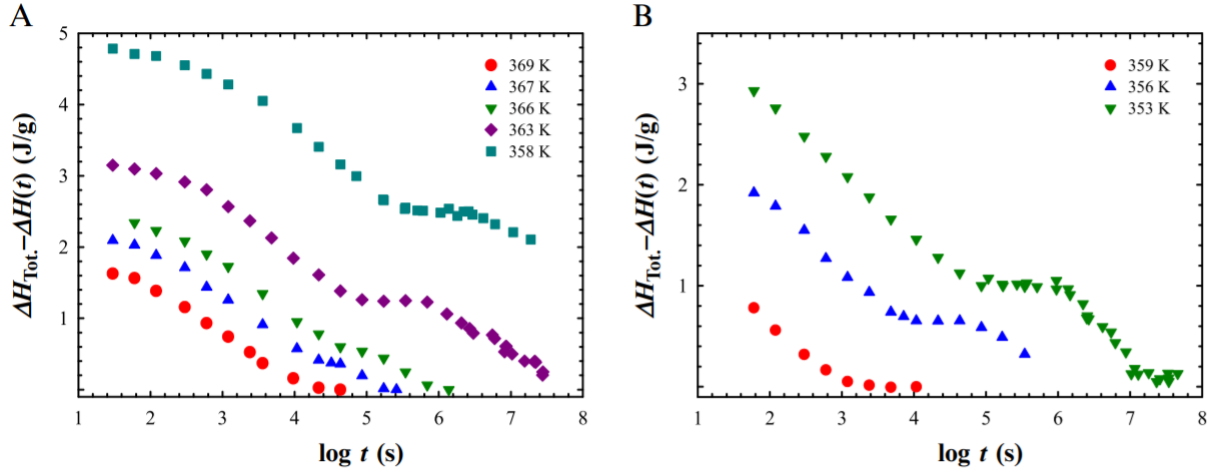


FIGURE 1.11 – Évolution de la différence entre l’enthalpie maximum ΔH_∞ du polystyrène et l’enthalpie de relaxation en fonction du temps pour différentes températures. en A un échantillon de forte masse molaire et B un échantillon de faible masse molaire [49].

1.2.4 Au delà de l’équilibre thermodynamique

D’ordinaire, il est considéré que le verre est stable une fois que l’équilibre est atteint mais depuis quelques années il a été observé des cas dans lesquels cet état n’est pas l’état final du verre. Une fois l’équilibre thermodynamique atteint, et selon le matériau, celui-ci peut rester stable dans le temps ou rejoindre l’état cristallin (en théorie) s’il possède suffisamment de mobilité moléculaire, lorsque ce vieillissement se fait à une température proche de T_g , faisant intervenir à nouveau l’importance de ce facteur $T_g - T_a$. Cette évolution est décrite par la Figure 1.12 qui montre l’évolution du verre vers le cristal ($\Delta H_{\text{crystallisation}}$) une fois l’équilibre atteint (ΔH_∞).

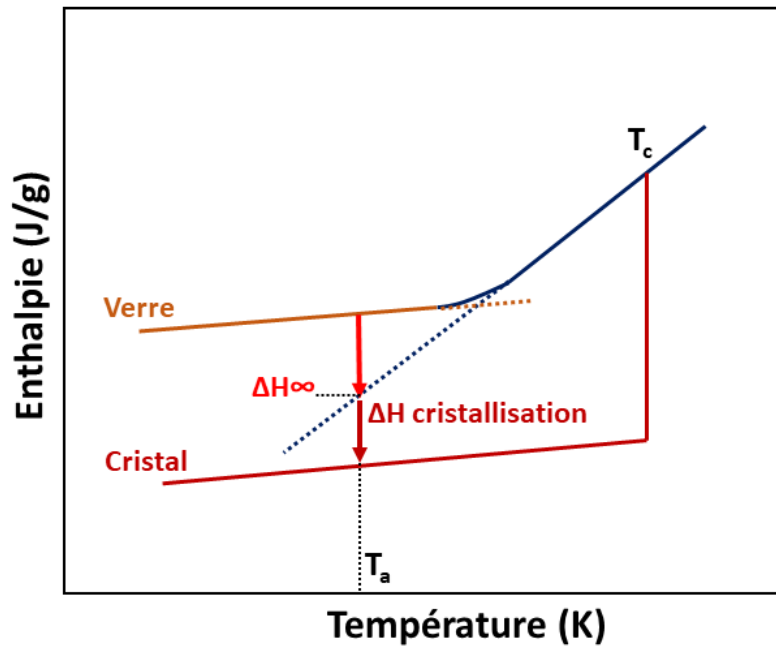


FIGURE 1.12 – Évolution de l'enthalpie de relaxation d'un verre en fonction de la température. Un isotherme de vieillissement à une température T_a est représenté, avec ΔH_∞ , l'enthalpie nécessaire pour rejoindre l'équilibre et ΔH cristallisation, l'enthalpie nécessaire pour rejoindre l'état cristallin. T_c : Température de cristallisation.

Des travaux sur des polymères ont en effet montré qu'une fois le plateau à ΔH_∞ atteint, les flux de chaleur présentent un pic de cristallisation froide ainsi qu'un pic de fusion (dont les enthalpies augmentent avec le temps de vieillissement), démontrant la nucléation lors du vieillissement physique. Dans certains cas, une croissance de ces germes est aussi observée [53] [54] [55] [56]. Un exemple sur des échantillons de iPB-1 et de PA 6 est présenté en figure 1.13. Cet exemple présente l'évolution d'un verre vers le cristal lors de vieillissements sous T_g , cette évolution est mise en évidence par le pic de cristallisation froide, signifiant l'apparition de germes sous T_g , mais également par le pic de fusion dont l'enthalpie est égale à l'enthalpie de cristallisation.

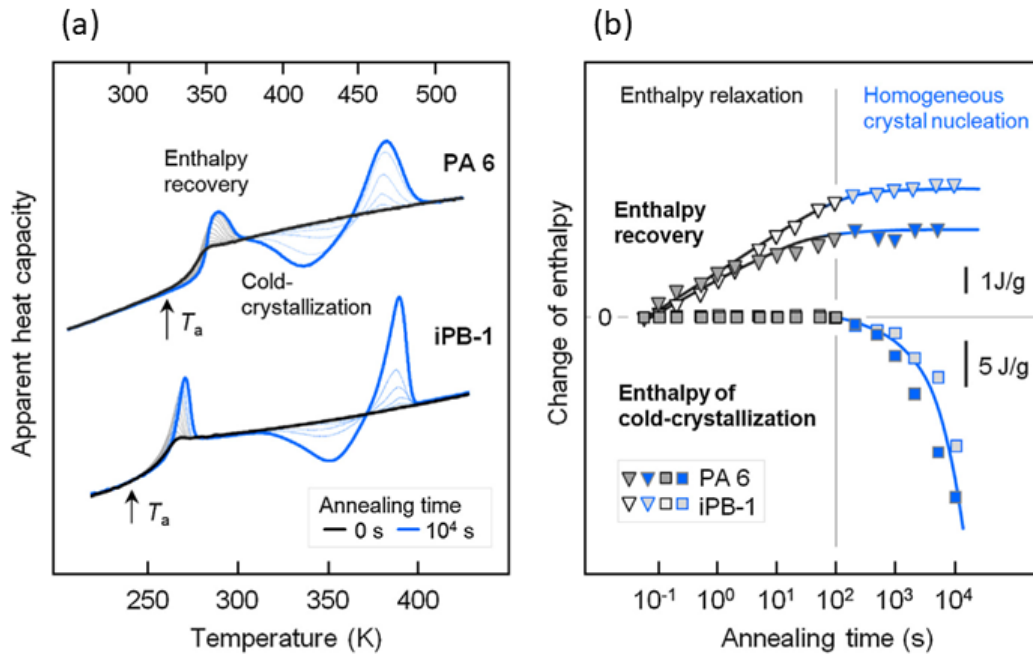


FIGURE 1.13 – (a) Chaleur spécifique du iPB-1 et du PA 6 en fonction de la température mesuré à une vitesse de chauffe de 1000K/s après vieillissement à différents temps (entre 0s et 10 000s) à 243K (iPB-1, $T_g =$) et 323K (PA 6 $T_g =$). Les axes en température sont différents entre le haut et le bas. (b) Enthalpie de relaxation et de cristallisation froide en fonction du temps de vieillissement [54].

1.3 La cristallisation

La cristallisation est un aspect très important des vitrocéramiques, puisque c'est en comprenant les mécanismes de cristallisation que l'on peut ensuite améliorer les propriétés du verre initial. Cette compréhension comprend la taille des cristaux formés, la nature des phases cristallines, la morphologie de ces cristaux.

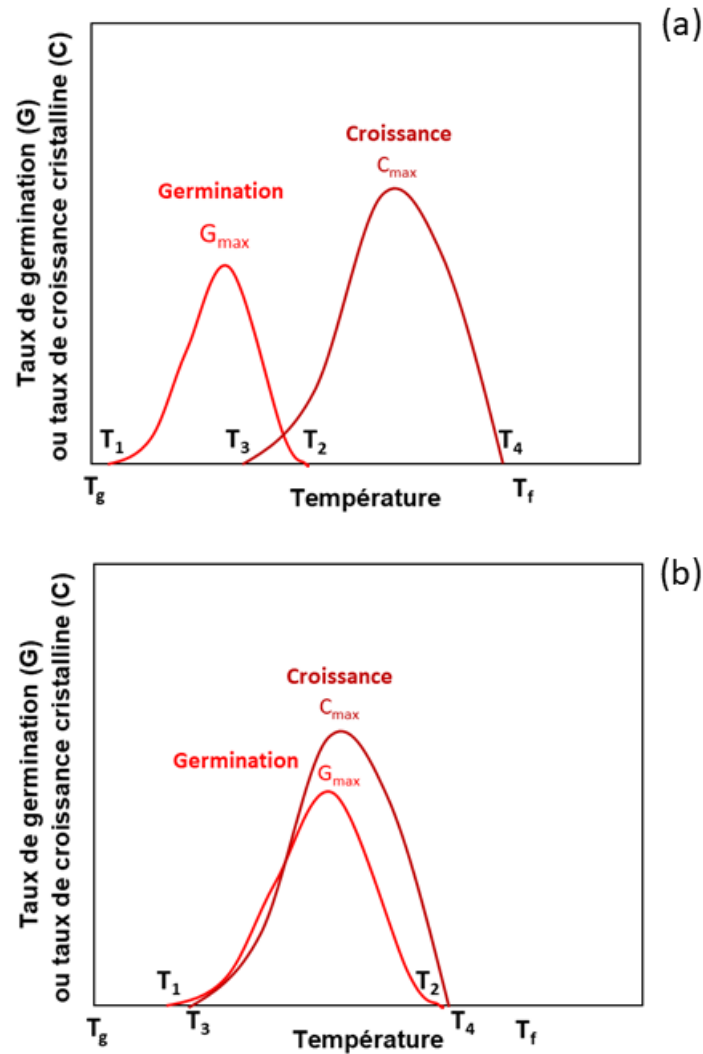


FIGURE 1.14 – Schéma de cristallisation par germination/croissance. (a) en deux étapes, (b) en une seule étape. T_g : température de transition vitreuse, T_1 : début de germination, T_2 : fin de germination, T_3 début de croissance cristalline, T_4 : fin de croissance cristalline, T_f : température de fusion, G_{max} : vitesse de germination maximale, C_{max} : vitesse de croissance cristalline maximale.

Il existe deux processus pour faire cristalliser un échantillon : Une cristallisation à partir de l'état liquide mais ce processus ne permet pas de contrôler la cristallisation et n'est donc pas la solution optimale. Le second processus est une cristallisation à partir de l'état vitreux, ce processus se déroule généralement en deux étapes, avec une étape de germination à basse température (légèrement au-dessus de T_g) puis une étape de croissance à plus haute température, ce protocole est utilisé pour les matériaux où la germination est dans un domaine de température plus bas que celui de la croissance comme sur la figure 1.14(a). Pour certains matériaux les domaines de germination et de croissance sont plus ou moins superposés comme sur la figure 1.14(b). Dans ce cas, dès la formation de germes supercritiques (discutés après), ces germes commencent à croître. Dans ce second cas, une plus grande distribution de la taille des cristaux est observée.

1.3.1 Théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation (historiquement appelée "CNT" de l'anglais "Classical Nucleation Theory") a débuté par la description thermodynamique des équilibres entre phases par Gibbs en 1876 [57] et le concept d'énergie d'activation par Arrhenius en 1889. Ces travaux ont été repris et développés par Volmer et Weber en 1926 avec les fondements de la théorie classique de la nucléation et notamment par l'ajout de la notion de germes critiques et de la théorie de la nucléation homogène. La base de la théorie actuellement utilisée a été développée en 1935 par Becker et Döring notamment avec la notion d'étapes depuis l'atome jusqu'au germe macroscopique [58]. Cette théorie n'est toujours pas considérée comme "parfaite" puisque elle ne permet pas de décrire 100% des résultats expérimentaux, notamment pour les domaines de températures inférieurs aux températures de transition vitreuse. Cette théorie n'a cessé d'intéresser le monde de la recherche et est en constante évolution.

La CNT permet de modéliser différents mécanismes de nucléation/croissance selon les processus thermodynamiques et cinétiques de formation des germes. Pour cela deux hypothèses permettent une approche compréhensible de la théorie : la première hypothèse est de considérer que peu importe la taille du germe, ses propriétés seront équivalentes au cristal macroscopique (structure, composition, densité). La seconde hypothèse est de considérer que le germe favorisera une forme minimisant l'énergie de surface, c'est-à-dire une forme sphérique de rayon r .

Nucléation homogène

La nucléation est associée à la formation de germes cristallins de tailles submicroscopiques. Ces germes sont formés de façon homogène, spontanée et aléatoire (même probabilité de formation d'un germe dans tout le volume) ou de façon hétérogène due à la présence de sites préférentiels (interfaces, impuretés, bulles...). Cette partie abordera uniquement le cas de la nucléation homogène.

Cette nucléation homogène apparaît généralement par fluctuation de la structure, de la composition ou de la densité au sein du matériau. La CNT considère que cette fluctuation est le résultat d'une activation thermique du système initialement dans un état de liquide surfondu (métastable) qui va tendre à rejoindre son état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire l'état cristallin. Pour favoriser la nucléation, la formation d'un germe stable doit générer une diminution de l'énergie de Gibbs (G). Ce changement d'état du verre au cristal générant une diminution de l'énergie libre (ΔG_V) pour un volume donné ($(4\pi r^3)/3$) présente une barrière de nucléation. Cette barrière correspond à une pénalité énergétique associée à la formation d'une interface germe/verre correspondant à la tension de surface (γ) multipliée par l'aire de cette surface ($4\pi r^2$). Cette théorie est schématisée en figure 1.15 .

Le changement d'énergie (ΔG) pendant la nucléation d'un germe sphérique considère les aspects thermodynamiques associés aux énergies de volume et aux énergies de surface (en négligeant la variation d'énergie élastique ΔG_E dans le cas d'une transition liquide-solide) selon

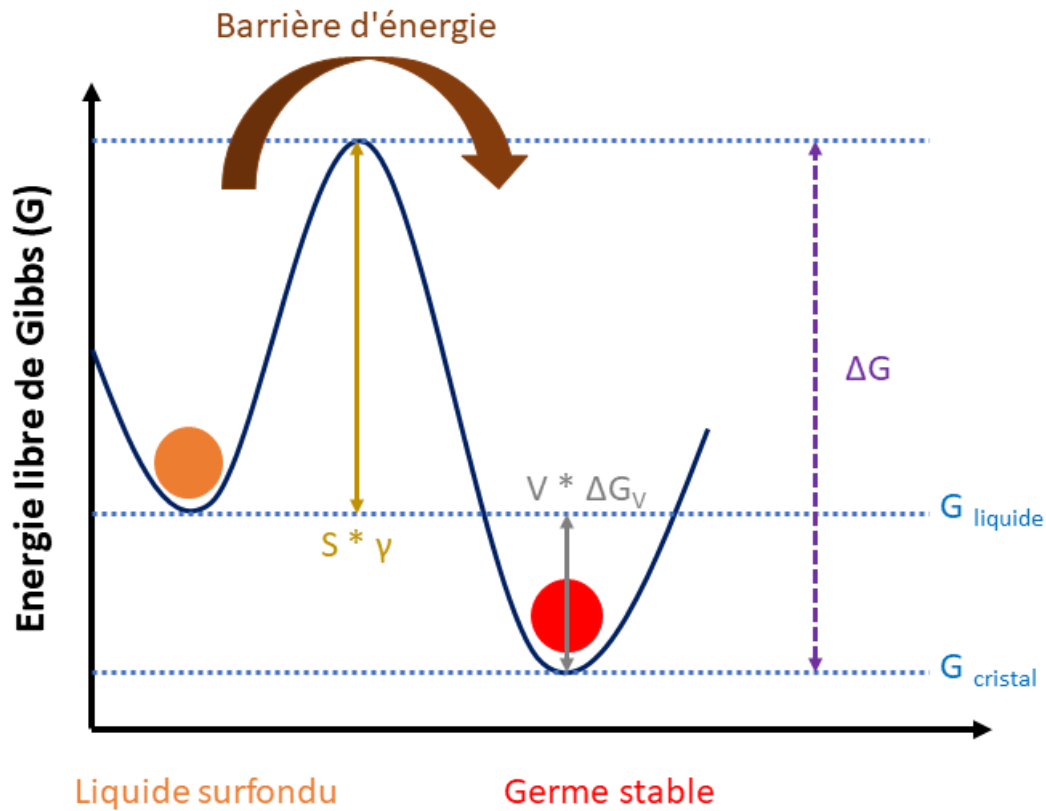


FIGURE 1.15 – Variation de l'énergie libre de Gibbs lors du passage de l'état de liquide surfondu au germe stable avec le franchissement de la barrière d'énergie associée à l'énergie de formation d'une interface germe/liquide ($S * \gamma$). $V * \Delta G_V$ correspond au gain d'énergie libre dû à l'énergie libre volumique. ΔG est le bilan thermodynamique total (correspondant à l'énergie libre) de la formation du germe stable.

l'équation suivante :

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) * \Delta G_V + (4\pi r^2) * \gamma \quad (1.7)$$

Cette équation montre une compétition entre l'énergie d'interface due à la barrière énergétique à franchir (empêchant la nucléation) et le terme volumique (favorisant la nucléation).

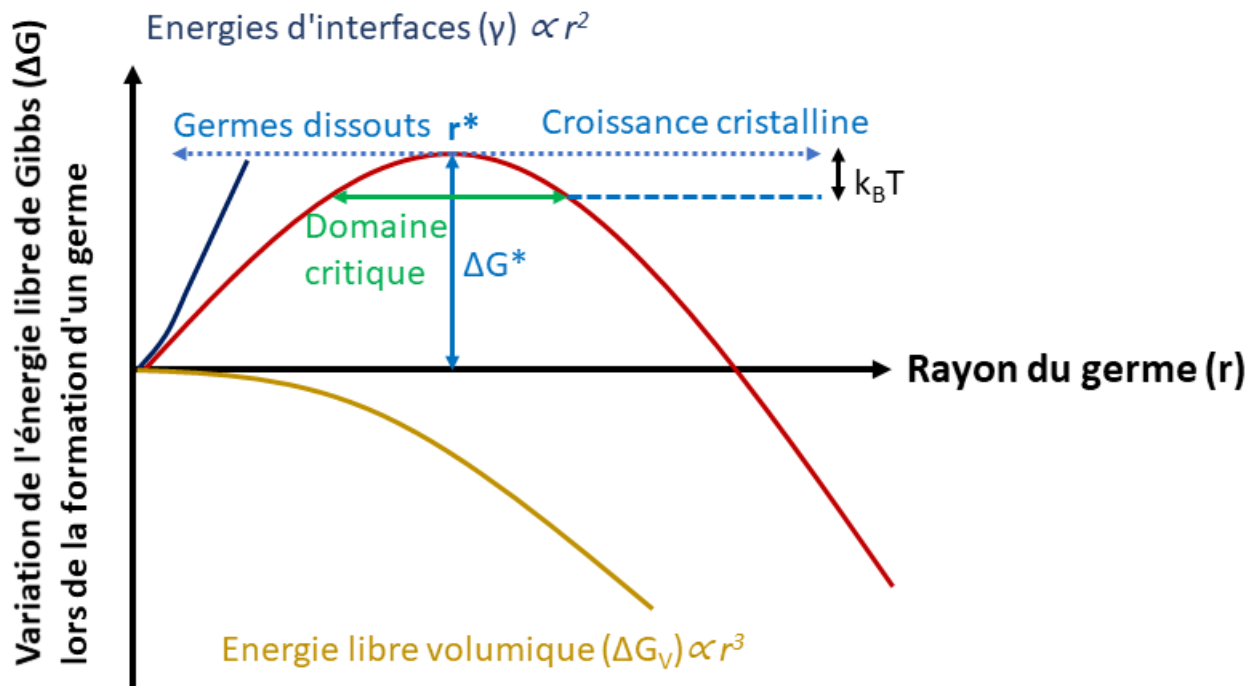


FIGURE 1.16 – Évolution de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour la formation d'un germe critique (r^*). Le travail critique de formation (ΔG^*) et le domaine critique ($\Delta G - \Delta G^* < k_B T$) sont représentés. Au dessus de r^* les germes croissent et en dessous de r^* les germes sont dissous.

Les germes formés dans la matrice vitreuse ne sont stables qu'à partir d'un certain diamètre correspondant à la taille critique de formation du germe appelé "germe critique". Si le germe n'atteint pas cette taille critique, la probabilité de sa dissolution est très élevée, et si le germe atteint une taille supérieure alors la probabilité pour que celui-ci puisse croître est forte (voir la figure 1.16).

Le rayon critique minimal pour un germe (r^*) peut être déterminé à partir de l'équation 1.8.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (1.8)$$

La formation de ce germe critique de taille minimale nécessite une énergie de formation critique ΔG^* avec :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \quad (1.9)$$

Si $r < r^*$, alors l'énergie d'interface est trop importante comparée au terme volumique, alors le germe formé n'est pas stable et se dissout.

Si $r > r^*$, alors le germe est dans un état supercritique et sa croissance permet de réduire l'énergie libre du système (favorisant sa croissance).

La vitesse de nucléation ou taux de nucléation (I) correspond au nombre de particules de tailles critiques (N^*) (par unité de volume) multiplié par la fréquence à laquelle ces particules deviennent supercritiques (ν') (voire équation 1.10). Cette vitesse de nucléation dépend de la vitesse de diffusion des atomes au sein de la matrice vers le germe et elle s'écrit :

$$I(T) \propto \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

avec T la température, h et k_B les constantes de Planck et Boltzmann, λ la distance de saut d'un atome (2 fois le rayon ionique de celui-ci) et η la viscosité. L'évolution de cette valeur en fonction de la température est présentée en figure 1.17.

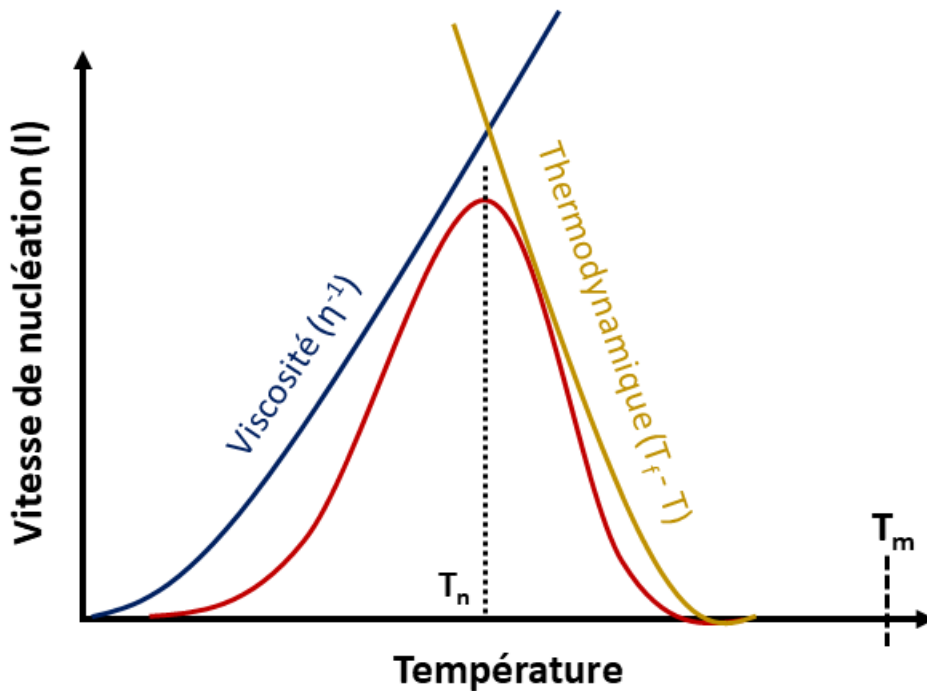


FIGURE 1.17 – Vitesse de nucléation (I) en fonction de la température et représentation des barrières thermodynamique et cinétique (viscosité) avec une vitesse de nucléation maximale à T_n . T_m : température de fusion

Pour des températures proches de la transition vitreuse, la viscosité importante du système empêche la formation de germes. Pour de plus hautes températures, la viscosité du système décroît ce qui augmente la vitesse de nucléation, celle-ci diminue ensuite avec la diminution du degré de surfusion " $T_m - T$ " (barrière thermodynamique). La nucléation est impossible pour des températures proches de la température de fusion puisque l'énergie interfaciale est trop grande.

1.3.2 Croissance cristalline

La croissance cristalline débute dès lors qu'un germe atteint la taille critique. La vitesse de croissance est alors une mesure de la croissance de la surface du germe critique. Comme pour la nucléation, cette vitesse est dépendante d'un terme thermodynamique associé à la probabilité d'attachement d'un atome au germe [$1 - \exp(\Delta G_{\text{liquide-cristal}}/k_B T)$] (avec $\Delta G_{\text{liquide-cristal}}$ la différence d'énergie libre de Gibbs entre le liquide et le cristal) et de la diffusion des atomes vers l'interface cristal/liquide [$D \approx \exp(-\Delta G_D/k_B T)$] (avec ΔG_D l'énergie associée à la migration d'un atome vers le germe) [59][60][61]. La courbe schématisant l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température, limitée par ces différents paramètres, est présentée en figure 1.18.

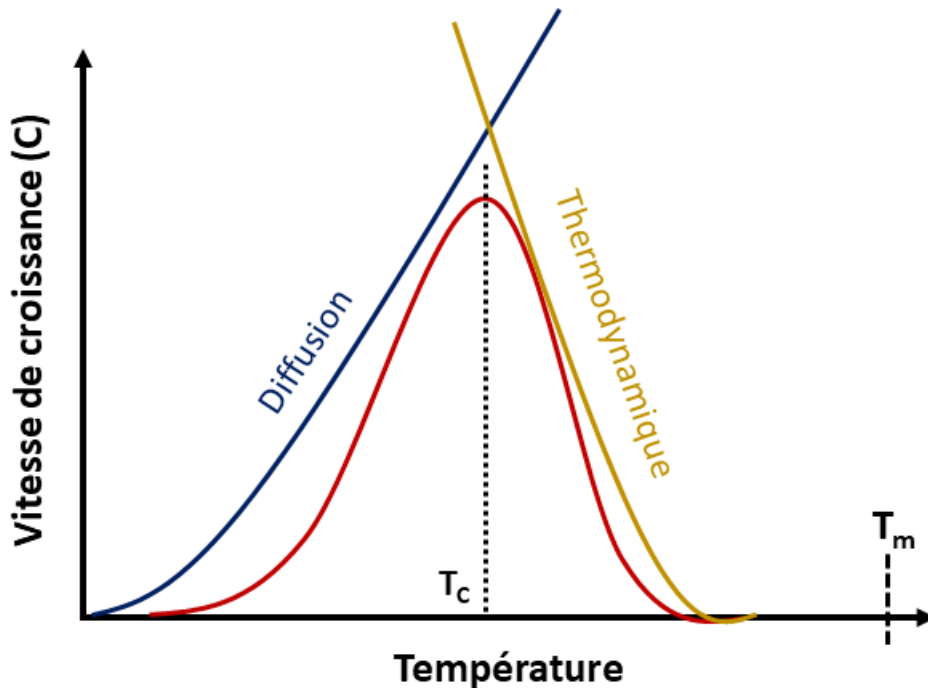


FIGURE 1.18 – Vitesse de croissance C en fonction de la température et représentation des barrières thermodynamique et cinétique (diffusion) avec une vitesse de croissance maximale à T_c . T_m : température de fusion.

En fonction des domaines de température de nucléation/croissance, la cristallisation des matériaux peut être optimisée en une ou plusieurs étapes. Le front de cristallisation peut être homogène et former des cristaux sphériques minimisant l'énergie libre, ou préférentiel suite à une anisotropie d'énergie d'interface du cristal ou d'énergie élastique lors de la croissance de celui-ci, impactant la morphologie finale.

1.3.3 Morphologies

Les cristaux ne présentent pas toujours des morphologies sphériques en fonction du mécanisme de croissance. La morphologie d'un cristal peut théoriquement être déduite de sa structure cristallographique et de l'énergie interfaciale. Gibbs a décrit en 1878 la forme d'équilibre d'un

crystal comme étant celle minimisant l'énergie libre totale [57]. Cette énergie libre totale résulte des énergies volumiques et des énergies de surface du cristal. A partir de cette première théorie, Wulf a établi une relation entre les faces des plans cristallographiques décrit par les indices de Miller et les énergies de surface [62]. Depuis, de nouveaux concepts ont permis d'améliorer la description de cette forme d'équilibre, notamment en reliant l'énergie de surface du cristal aux énergies des liaisons chimiques du plan (Bravais, Hartmann et Perdok)[63]. Certains plans peuvent donc présenter des anisotropies d'énergie de surface et engendrer une croissance préférentielle selon ces plans tout en minimisant l'énergie libre totale. Un second phénomène pouvant altérer la morphologie d'un cristal provient de l'énergie élastique et de son anisotropie. Dans une matrice amorphe, la nucléation/croissance de cristaux crée une distorsion due aux différences de volumes molaires entre la matrice vitreuse et le cristal. Ce champ de déformation s'établit dans une zone de volume proche du volume du cristal. Plus la zone déformée sera importante et plus cette énergie élastique sera importante. Plus le cristal croît et plus l'énergie élastique croît (en r^3 pour une sphère). Pour des tailles croissantes, la contribution relative de l'énergie élastique devient de plus en plus grande comparée à celle de l'énergie interfaciale qui elle ne croît qu'en r^2 . C'est donc l'énergie élastique qui pilote de plus en plus l'anisotropie morphologique en cours de cinétique pour des tailles croissantes de cristallites. Selon l'orientation du cristal, il y a des plans plus doux que d'autres, donc présentant des déformations élastiques plus petites. Ainsi, plus le cristal croît et plus l'énergie élastique augmente et prend le pas dans l'évolution morphologique due à l'anisotropie conduisant à une modification de la morphologie du cristal [64].

L'énergie d'interface et l'énergie élastique ne s'opposent pas, il est possible que l'énergie d'interface joue un rôle plus important aux temps courts, mais qu'au fur et à mesure que la taille croît l'impact de l'énergie élastique, qui elle est proportionnel au volume du cristal, prenne le pas sur une croissance anisotrope.

La théorie classique de la nucléation permet de décrire qualitativement la majorité des mécanismes de cristallisation. Cependant cette théorie n'est pas parfaite et ne permet pas de quantification (tailles, taux de cristallinité...). Aujourd'hui, encore beaucoup de théories continuent de l'améliorer [59][65][66][67][68][69]. La littérature a notamment démontré que la relaxation structurale n'étant pas prise en compte dans cette théorie, elle ne permet pas de décrire correctement l'évolution des matériaux pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, c'est-à-dire dans le domaine de température où la relaxation structurale est présente. Les travaux de Zanotto et al. ont montré l'écart entre les résultats expérimentaux et la théorie (courbe bleue pour le calcul théorique à partir de la CNT et en tirets roses les résultats expérimentaux), en mettant en évidence l'écart de vitesse de nucléation entre la théorie et les résultats expérimentaux, avec la prise en compte du temps de relaxation (les croix bleues montrent l'évolution de la vitesse de nucléation qui augmente avec le temps de vieillissement à 703K) [55] comme le montre la figure 1.19 issue de cet article.

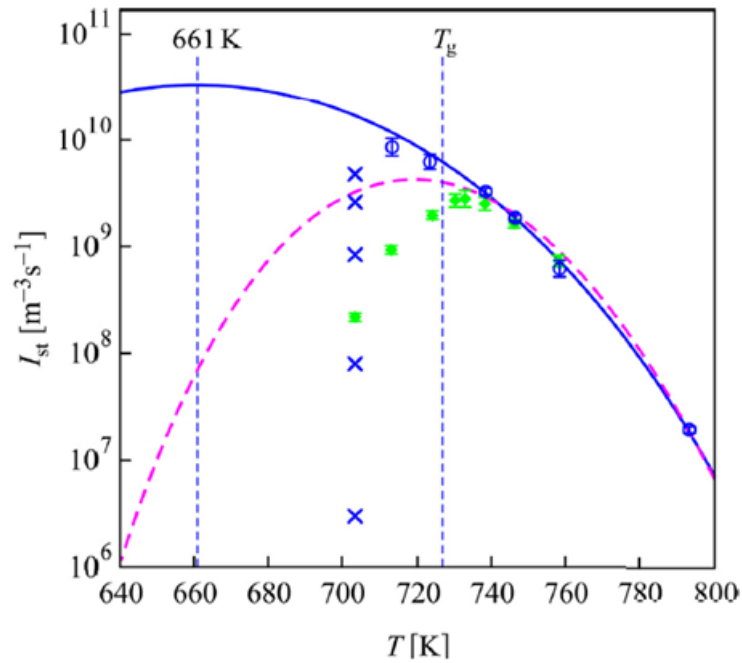


FIGURE 1.19 – Vitesse de nucléation du verre (I) à l'équilibre (ronds bleus) en fonction de la température. les croix représentent l'évolution de la vitesse de nucléation en fonction du temps à 703K. Les résultats en ronds verts sont ceux obtenus sur un verre qui n'était pas à l'équilibre. La ligne bleue est le fit réalisé à partir de l'équation de la CNT qui prévoit un maximum à 661K (bien plus bas que les résultats expérimentaux à 733K). La droite en tiret rose est en prenant en compte l'évolution de la viscosité [55].

Références

- [1] C. A. Angell, “Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers,” *Science*, vol. 267, pp. 1924–1935, Mar. 1995.
- [2] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids : Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996. Google-Books-ID : tzvvs1tE6Y8C.
- [3] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, pp. 490–495, Sept. 2017.
- [4] M. C. Wilding, M. Wilson, and P. F. McMillan, “Structural studies and polymorphism in amorphous solids and liquids at high pressure,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 10, pp. 964–986, 2006. Publisher : Royal Society of Chemistry.
- [5] I. M. Kalogeras and H. E. H. Lobland, “The nature of the glassy state : structure and glass transitions,” *Journal of Materials Education*, vol. 34, p. 26, 2012.
- [6] W. Gotze and L. Sjogren, “Relaxation processes in supercooled liquids,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 55, pp. 241–376, Mar. 1992. Publisher : IOP Publishing.
- [7] M. Goldstein, “Viscous liquids and the glass transition. V. Sources of the excess specific heat of the liquid,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, pp. 4767–4774, June 1976. Publisher : American Institute of Physics.
- [8] L. C. E. Struik, “Physical aging in plastics and other glassy materials,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 17, no. 3, pp. 165–173, 1977. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pen.760170305>.
- [9] W. Kauzmann, “The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures.,” *Chemical Reviews*, vol. 43, pp. 219–256, Oct. 1948.
- [10] F. H. Stillinger, “Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, pp. 7818–7825, June 1988.
- [11] H. Dislich, “New Routes to Multicomponent Oxide Glasses,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 10, no. 6, pp. 363–370, 1971. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.197103631>.
- [12] B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, M. M. Shultz, and A. C. Wright, “The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 177, pp. 249–256, Nov. 1994.
- [13] T. Komatsu, “Design and control of crystallization in oxide glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 428, pp. 156–175, Nov. 2015.
- [14] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C. A. Angell, “Fragility of Ge-As-Se glass-forming liquids in relation to rigidity percolation, and the Kauzmann

- paradox,” *Physical Review Letters*, vol. 64, pp. 1549–1552, Mar. 1990. Publisher : American Physical Society.
- [15] K. Chebli, J. M. Saiter, J. Grenet, A. Hamou, and G. Saffarini, “Strong-fragile glass forming liquid concept applied to GeTe chalcogenide glasses,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 304, pp. 228–236, Sept. 2001.
- [16] A. Kozdras, R. Golovchak, O. Shpotyuk, S. Szymura, A. Saiter, and J.-M. Saiter, “Light-assisted physical aging in chalcogenide glasses : Dependence on the wavelength of incident photons,” *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 2420–2427, Sept. 2011.
- [17] J. D. Mackenzie, “Structure of Glass Forming Halides. I. Liquid Beryllium Fluoride,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, pp. 1150–1152, Apr. 1960. Publisher : American Institute of Physics.
- [18] J. S. Wilkes, “A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents,” *Green Chemistry*, vol. 4, no. 2, pp. 73–80, 2002. Publisher : Royal Society of Chemistry.
- [19] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, “Ionic Liquids : Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 6170–6178, June 2003.
- [20] S. E. B. Petrie, “Thermal behavior of annealed organic glasses,” *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, vol. 10, no. 7, pp. 1255–1272, 1972. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pol.1972.160100706>.
- [21] S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, and S. Satija, “Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability,” *Science*, vol. 315, pp. 353–356, Jan. 2007. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.
- [22] B. Schammé, M. Mignot, N. Couvrat, V. Tognetti, L. Joubert, V. Dupray, L. Delbreilh, E. Dargent, and G. Coquerel, “Molecular Relaxations in Supercooled Liquid and Glassy States of Amorphous Quinidine : Dielectric Spectroscopy and Density Functional Theory Approaches,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, pp. 7579–7592, Aug. 2016. Publisher : American Chemical Society.
- [23] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, and R. Zorn, “Glass transition of polymers confined to nanoporous glasses,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 282, pp. 882–891, June 2004.
- [24] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbent, and J. M. Torkelson, “Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between,” *Science*, vol. 309, pp. 456–459, July 2005. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.
- [25] M. F. Ashby and A. L. Greer, “Metallic glasses as structural materials,” *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 321–326, Feb. 2006.

- [26] A. L. Greer and E. Ma, “Bulk Metallic Glasses : At the Cutting Edge of Metals Research,” *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 611–619, Aug. 2007. Publisher : Cambridge University Press.
- [27] I. Fanderlik, *Silica Glass and Its Application*. Elsevier, Oct. 2013. Google-Books-ID : xwkhBQAAQBAJ.
- [28] L. Gremillard, M. Magallanes-Pedromo, S. Meille, J. Chevalier, and L. Lefèbvre, *Glass and glass-ceramic biomaterials*. EDP Sciences, Feb. 2021. Pages : 375-386 Publication Title : From glass to crystal Section : From glass to crystal.
- [29] D. Ehrt, “REVIEW : Phosphate and fluoride phosphate optical glasses — properties, structure and applications,” *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 56, pp. 217–234, Dec. 2015.
- [30] L. Calvez, H.-L. Ma, J. Lucas, and X.-H. Zhang, “Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 129–132, 2007. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200601962>.
- [31] B. Bureau, S. Danto, H. L. Ma, C. Boussard-Plèdel, X. H. Zhang, and J. Lucas, “Tellurium based glasses : A ruthless glass to crystal competition,” *Solid State Sciences*, vol. 10, pp. 427–433, Apr. 2008.
- [32] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H.-l. Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, and J. H. Simmons, “Recent advances in chalcogenide glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, pp. 276–283, Oct. 2004.
- [33] J.-L. Adam and X. Zhang, *Chalcogenide Glasses : Preparation, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, Feb. 2014. Google-Books-ID : IuNRAwAAQBAJ.
- [34] A. Rogalski, “Infrared detectors : an overview,” *Infrared Physics*, p. 24, 2002.
- [35] Hongli Ma, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang, and L. Jacques, “Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 968–971, May 2007.
- [36] C. Lin, L. Calvez, M. Rozé, H. Tao, X. Zhang, and X. Zhao, “Crystallization behavior of Ge-Ga-S chalcogenide glass,” *Applied Physics A*, vol. 97, pp. 713–720, Nov. 2009.
- [37] F. Xia, X. Zhang, J. Ren, G. Chen, H. Ma, and J. L. Adam, “Glass Formation and Crystallization Behavior of a Novel GeS₂-Sb₂S₃-PbS Chalcogenide Glass System,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 7, pp. 2154–2157, 2006. _eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2006.01058.x>.
- [38] X. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plèdel, and J. Lucas, “Infrared transmitting glasses and glass-ceramics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 2411–2415, July 2006.

- [39] C. Lixon Buquet, F. Hamonic, A. Saiter, E. Dargent, D. Langevin, and Q. T. Nguyen, “Physical ageing and molecular mobilities of sulfonated polysulfone for proton exchange membranes,” *Thermochimica Acta*, vol. 509, pp. 18–23, Sept. 2010.
- [40] D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, “Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials,” *Progress in Polymer Science*, vol. 54–55, pp. 128–147, Mar. 2016.
- [41] R. Golovchak, A. Kozdras, V. Balitska, and O. Shpotyuk, “Step-wise kinetics of natural physical ageing in arsenic selenide glasses,” *J. Phys.*, p. 11, 2012.
- [42] I. M. Hodge, “Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 169, pp. 211–266, Apr. 1994.
- [43] I. M. Hodge, “Strong and fragile liquids — a brief critique,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 202, pp. 164–172, July 1996.
- [44] J. M. Hutchinson, “Relaxation processes and physical aging,” in *The Physics of Glassy Polymers* (R. N. Haward and R. J. Young, eds.), pp. 85–153, Dordrecht : Springer Netherlands, 1997.
- [45] A. Q. Tool and C. G. Eicitlin, “Variations Caused in the Heating Curves of Glass by Heat Treatment¹,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 14, no. 4, pp. 276–308, 1931. _eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1931.tb16602.x>.
- [46] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe, and J. A. Wilder, “Structural Relaxation in Vitreous Materials*,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 279, no. 1, pp. 15–35, 1976. _eprint : <https://nyaspubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39688.x>.
- [47] R. Wimberger-Friedl and J. G. de Bruin, “The Very Long-Term Volume Recovery of Polycarbonate : Is Self-Retardation Finite?,” *Macromolecules*, vol. 29, pp. 4992–4997, Jan. 1996.
- [48] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, and V. Balitska, “Crossover between cooperative and fractal relaxation in complex glass-formers,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, p. 355101, Sept. 2016.
- [49] D. Cangialosi, “Chapter 8 - Glass Transition and Physical Aging of Confined Polymers Investigated by Calorimetric Techniques,” in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, eds.), vol. 6 of *Recent Advances, Techniques and Applications*, pp. 301–337, Elsevier Science B.V., Jan. 2018.
- [50] E. Lopez and S. L. Simon, “Signatures of Structural Recovery in Polystyrene by Nanocalorimetry,” *Macromolecules*, vol. 49, pp. 2365–2374, Mar. 2016.

- [51] M. C. Righetti and E. Mele, “Structural relaxation in PLLA : Contribution of different scale motions,” *Thermochimica Acta*, vol. 672, pp. 157–161, Feb. 2019.
- [52] X. Monnier, N. Delpouve, and A. Saiter-Fourcin, “Distinct dynamics of structural relaxation in the amorphous phase of poly(*l*-lactic acid) revealed by quiescent crystallization,” *Soft Matter*, vol. 16, no. 13, pp. 3224–3233, 2020.
- [53] J. E. K. Schawe and C. Wrana, “Competition between Structural Relaxation and Crystallization in the Glass Transition Range of Random Copolymers,” *Polymers*, vol. 12, p. 1778, Aug. 2020.
- [54] R. Androsch, E. Zhuravlev, J. W. Schmelzer, and C. Schick, “Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses,” *European Polymer Journal*, vol. 102, pp. 195–208, May 2018.
- [55] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer, and E. D. Zanotto, “Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses,” *Acta Materialia*, vol. 203, p. 116472, Jan. 2021.
- [56] R. Androsch, C. Schick, and J. W. Schmelzer, “Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy polyamide 6,” *European Polymer Journal*, vol. 53, pp. 100–108, Apr. 2014.
- [57] J. W. Gibbs, “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances,” other, 1879. Volume : 2.
- [58] R. Becker and W. Döring, “Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen,” *Annalen der Physik*, vol. 416, no. 8, pp. 719–752, 1935. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19354160806>.
- [59] K. F. Kelton and A. L. Greer, “Chapter 2 - The Classical Theory,” in *Pergamon Materials Series* (K. F. Kelton and A. L. Greer, eds.), vol. 15 of *Nucleation in Condensed Matter*, pp. 19–54, Pergamon, Jan. 2010.
- [60] D. Zhou, G. G. Z. Zhang, D. Law, D. J. W. Grant, and E. A. Schmitt, “Thermodynamics, Molecular Mobility and Crystallization Kinetics of Amorphous Griseofulvin,” *Molecular Pharmaceutics*, vol. 5, pp. 927–936, Dec. 2008.
- [61] M. D. Ediger, P. Harrowell, and L. Yu, “Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 034709, Jan. 2008. Publisher : American Institute of Physics.
- [62] G. Wulff, “XXV. Sur la question de la vitesse de croissance et de la dissolution des surfaces cristallines,” *Journal of Crystallography - Matériaux cristallins*, vol. 34, Jan. 1901.
- [63] C. F. Woensdregt, “Hartman–Perdok theory : influence of crystal structure and crystalline interface on crystal growth,” *Faraday Discuss.*, vol. 95, pp. 97–107, 1993.

- [64] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition*. Boca Raton, FL : Routledge, 3e édition ed., Feb. 2009.
- [65] J. W. P. Schmelzer, G. S. Boltachev, and V. G. Baidakov, “Classical and generalized Gibbs’ approaches and the work of critical cluster formation in nucleation theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 194503, May 2006. Publisher : American Institute of Physics.
- [66] 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, Apr. 2004.
- [67] D. W. Oxtoby, “Homogeneous nucleation : theory and experiment,” p. 25, 1992.
- [68] L. Gránásy, T. Börzsönyi, and T. Pusztai, “Nucleation and Bulk Crystallization in Binary Phase Field Theory,” *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 206105, May 2002. Publisher : American Physical Society.
- [69] V. G. Karpov and D. W. Oxtoby, “Nucleation in disordered systems,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. 9734–9745, Oct. 1996. Publisher : American Physical Society.

CHAPITRE 2

Matériaux et méthodes

2.1 Les verres de chalcogénures

2.1.1 Propriétés optiques

En fonction de la composition du verre que ce soit de silice, de fluorure ou de chalcogénure, différentes fenêtres de transmission sont possibles. En effet, cette fenêtre de transmission est due aux propriétés intrinsèques de chaque matériau, délimitée aux courtes longueurs d'onde par le band-gap et aux grandes longueurs d'onde par l'absorption multi-phonon comme montré sur la figure 2.1. Entre ces deux frontières, la diffusion de Rayleigh et les pertes par réflexion aux interfaces vont venir limiter le seuil de transmission.

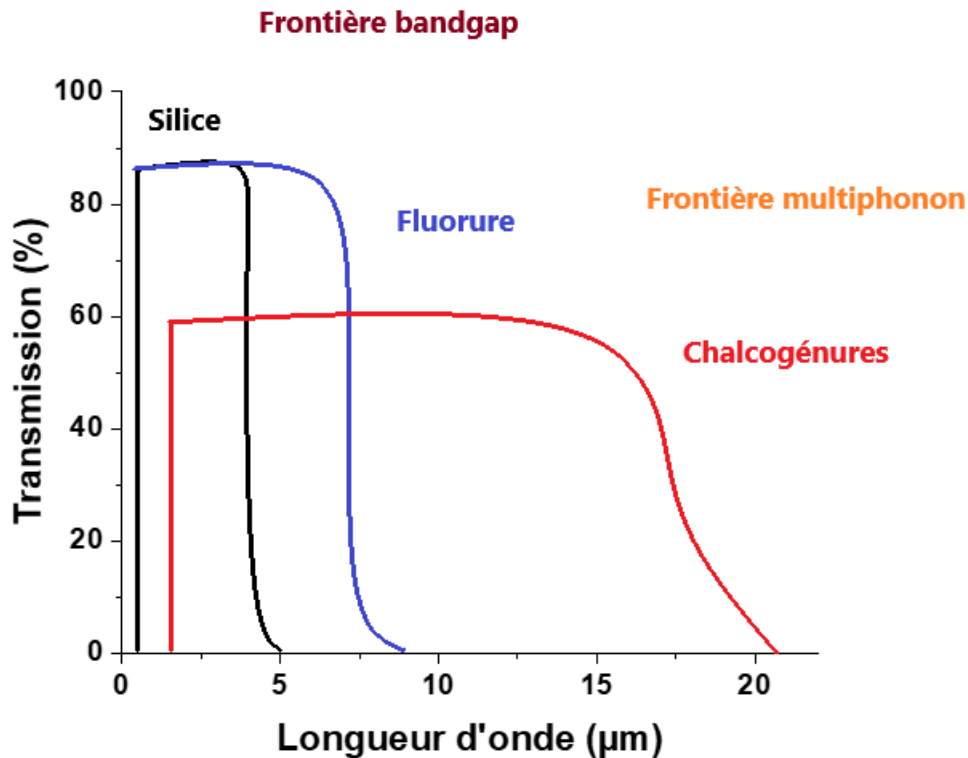


FIGURE 2.1 – Spectre de transmission de trois familles de verres différents.

l'énergie de gap

Le gap ou énergie de gap est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau. La transmission de nos verres aux courtes longueurs d'onde est limitée par l'absorption de photons (dont l'énergie est suffisante) qui donne lieu à des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau.

Le rapport entre la longueur d'onde de gap et son énergie est donné par la formule :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1,24}{\lambda_g} \quad (2.1)$$

Avec E_g l'énergie de gap en eV, h la constante de Planck ($6,58211899 \cdot 10^{-16}$ eV.s), c la vitesse de la lumière en ($300.109 m \cdot s^{-1}$) et λ_g la longueur d'onde en μm . Le coefficient d'absorption optique du matériau (α) est obtenu à partir de la formule 2.2, avec I l'intensité transmise pour une longueur d'onde donnée, I_0 l'intensité incidente, α le coefficient linéaire d'absorption en cm^{-1} , et x l'épaisseur du matériau en cm.

$$Ln \frac{I}{I_0} = -\alpha x \quad (2.2)$$

d'où :

$$\alpha = \frac{1}{x} ln \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (2.3)$$

L'étude de la variation de α en fonction de λ permet ensuite d'obtenir λ_g et grâce à l'équation 2.1, la valeur de E_g . Usuellement E_g est déterminée pour une valeur de $\alpha = 10 cm^{-1}$.

L'absorption multi-phonon

L'absorption multi-phonon représente la frontière de transmission aux grandes longueurs d'onde. Cette coupure est due à l'interaction entre la lumière incidente et les modes de vibrations des liaisons chimiques du réseau vitreux.

Selon un modèle simplifié, l'énergie d'une liaison entre deux atomes est liée à la constante de force k et à la masse réduite μ des atomes, cette liaison est représentée en figure 2.2 :

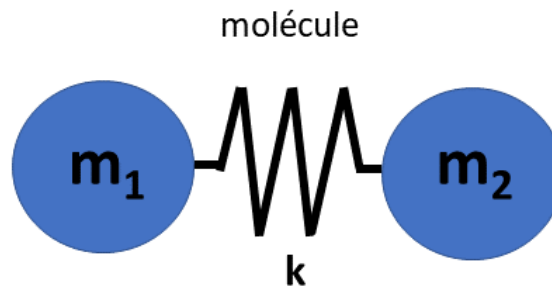


FIGURE 2.2 – modèle simplifié d'une liaison.

et peut être décrite par les relations :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4)$$

et

$$\mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.5)$$

avec ν la fréquence de vibration de la liaison et m_1 et m_2 les masses des atomes 1 et 2. Pour exciter la vibration de la molécule, le photon incident doit avoir une énergie :

$$E_{ph} = h\nu_{ph} \quad (2.6)$$

avec $\nu_{ph} = \nu$

La formule met en avant le fait que plus nos atomes seront lourds, plus la fréquence et l'énergie de phonon seront petites et par conséquent leur longueur d'onde sera grande, ainsi la transmission sera décalée vers les grandes longueurs d'onde. Les différents atomes ont des masses molaires différentes telles que :

$$M_{Oxygene} < M_{Fluor} < M_{Soufre} < M_{Selenium} < M_{Tellure}$$

Les verres de chalcogénures avec leurs faibles énergies de liaison k et des masses molaires importantes permettent de transmettre dans les grandes longueurs d'onde et ce plus loin que les verres d'oxydes ou de fluorures, comme on peut le voir sur la figure 2.3 représentant l'évolution de transmission de différents verres [1].

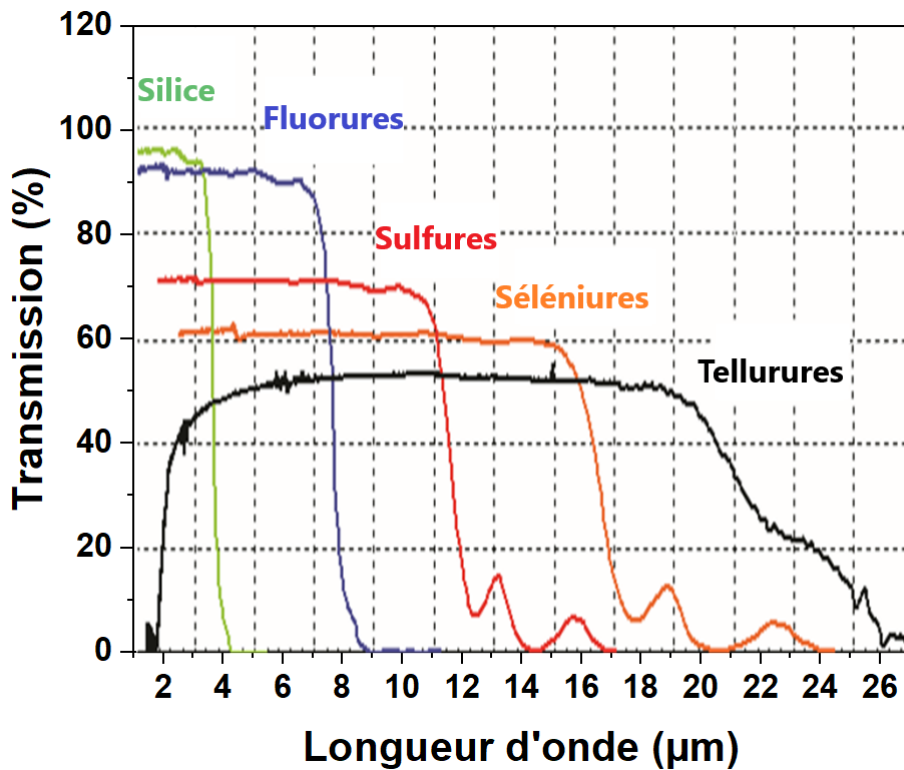


FIGURE 2.3 – Domaines de transmission de différentes familles de verre [1].

Diffusion et pertes par réflexion

La diffusion est un phénomène qui intervient lorsque la lumière incidente rencontre des particules lors de son passage dans un milieu transparent, ici la fluctuation de densité du verre à l'échelle atomique va jouer le rôle de ces particules. Les pertes générées par la diffusion de Rayleigh [2] sont proportionnelles à $1/\lambda^4$, et donc plus la longueur d'onde sera petite et plus la diffusion sera importante. C'est un phénomène observé notamment avec le ciel puisque l'atmosphère terrestre diffuse dans l'air environ 8 fois plus le bleu que le rouge en raison de sa longueur d'onde plus petite, expliquant ainsi la couleur de celui-ci. La diffusion de Mie [3] peut aussi avoir lieu à cause de défauts présents au sein de l'échantillon tel que des cristallites, des bulles ou autres impactant sur la transmission du matériau [4]. Les pertes par réflexion ont lieu aux interfaces air/verre que la lumière rencontre, ce facteur de réflexion pour une lumière incidente normale par rapport à une interface plane air/verre est donné par la relation :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.7)$$

Si l'on considère que la transmission à travers un échantillon possédant deux surfaces planes par une lumière incidente normale va rencontrer deux interfaces, air/verre puis verre/air, alors l'intensité transmise I_t sera égale à :

$$I_t = \frac{(1 - R)}{(1 + R)} \quad (2.8)$$

Ces relations mettent ainsi en évidence la variation du maximum d'intensité transmise, et donc plus l'indice de réfraction sera élevé et plus notre intensité transmise sera faible.

Autres absorptions

L'absorption inter-bandes, l'absorption multi-phonon, la diffusion de Rayleigh [5] et les pertes par réflexion ne sont pas les seules causes possibles de l'absorption de notre matériau. En effet, lors de la synthèse du verre, de l'eau, de l'oxygène ou du carbone peuvent s'introduire et générer la présence de liaisons Se-H, Ge-H, S-H, O-H, Ge-O, H_2O , CO_2 . . . [6]. Ces impuretés vont générer des pertes optiques par diffusion ou cristallisation non contrôlée dans le verre ainsi que d'importantes absorptions qui viendront réduire notre fenêtre de transmission. Afin d'éviter ces impuretés, une purification des éléments de départ est recommandée.

2.1.2 La synthèse des verres

Parmi les différentes méthodes de synthèse de ces verres de chalcogénures, celle qui est utilisée ici sera la méthode par fusion-trempe en tube scellé permettant la réalisation de verres de qualités optiques optimales [4].

Le procédé pour la synthèse du $62,5GeS_2-12,5Sb_2S_3-25CsCl$ consiste à peser sous atmosphère contrôlée en boîte à gants le germanium, le soufre et le chlorure de césium tandis que le gallium

est pesé à l'air libre. Le soufre est au préalable purifié par une étape de distillation dynamique afin de réduire les impuretés présentes (traces d'humidité ou autres). Les éléments de départ de hautes puretés (99,999%) sont ensuite insérés dans un tube de silice, qui a été rincé au préalable par de l'acide fluoridrique afin d'éliminer toute trace de silice. Le tube contenant les éléments de départ est ensuite mis sous vide pendant au moins 3h afin d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar. Un piège azoté est placé entre la pompe et le tube de silice afin de capter les espèces volatiles qui pourraient s'échapper de nos éléments comme le décrit la figure 4.1.

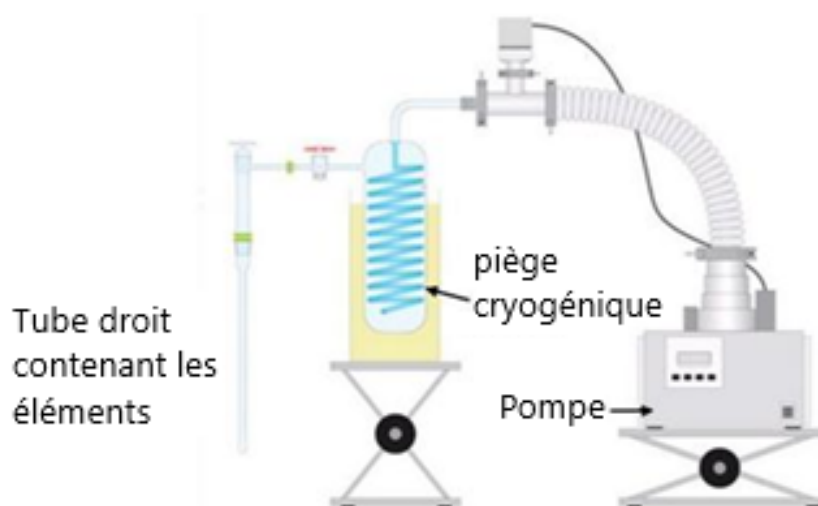


FIGURE 2.4 – Schéma du montage de synthèse en tube scellé.

Le tube contenant les éléments est ensuite scellé puis placé dans un four tubulaire basculant comme on peut le voir sur la figure 2.5.

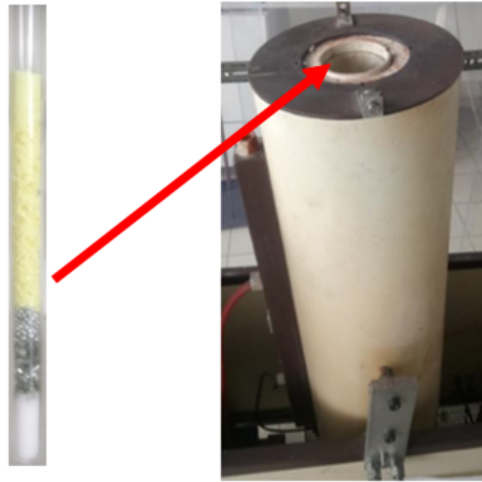


FIGURE 2.5 – Insertion du tube de silice scellé contenant les éléments de départ dans le four tubulaire basculant.

Le programme de chauffe est composé de deux étapes : Premièrement on effectue une montée à 600°C pour faire réagir le soufre avec les autres éléments du verre et éviter les risques d'explosion liés aux fortes tensions de vapeur du soufre à haute température comme le montre la figure 2.6.

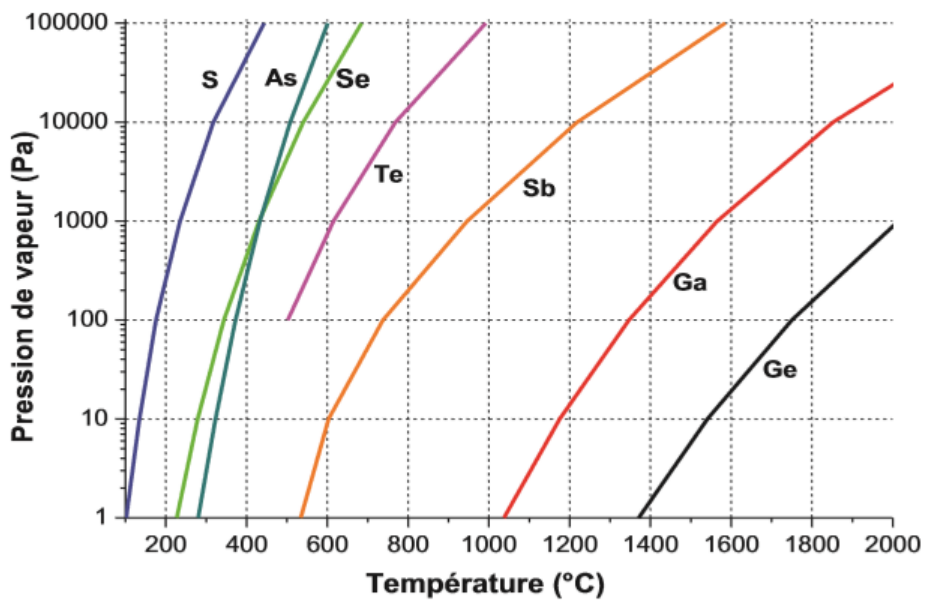


FIGURE 2.6 – Pression de vapeurs de quelques éléments [7].

Puis une seconde étape avec un isotherme à haute température aux environs de 850°C va permettre l'homogénéisation du système à l'état fondu. Le tube est ensuite sorti rapidement du four à haute température et trempé à l'eau pendant quelques secondes le temps que le

décollement du verre avec le tube de silice soit complet. Le tube est ensuite placé dans un four et recuit à 250°C correspondant ici à une température de $T_g-30^{\circ}\text{C}$ (température de transition vitreuse, voir chapitre 1) afin de relaxer les contraintes mécaniques générées par la trempe à l'eau. Une fois le tube revenu à température ambiante, on récupère le barreau de verre que l'on va venir découper avec une scie à fil, puis polir afin d'obtenir des disques d'environ 2 mm pour réaliser nos différentes cristallisations, comme on peut le voir sur la figure 2.7.



FIGURE 2.7 – Disques de 2 mm cristallisés pendant différents temps à 290°C .

2.1.3 Le verre de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$

La synthèse des verres de chalco-halogénures vise à coupler leurs avantages tout en compensant leurs défauts. D'un côté les verres d'halogénures ont pour principal défaut d'être très hygroscopiques et vont très vite se dégrader aussi bien sur le plan optique que mécanique dès lors qu'ils seront exposés à l'air. Alors que, de l'autre côté, les verres de chalcogénures possèdent une bonne durabilité chimique. Le mélange de ces deux verres permet d'obtenir un verre possédant une durabilité chimique qui sera donc intermédiaire. Les verres d'halogénures ayant une transmission plus étendue dans le visible et les verres de chalcogénures dans l'infrarouge, le couplage de ces deux verres permet d'obtenir un verre transmettant du visible à l'infrarouge pour la réalisation d'optique multi-spectrales [8][9].

La composition qui a été choisie pour cette étude est le $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$. Ce matériau représente un réel intérêt dans le développement de nouvelles lentilles infrarouge, son procédé d'élaboration a été très étudié afin d'obtenir un verre possédant de bonnes propriétés optiques et une bonne stabilité chimique. Le développement de vitrocéramiques à partir de ce verre a permis d'augmenter sa ténacité tout en limitant sa perte de transmission. Le GeS_2 étant quadruplement coordonné, il permet d'augmenter la température de transition vitreuse et de présenter de meilleurs propriétés mécaniques que la plupart des verres à base de sulfure [10]. L'ajout de Sb_2S_3 permet d'avoir un bon liquide formateur de verre [11], et enfin l'ajout de CsCl permet d'étendre la fenêtre de transmission et de produire un verre de chalco-halogénure avec une cristallisation contrôlée [12].

La caractérisation de l'échelle macro à l'échelle nano permettra dans cette étude de mieux définir l'évolution de la microstructure de ce verre. De plus, les applications envisagées pour ce matériau s'effectuant à des températures inférieures à sa température de transition vitreuse, il est aussi important d'en étudier le vieillissement physique.

Les propriétés optiques en fonction du temps de cristallisation ont été étudiées et déterminées. Une perte de transmission importante au-delà des 100 heures a pu être observée comme le montre le spectre de transmission en figure 2.8 [12].

L'évolution des propriétés mécaniques a aussi été étudiée et a permis de montrer une évolution de la ténacité et de la charge critique pour l'initiation de fissures pour des temps de cristallisation au-dessus de 40h comme le montre la figure 2.9 [13].

Nous allons nous concentrer sur le vieillissement physique et l'évolution de la microstructure (cristallisation et relation propriétés/microstructure) du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$. Les échantillons cristallisés pendant 1h, 5h, 15h, 24h, 48h, 72h et 96h permettent d'étudier des vitrocéramiques ayant conservées une bonne transmission optique dans l'infrarouge tout en ayant amélioré certaines de ses propriétés vue précédemment.

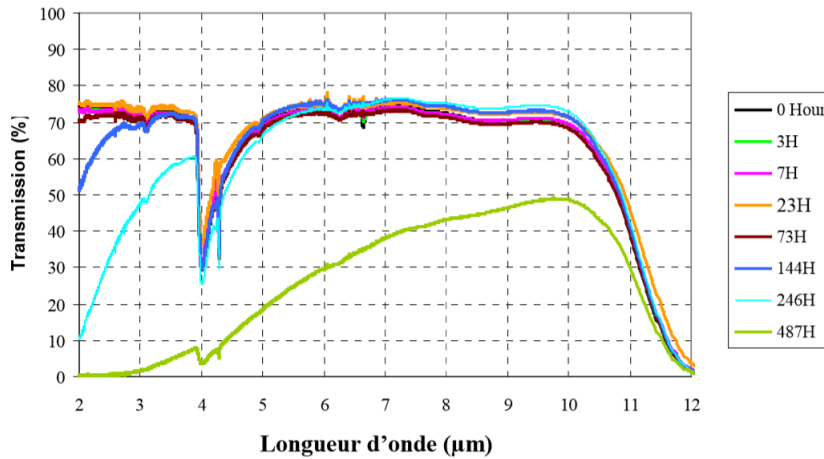


FIGURE 2.8 – Spectre de transmission du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ [12]

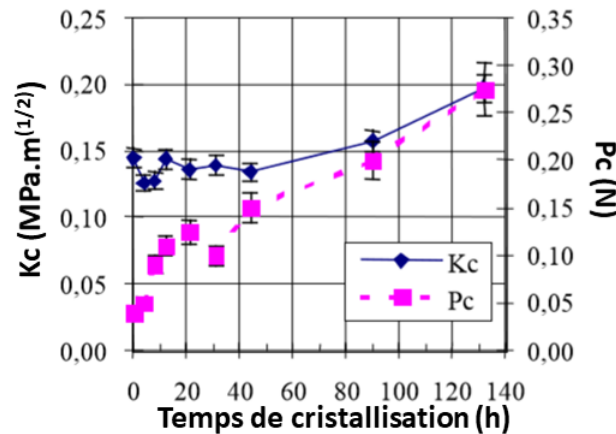


FIGURE 2.9 – Ténacité (K_c) et charge critique pour l'initiation de fissures (P_c) de vitrocéramiques $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ pour différents temps [13].

2.1.4 Le sélénium

Pour l'étude du vieillissement physique, des échantillons de sélénium ont été étudiés. En effet, le sélénium est connu pour être un matériau modèle pour l'analyse du vieillissement physique de part sa structure relativement simple : Sa structure la plus stable consiste en un assemblage en spirale de macromolécules de Se par des liaisons covalentes (voir figure 2.10). De plus il est intéressant de caractériser le vieillissement physique du sélénium puisque ce matériau possède des propriétés et applications intéressantes. Le sélénium est un semiconducteur thermosensible et photosensible permettant des applications photo-voltaïque, de stockage de données, de mémoire à changement de phase ou bien encore en tant que détecteur de rayons X. En verrerie, le sélénium est aussi utilisé en tant que colorant grâce à ses pigments rouges utilisés dans les céramiques pour leur stabilité thermique, ou dans les plastiques et les feux rouges de signalisation.



FIGURE 2.10 – Assemblage en spirale de macromolécules de Se par des liaisons covalentes.

2.2 Analyses thermiques

2.2.1 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle est une méthode permettant d'étudier les événements tels que la cristallisation, la fusion ou l'oxydation mais aussi le suivi de phénomène comme le vieillissement physique d'un matériau. Le principe étant de mesurer la différence de quantité de chaleur nécessaire à l'élévation de température entre un échantillon et une référence, cette différence provenant des événements exothermiques qui vont dégager de la chaleur ou des événements endothermiques qui vont en absorber. On obtient ainsi une mesure de cette différence de quantité de chaleur en fonction du temps ou de la température. Dans ce travail nous avons utilisé une DSC Q100 à flux de chaleur de chez TA instruments pour l'étude du sélénium et de la composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$. Un schéma de principe représenté en figure 2.11. Une DSC à flux de chaleur STA 449 F3 de chez Netzsch équipé d'un four pouvant atteindre les $1650^\circ C$ a également été utilisée pour la réalisation d'isotherme à $350^\circ C$.

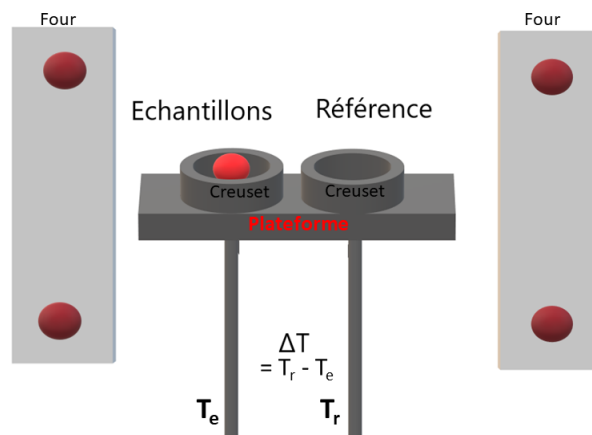


FIGURE 2.11 – Schéma de principe d'une DSC à flux de chaleur. ΔT : l'écart de température entre la partie échantillon et la partie référence. T_e : température échantillon, T_r : température référence.

Dans une DSC à flux de chaleur l'échantillon est placé dans un creuset et un creuset vide sert de référence, le tout se trouve dans un four balayé sous azote afin d'assurer l'étanchéité thermique. Les températures sont mesurées à l'aide de deux thermocouples situés en dessous de chaque creuset. En DSC, la loi de chauffe appliquée à la cellule est linéaire et suit la relation ci-dessous :

$$T = T_0 + \beta t, \quad (2.9)$$

avec T la température à l'instant t , T_0 la température initiale et β la vitesse de chauffe. Le résultat du flux de chaleur dQ/dt est ensuite calculé à l'aide de la relation :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dT}{dt} = \frac{dQ_e}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} \quad (2.10)$$

Avec C la capacité thermique de l'échantillon, dQ_e/dt le flux de chaleur de l'échantillon et dQ_r/dt le flux de chaleur de la référence.

En effet avec la DSC à flux de chaleur, la température initiale du four (T_f), de l'échantillon (T_e) et de la référence (T_r) sont les mêmes initialement. Lors de la montée en température, les événements exothermiques ou endothermiques vont générer une différence de température entre T_e et T_r . Ceci se traduit par une différence entre dQ_e/dt et dQ_r/dt égale à :

$$\frac{dQ_e}{dt} = \frac{T_f - T_e}{R_e} \quad (2.11)$$

$$\frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_f - T_r}{R_r} \quad (2.12)$$

avec R_e et R_r , les résistances thermiques de l'échantillon et de la référence respectivement. Puisque ici $R_e = R_r = R$, la formule du flux de chaleur peut être simplifiée par un équivalent thermique de la loi d'Ohms :

$$\Phi = \Phi_e - \Phi_r = \frac{\Delta T}{R} \quad (2.13)$$

avec

$$\Delta T = T_r - T_e. \quad (2.14)$$

Avec la DSC Q100 de chez TA instrument, le principe de mesure est basé sur la technologie $T_0^{\text{®}}$ qui utilise une équation plus complexe [14]. En effet, elle prend en compte la résistance thermique R_{ECP} , R_{RCP} et la capacité thermique C_{ECP} , C_{RCP} des plateformes de l'échantillon et de la référence. L'appareil mesure les températures T_e et T_r en fonction d'une température fixe T_0 , l'équation s'exprime donc sous la forme :

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R} + (T_0 - T_e) \left(\frac{1}{R_{ECP}} - \frac{1}{R_{RCP}} + (C_{RCP} - C_{ECP}) \frac{dT_e}{dt} - C \frac{d\Delta T}{dt} \right) \quad (2.15)$$

Cette technologie $T_0^{\text{®}}$ nécessite donc un calibrage particulier, pour cela une première chauffe avec le four vide permet de déterminer la ligne de base. Puis une seconde chauffe, avec des disques de saphirs placés directement sur la plateforme échantillon et référence permet de calibrer la résistance et la capacité thermique R_{RCP} , R_{ECP} , C_{RCP} , C_{ECP} des plateformes (CP :

cell platform). Le calibrage en flux de chaleur et en température s'effectue ensuite grâce à l'utilisation de l'indium en tant que calibrant dont on connaît la température de fusion ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$) et son enthalpie de fusion ($\Delta H_f = 28,6 \text{ J/g}$). Ce calibrage en température et flux de chaleur doit être effectué dès que l'on change un paramètre d'étude. Afin d'avoir un signal de bonne qualité et un bon rapport signal/bruit, les échantillons ont une masse comprise entre 2 et 5 mg et les creusets sont pesés à vide pour que leurs masses soient proches ($\pm 0,05\text{mg}$) et ainsi avoir un rapport signal/bruit correct.

Pour la DSC STA 449 F3, le calibrage s'effectue avec des creusets vides pour établir la ligne de base, puis le calibrage en température et en flux de chaleur s'effectue avec cinq calibrants que l'on choisit en fonction de la gamme de températures de notre étude. Ici nous avons utilisé l'indium, l'étain ($T_m : 231,9^\circ\text{C} \Delta H_f : 60,5 \text{ J/g}$), le bismuth ($T_m : 271,4^\circ\text{C} \Delta H_f : 53,1 \text{ J/g}$), l'acide benzoïque ($T_m : 122,4^\circ\text{C} \Delta H_f : 147,4 \text{ J/g}$), et le chlorure de césium ($T_m : 646^\circ\text{C} \Delta H_f : 98,3 \text{ J/g}$).

2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à modulation de température (MT-DSC)

Avec cette technique et contrairement à la DSC standard, une variation sinusoïdale est ajoutée à la rampe de chauffe linéaire, méthode développée par Reading et al. [15]. L'évolution de la température en fonction du temps se met alors sous la forme :

$$T = T_0 + \beta t + A \sin \omega t, \quad (2.16)$$

avec A l'amplitude de modulation, ω la fréquence angulaire de modulation, la période étant définie par $\frac{2\pi}{\omega}$, et β la vitesse de chauffe.

En considérant la vitesse de chauffe instantanée, le flux de chaleur modulé peut alors s'écrire :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = C^*(\beta + A\omega \cos \omega t) \quad (2.17)$$

avec C^* le module de la capacité thermique complexe qui est égal à :

$$C^* = \frac{A_F}{A_V} \quad (2.18)$$

avec A_F l'amplitude de modulation du flux de chaleur ($A_F = C^*\omega A$) et A_V l'amplitude de modulation de la vitesse de chauffage ($A_V = \omega A$). Cette chauffe sinusoïdale va permettre de séparer différents événements qui se produisent dans un même domaine de température et que l'on ne pourrait pas distinguer en DSC standard.

Les deux parties que l'on va pouvoir séparer en MT-DSC sont constituées d'une part de la composante de la capacité thermique et de la vitesse de chauffe $C^*\beta$. Il s'agit alors de la réponse thermodynamique, et correspond au "signal reversing" du flux de chaleur Φ_R :

$$\Phi_R = C^* \beta = \frac{A_F}{A_V} \beta. \quad (2.19)$$

D'autre part, la composante qui est fonction du temps et de la température va être la réponse cinétique de notre matériau et correspond au signal "non-reversing" du flux de chaleur Φ_{NR} :

$$\Phi_{NR} = \frac{dQ}{dt} - C^* \beta = \frac{dQ}{dt} - \Phi_R \quad (2.20)$$

Les expériences en MT-DSC ont été réalisées avec la Q100 de chez TA Instruments. Une étape de calibrage supplémentaire est nécessaire pour la mesure de C_p . Cette étape consiste à calibrer la capacité thermique en utilisant un disque de saphir en tant que standard, puisque celui-ci n'observe aucune transition thermique sur la gamme de températures étudiée, et que ses valeurs de capacités thermiques en fonction de la température sont précisément connues. Ce calibrage est à effectuer pour chaque modification du protocole expérimental. Le coefficient $K_{CP}(T)$ peut ainsi être déterminé pour corriger la capacité thermique de nos mesures par cette relation :

$$K_{CP}(T) = \frac{C_{P-saphir,theorique}(T)}{C_{P-saphir,experimental}(T)} \quad (2.21)$$

Plusieurs modes de modulation en températures sont possibles en MT-DSC [16]. Ces différents modes sont représentés en figure 2.12. Le mode heat-only est conseillé pour l'étude d'événements thermiques tels que la cristallisation ou la fusion ; le mode heat-iso est utilisé pour l'étude de la fusion, et le mode heat-cool est conseillé pour l'étude de la transition vitreuse et de la mobilité moléculaire associée.

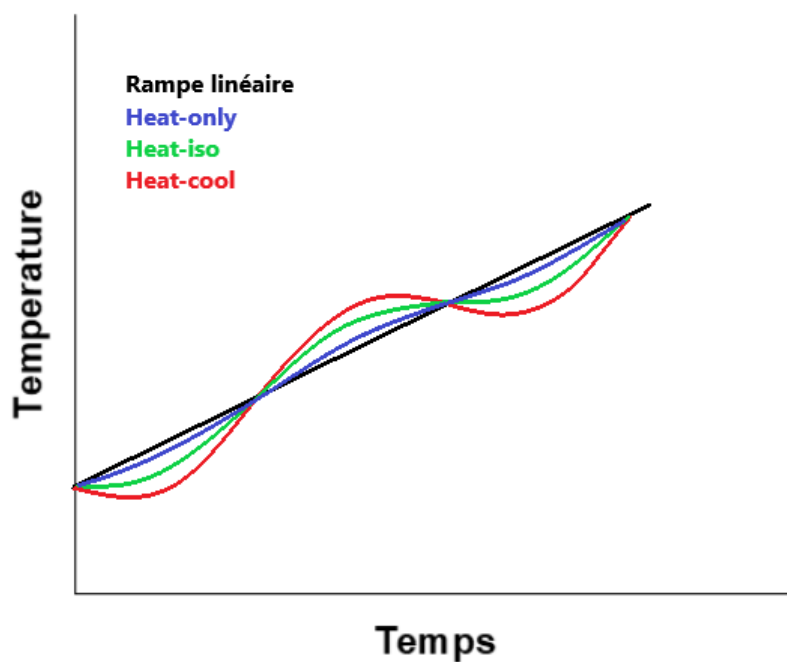


FIGURE 2.12 – Illustration des différents modes utilisables en MT-DSC avec le mode Heat-only, le mode Heat-iso et le mode Heat-cool.

En raison de la cristallisation rapide de notre échantillon $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ le mode heat-only sera utilisé pour nos études avec une vitesse de chauffe de 5 K/min, une période de 60s et une amplitude de 0,792 K.

2.2.3 Analyse calorimétrique ultra rapide

La calorimétrie ultra rapide ou « fast scanning calorimetry : FSC » en anglais est un calorimètre qui a été développé par Schick et Mathot permettant d'atteindre des vitesses de chauffe et de refroidissement très élevées et ainsi retarder certaines réactions thermiques, et chimiques ou au contraire, de pouvoir en observer d'autres. L'appareil utilisé ici est le modèle Flash DSC 1 développé par Mettler Toledo, basé sur le principe d'une DSC à compensation de puissance, c'est-à-dire que la mesure se fait sur la différence de quantité de chaleur à fournir pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. L'appareil utilise des capteurs MultiSTAR UFS 1 (voir figure 2.13) basés sur la technologie « MEMS » pour micro-electro-mechanical-systems qui contient les deux fours. La chauffe est réalisée à l'aide de quatre résistances situées au niveau de chaque four (deux pour appliquer le programme en température, et deux pour compenser les différences de température) et le flux de chaleur est mesuré à l'aide de huit thermocouples situés autour de chaque zone de mesure, cette zone étant composée de SiO_2 recouvert d'une fine couche d'aluminium permettant d'homogénéiser la température sur cette surface.

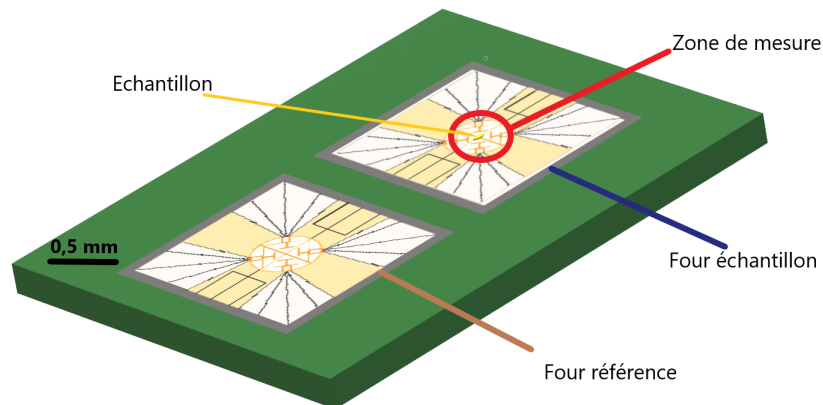


FIGURE 2.13 – Représentation d'un capteur MEMS utilisé pour la FSC.

Le système est équipé d'un capteur possédant une résolution en temps inférieur à 1 ms, permettant de suivre des consignes de chauffe très rapide. Un système de refroidissement permettant de descendre jusqu'à $-90^{\circ}C$ permet d'atteindre de très grandes vitesses de refroidissement. L'enceinte est balayée par un gaz d'azote à 20mL/min afin d'éviter la condensation de l'eau et ainsi faciliter le suivi de la consigne.

Le calibrage consiste à réaliser un conditionnement et une correction du capteur avant toute mesure. L'étape de conditionnement permet de vérifier la résistance du capteur en le chauffant jusque $450^{\circ}C$. La correction permet de corriger le signal du thermocouple pour être en accord avec la température du capteur en comparant le signal des thermocouples avec la résistance en températures des résistances chauffantes.

Préparation de l'échantillon :

Pour remplir les conditions d'utilisation de la FSC, l'échantillon doit répondre à certaines normes. En effet, afin d'avoir une bonne mesure, il est nécessaire d'avoir un échantillon suffisamment petit (de l'ordre de 100 ng) et suffisamment fin pour éviter d'avoir un gradient thermique important à travers celui-ci ; il faut donc une épaisseur inférieure à $10\mu m$. L'échantillon doit avoir un bon contact thermique avec le calorimètre, pour cela de l'huile de silicone sera déposée sur la membrane de silice avant d'y déposer l'échantillon afin d'améliorer ce contact thermique. Nos échantillons ont ainsi été préparés en broyant un morceau de verre dans un mortier et en sélectionnant au microscope les plus petits morceaux. Leurs masses ont été estimées à partir de la différence entre le produit de la capacité thermique spécifique du flux de chaleur mesuré en FSC et le ΔCp mesuré en DSC standard [17].

Gradient thermique :

L'estimation du gradient thermique (affectant les mesures de températures à la chauffe) est réalisée en additionnant le retard thermique dynamique et le retard thermique statique [17]. Ce premier étant mesuré par la différence entre la température de transition vitreuse à la chauffe et au refroidissement divisée par deux. On obtient une valeur pour le retard thermique dynamique.

Le second est mesuré par la différence entre les onsets de fusion de l'indium divisée par trois, entre celui posé sur l'échantillon et celui posé sur le capteur référence. Le flux de chaleur présentant ces deux onsets est représenté en figure 2.14 comme exemple lors de l'étude d'un échantillon de sélénium. On obtient ainsi une valeur pour le retard thermique statique. .

Pour obtenir les valeurs "réels" des températures à la chauffe il faut soustraire le retard thermique dynamique et le retard thermique statique aux températures obtenus. En corrigeant la température de transition vitreuse à la chauffe mesurée par ce retard thermique ΔT (dynamique ΔT_d + statique ΔT_s) en FSC, on peut retrouver le même résultat que par DSC (à l'incertitude près de $2^\circ C$).

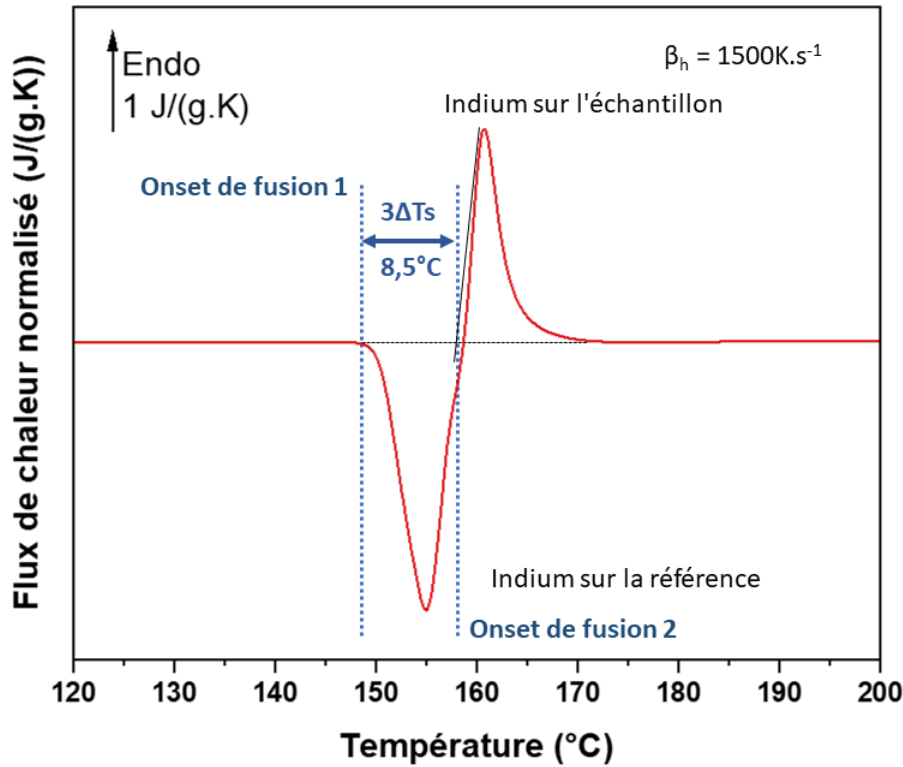


FIGURE 2.14 – Flux de chaleur normalisé avec un morceau d'indium déposé sur l'échantillon de sélénium et sur la partie référence du capteur. ΔT_s : le retard thermique statique. β_h : la vitesse de chauffe.

2.3 Sonde atomique tomographique assistée par laser

Le mot tomographie provient du latin « tomo » signifiant coupe, et « graphie » signifiant graphique, pour signifier un "graphique d'empilement de coupes" permettant une représentation en 3 dimensions de l'échantillon. La sonde atomique est utilisée pour obtenir ces coupes d'où le terme de sonde atomique tomographique.

2.3.1 L'évaporation par effet de champs

Le principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique assistée par laser consiste à venir placer un échantillon, sous la forme d'une pointe nanométrique et refroidie entre 20 et 100K, dans une chambre sous ultravide (10^{-10} mbar) [18][19][20]. Puis l'application d'un haut potentiel continu de l'ordre de quelques kV va générer un haut champ à l'extrémité de notre pointe qui sera donné par la relation :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.22)$$

avec E le champ électrique en V/nm, V le potentiel appliqué en V, R le rayon de courbure de la pointe en nm (environ 50) et β la constante de l'instrument dépendant de la forme de la pointe et de son environnement. Ce champ sera inférieur mais proche du champ d'évaporation

de nos atomes et va nécessiter une impulsion laser femto-seconde pour déclencher l'évaporation et l'ionisation de ces atomes par activation thermique depuis la surface du matériau, et ainsi générer le phénomène « d'évaporation par effet de champ » comme on peut le voir sur la figure 2.15.

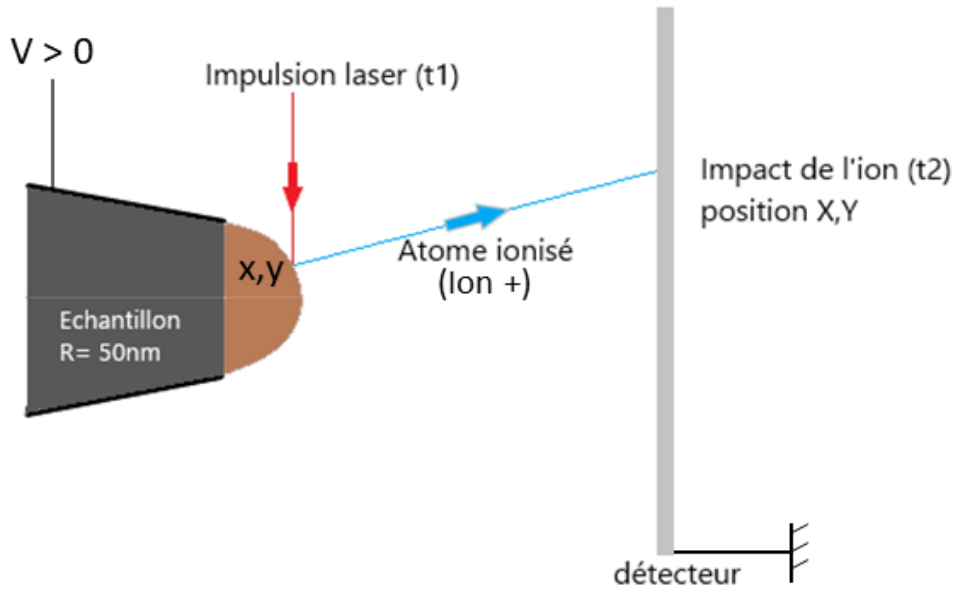


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

Ces ions une fois évaporés sont récupérés sur un détecteur sensible en temps et en position, permettant de recueillir les données concernant le temps de vol de notre ion et sa position en X et en Y, avec une précision de l'ordre du millimètre [21]. Ce détecteur fonctionne grâce à un jeu de deux lignes de retards croisés positionnées derrière une paire de galettes de micro-canaux qui transforment l'impact de l'ion en une gerbe d'électrons qui génère une impulsion se propageant dans les directions X et Y. La différence de temps que mettra cette impulsion pour atteindre les extrémités gauche et droite de notre détecteur nous donnerons les positions en X, et entre le haut et le bas sa position en Y, déterminées par les formules :

$$X = \frac{l_x \Delta t}{2\tau_x} \quad (2.23)$$

$$Y = \frac{l_y \Delta t}{2\tau_y} \quad (2.24)$$

avec X et Y la position de notre atome sur le détecteur, l_x et l_y la longueur des lignes, Δt la différence de temps de propagation de l'impulsion, et τ_x et τ_y les temps de propagation entre les deux extrémités. On connaît l'instant t_1 où l'impulsion laser a déclenché l'évaporation de notre atome et l'instant t_2 où celui-ci est détecté, ainsi on peut calculer son temps de vol et par spectrométrie de masse à temps de vol déterminer la nature chimique de chaque ion. Plus

de détails sur la spectroscopie de masse à temps de vol seront donnés dans le paragraphe 2.3.2. Afin de générer ce phénomène d'évaporation par effet de champ, d'après les différents modèles classiques (Müller-Schottky [18] et Gomer [22]) notre atome doit franchir une barrière d'énergie Q_0 pour s'ioniser. Cette barrière d'énergie comme on peut le voir sur la figure 2.16 dépend de l'énergie de sublimation Λ et de première ionisation I_0 de notre atome, cette énergie nécessaire est réduite de par le fait que l'atome lors de sa ionisation positive va donner un électron à la pointe Φ et peut ainsi s'écrire :

$$Q_0 = \Lambda + I_0 - \Phi \quad (2.25)$$

En fonction du champ électrique appliqué à notre pointe, la barrière d'énergie sera réduite, comme le montre la figure 2.17 . Pour un champ appliqué E proche du champ d'évaporation E_s qui représente la valeur du champ pour laquelle $Q=0$ (barrière énergétique totalement réduite), le matériau présentera un phénomène d'évaporation continue (même à une température nulle). Pour des valeurs de E proche d' E_s on peut exprimer Q_n comme étant une fonction linéaire de ce champ :

$$Q_n = Q_0 \left(1 - \frac{E}{E_s}\right) \quad (2.26)$$

Le passage de cette barrière énergétique une fois abaissée par le champ électrique se fait par activation thermique dans la majorité des cas, ou par effet tunnel ionique à très basse température ($< 30\text{K}$). Le taux d'évaporation K_e (fréquence d'évaporation pour un atome par unité de temps) peut ainsi s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$K_e \approx \nu * \exp\left(-\frac{Q_n}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

avec ν la fréquence de vibration des atomes à la surface de la pointe, k_B la constante de Boltzmann et T la température de l'échantillon en Kelvin.

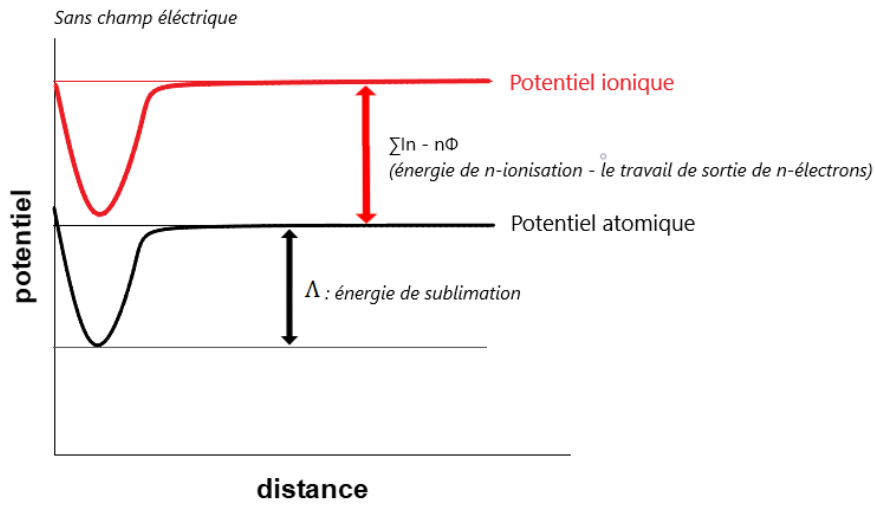


FIGURE 2.16 – Représentation du potentiel atomique et ionique en fonction de la distance à la surface sans champ électrique.

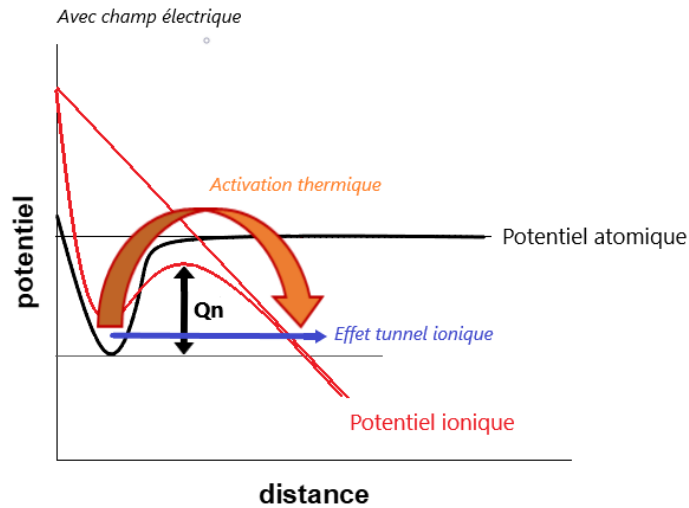


FIGURE 2.17 – Représentation du potentiel atomique et ionique en fonction de la distance à la surface avec le champ électrique qui abaisse cette barrière énergétique ionique. Qn : barrière d'énergie.

2.3.2 La spectrométrie de masse à temps de vol

Comme vu précédemment, connaître le temps de vol de l'ion déterminé par la différence de temps entre l'arrivée de l'impulsion laser et l'impact de l'ion sur le détecteur, permet de remonter à la nature chimique de celui-ci, c'est le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol. En fonction de la masse atomique le temps de vol va différer. Par exemple, un ion léger sera plus rapide qu'un ion lourd et arrivera en premier sur le détecteur. Les ions évaporés acquièrent une énergie potentielle E_p de plusieurs keV lors de leur ionisation qui est égale à :

$$E_p = neV \quad (2.28)$$

avec n l'état de charge, e la charge élémentaire et V le potentiel à la pointe. L'énergie potentielle est ensuite convertie en énergie cinétique qui s'exprime sous la forme :

$$E_c = 0.5Mv^2 \quad (2.29)$$

Ainsi avec $E_c = E_p$ et puisque la vitesse v est le rapport entre la distance parcourue et le temps nécessaire, le rapport masse/charge (M/n) peut s'exprimer sous la forme :

$$\frac{M}{n} = 2eV \left(\frac{t_f^2}{L^2} \right) \quad (2.30)$$

Avec t_f le temps de vol de l'ion et L la distance entre la pointe et le détecteur. On remonte ainsi au spectre de masse qui permet d'identifier les différents ions et ainsi déterminer la composition du matériau étudié.

2.3.3 La contribution du laser

En sonde atomique tomographique assistée par laser, ces impulsions ultracourtes vont venir augmenter temporairement la température de l'échantillon. C'est pour cela qu'utiliser des impulsions femto-secondes est nécessaire afin de limiter cette augmentation de température et permettre le refroidissement rapide entre deux impulsions pour éviter l'évaporation continue. Plusieurs paramètres concernant le laser ont un impact sur les mesures, comme la longueur d'onde[23], la durée des impulsions[24], la taille du faisceau[25], la polarisation du laser [26] ou encore la forme de la pointe [27][28] avec laquelle il va entrer en contact.

2.3.4 Reconstruction du volume

La reconstruction en volume de la pointe passe par l'identification des positions en x et y des atomes qui sont déterminées par les coordonnées en X et Y sur le détecteur. La position en z de l'atome (en profondeur dans le volume) est déterminée par la séquence d'évaporation de celui-ci. Le volume peut alors être reconstruit en 3D atome par atome. La reconstruction

dépend ensuite de deux paramètres principaux : $(m+1)$ et k_f qui sont le facteur de compression et le facteur de forme respectivement. Le modèle utilisé pour reconstruire le volume est basé sur le modèle du point de projection présenté en figure 2.18 [29].

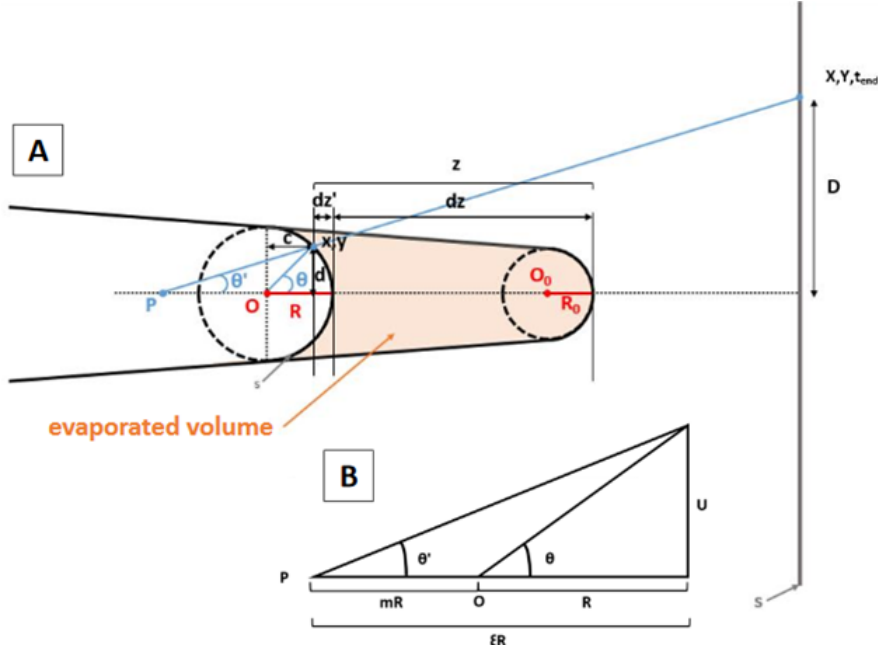


FIGURE 2.18 – Schéma du modèle de point de projection [29].

A cause de l'angle de cône, la trajectoire des ions est comprimée, c'est pour cela que le point de projection P ne coïncide pas avec le centre de l'hémisphère O_0 , qui a un rayon R_0 avant l'évaporation. Après chaque incrément en profondeur de l'évaporation δz , une nouvelle valeur de P, O et R est définie. La distance OP est égale à mR avec m constant. La distance entre le point de projection et la surface de la pointe est $(m+1)R$, avec $(m+1)$ correspondant au facteur de compression. Ce facteur de compression est aussi lié aux angles θ et θ' avec :

$$(m + 1) = \frac{\tan\theta}{\tan\theta'} \approx \frac{\theta}{\theta'} \quad (2.31)$$

La distance la plus courte entre l'axe central et la position de l'atome évaporé à la surface "s" de la pointe est "d", et la distance projetée sur le détecteur de surface "S" est "D".

Cet agrandissement "M" est ainsi donné par l'équation suivante :

$$M = \frac{X}{x} = \frac{Y}{y} = \frac{D}{d} = \sqrt{\frac{S}{s}} \quad (2.32)$$

cet agrandissement est aussi lié à la distance entre la pointe et le détecteur "L" par la relation :

$$M = \frac{L}{(m + 1)R} \quad (2.33)$$

A partir de ces deux équations, les coordonnées de l'atome à la surface de la pointe (x, y) peuvent être retrouvée à partir des points X, Y sur le détecteur :

$$x = \frac{(m+1)R}{L}X \quad (2.34)$$

et

$$y = \frac{(m+1)R}{L}Y. \quad (2.35)$$

La profondeur z de l'atome évaporé est donné par :

$$z = dz + dz' \quad (2.36)$$

avec dz et dz' défini sur la figure 2.18.

Dans notre cas ces paramètres n'ont pu être identifiés puisque la détermination de la valeur de $(m+1)$ doit être déduite à partir de la position des pôles cristallins apparaissant dans les volumes de sonde. Et la valeur de k_f à partir de la distance interplan correspondant à la direction cristallographique observée dans le volume. Dans cette étude, des paramètres standards ont donc été utilisés.

De plus puisque nous n'avons aucune image des pointes finales et donc pas connaissances de l'évolution du rayons de celles-ci, le protocole $E\beta$ a été utilisé pour la reconstruction (avec $\beta = 16$, permettant d'obtenir le résultat le plus cohérent lors de la reconstruction). Ainsi en travaillant à champ constant E , et connaissant la valeur de R_0 obtenue grâce au facteur β donné, la relation 2.37 permet de déterminer la variation du rayon R de la pointe au cours de l'analyse (variant avec la tension appliquée V) :

$$E\beta = \frac{V}{R} = 16 \frac{V}{\text{Å}} \quad (2.37)$$

2.3.5 Analyses des cristaux

La méthode utilisé dans cette étude pour identifier les cristaux présents dans les vitrocéramiques est l'Iso Position, un outil du logiciel GPM3D.

Cet outil permet de découper le volume en cubes dont le nombre d'atomes à l'intérieur peut être choisi, ce découpage permet d'obtenir une grille de composition. Chacun de ces cubes présente une composition moyenne qui est mesurée, usuellement la taille de ces cubes est de $1 * 1 * 1nm^3$ (cette taille pouvant influencer la composition moyenne voir figure 2.19a). Cette moyenne de composition est vrai pour les atomes au centre du cube, ceux présents sur les bords ont une composition qui dépend également des cubes voisins. Pour corriger cela, un principe

de délocalisation est utilisé.

Toutes les compositions moyennes (de chaque cube) sont superposées dans une fonction Gaussienne qui permet de définir une pondération W_i permettant d'attribuer une concentration C_i à chaque atome (qui représente la moyenne pondérée des concentrations des cubes adjacents, dépendant de la concentration du cube i et de la distance D_i de l'atome par rapport au centre des cubes voisins, voir figure 2.19b et c).

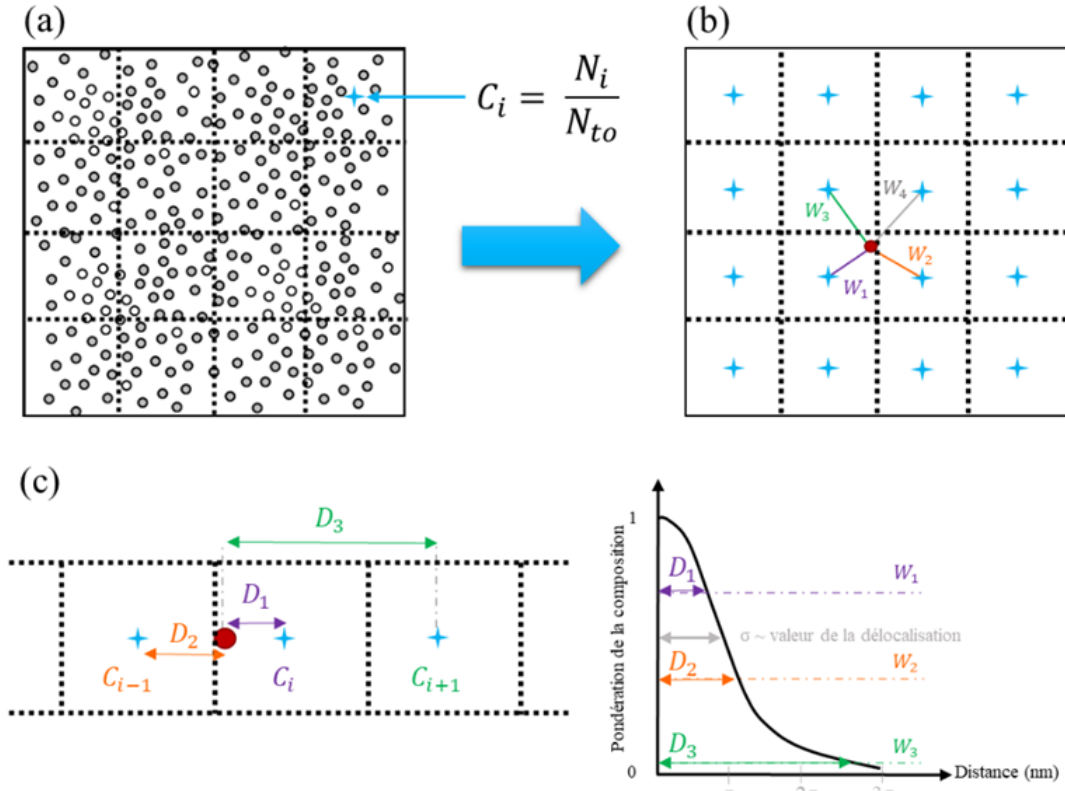


FIGURE 2.19 – (a) Le volume analysé est découpé en grille, (b) pour chaque cube, une moyenne est calculée en fonction des atomes le constituant. (c) Principe de la fonction Gaussienne de délocalisation [30].

Ainsi à chaque atome est attribué une concentration moyenne qui dépend à présent de son environnement local. L'utilisateur doit ensuite définir un seuil de composition C_{min} , comme $X_S > 50\%$ ou $X_{Cs} > 10\%$. Les atomes dont la concentration moyenne est supérieure à ces valeurs seront considérés comme appartenant au cristal.

Pour séparer les différents cristaux, il est nécessaire de définir une distance de séparation D_{max} et un nombre d'atomes de soluté minimum pour que cela soit un cristal N_{min} . Ainsi deux atomes se trouvant à distance inférieure à D_{max} appartiennent au même cristal, si le nombre d'atome composant ce cristal est supérieur à N_{min} , alors le cristal est conservé. N_{min} est définie comme étant la valeur à laquelle aucun cristal n'est détecté dans un volume d'atome réparti aléatoirement.

Les paramètres choisis pour cette étude sont : 15-20% Cs, cube d'analyse de 0,35 nm de côté et 10 atomes par cristal minimum.

Une fois ces cristaux identifiés, leur composition peut être déterminée. Dans cette étude, le profil d'érosion a été utilisé. Cette méthode permet de mesurer la concentration depuis le coeur du cristal vers la matrice avec un pas dr . On obtient alors un profil de concentration. Ces profils permettent d'avoir la composition à coeur du cristal mais aussi de voir l'interface cristal/amorphe.

2.3.6 La préparation des échantillons

La préparation des pointes nanométriques nécessaires aux expériences en sonde atomique sont réalisées par couplage MEB/FIB (Microscopie Électronique à Balayage/ Focused Ion Beam). La méthode du « lift-out » a été utilisée pour cette réalisation, qui se déroule en plusieurs étapes [30]. Pendant la première étape on dépose une couche de protection de platine à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS) sur notre échantillon. Une seconde étape consiste à venir usiner localement deux tranchés à l'aide du faisceau d'ions focalisé pour obtenir un mur d'environ $20\mu\text{m}$ recouvert de notre couche de protection comme on peut le voir sur l'image MEB en figure 2.20.

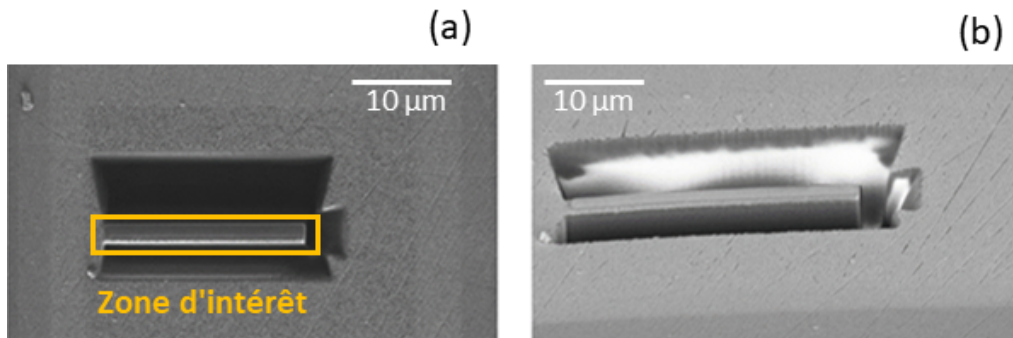


FIGURE 2.20 – Zone d'intérêt protégée par un dépôt de platine et les 3 trapèzes creusés autour.

La troisième étape consiste à venir extraire ce mur à l'aide d'un micromanipulateur et d'une soudure en platine réalisée avec le GIS pour ensuite pouvoir en déposer des morceaux d'environ $2\mu\text{m}$ découpés verticalement par le faisceau d'ions sur nos pré-pointes de tungstène comme le montre la figure 2.21.

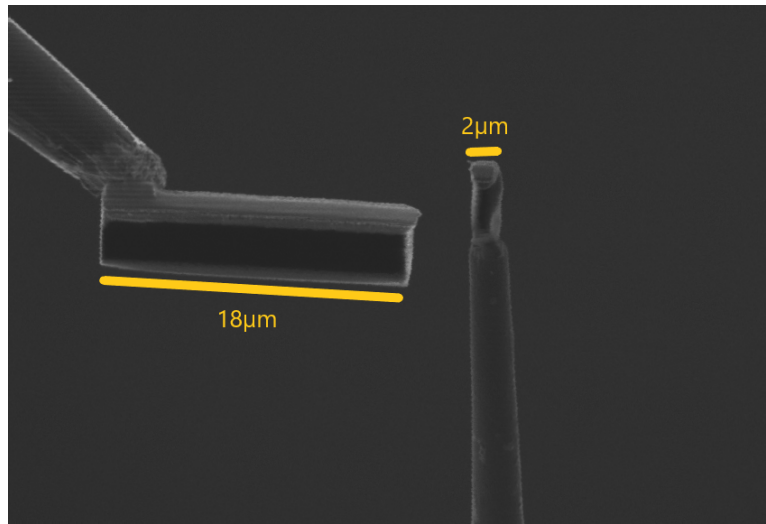


FIGURE 2.21 – Morceau du mur déposé sur la pré-pointe de tungstène.

La dernière étape appelée « annular milling » ou usinage annulaire va permettre de réduire l'angle de cônes et le diamètre de la pointe afin d'obtenir les paramètres nécessaires à la génération d'un haut champ à l'extrémité de celle-ci comme vu précédemment. Pour cela on va venir usiner successivement et de façon annulaire en réduisant le diamètre de notre cercle et notre courant d'usinage au fur et à mesure comme schématisé sur la figure 2.22 .

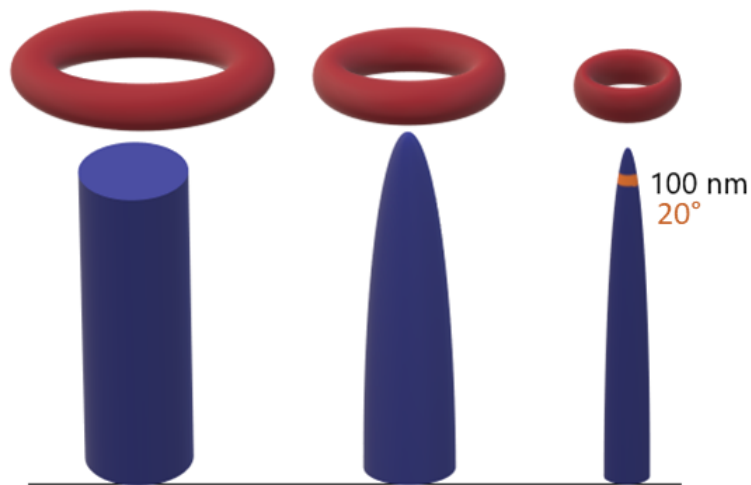


FIGURE 2.22 – Usinage annulaire de la pointe jusqu'à l'obtention d'un diamètre d'environ 100 nm et d'un angle de cônes de 20°.

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est basée sur le principe de la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon ultra-fin. Le MET utilise les électrons comme le microscope optique utilise les photons, en effet les électrons sont associés à une onde que l'on peut traiter afin d'obtenir une image. Ces électrons sont accélérés par un canon à électrons qui contient une source et un champ électrique (champs générés par l'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la source d'électrons). La longueur d'onde de ce faisceau est de l'ordre du picomètre, permettant en théorie d'atteindre une résolution du même ordre, cependant ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un jeu de lentilles magnétiques qui, de par leurs aberrations, limitent la résolution de l'appareil au subnanomètre. Il existe plusieurs techniques d'imagerie en fonction de ce que l'on souhaite observer, les deux principaux modes de fonctionnement sont :

-Le mode image, qui est généré en plaçant le détecteur dans le plan image, on observe ainsi par transmission un contraste de notre échantillon en fonction de son épaisseur, de sa nature chimique ou de sa densité.

-Le mode diffraction, qui est généré en plaçant le détecteur dans le plan focal du faisceau d'électrons. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons rencontre un cristal, celui-ci est diffracté et des lentilles magnétiques permettent d'obtenir une figure de diffraction afin de caractériser les cristaux (organisation, distance inter- réticulaire, orientation...).

Le principe d'imagerie de base en MET est schématisé sur la Figure 2.23.

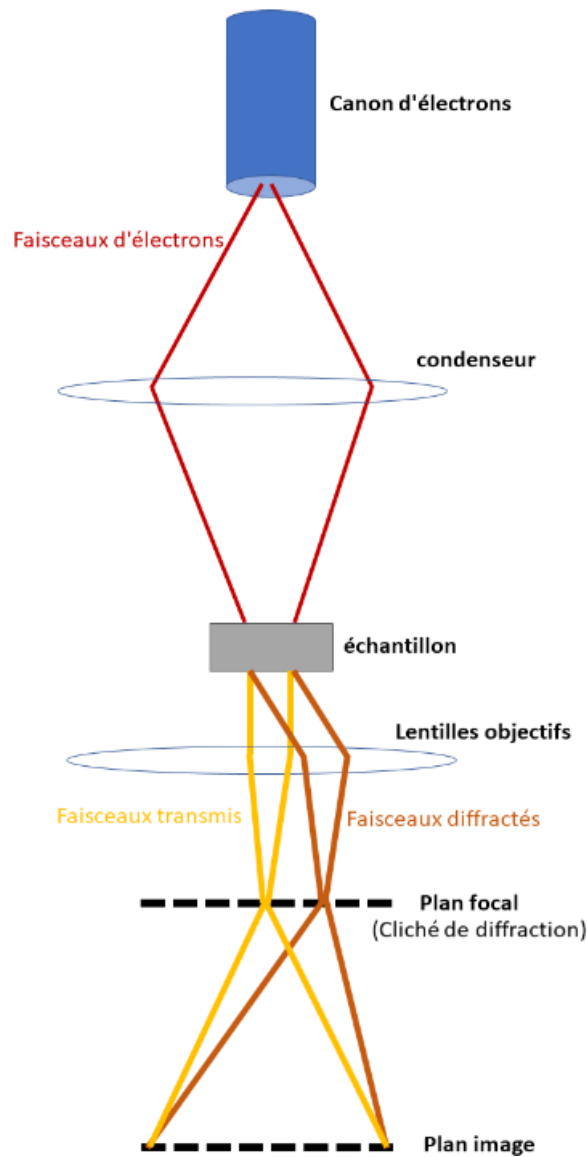


FIGURE 2.23 – Schéma du trajet des électrons en microscopie électronique en transmission dans le cas de faisceaux incidents parallèles. Représentation du plan focal pour l’observation de la diffraction des électrons et du plan image pour l’imagerie MET.

A cela s’ajoutent différents modes d’imagerie possibles :

(1) Le mode champ clair, en sélectionnant uniquement le faisceau transmis directement en ligne droite à travers l’échantillon (en plaçant un diaphragme dans le plan focal). Ainsi les parties de l’échantillon qui diffractent apparaissent sombres sur l’image obtenue.

(2) Le mode champ sombre, pour lequel le diaphragme est placé de sorte à ne sélectionner qu’un faisceau diffracté à un certain angle. Les zones qui diffractent à cet angle apparaissent donc plus claires sur l’image obtenue.

Il est aussi possible d’étudier la chimie du matériau en travaillant en analyse dispersive d’énergie. En effet, les électrons qui vont interagir avec les atomes de l’échantillon vont les ioniser et ces atomes ionisés vont (lors de leurs désexcitations) émettre des rayons X d’énergie caractéristique à la nature chimique de l’atome en question. Nos échantillons, après plusieurs

essais, ont montré une grande sensibilité aux électrons, et qu'ils pouvaient dans certains cas cristalliser sous l'impact du faisceau d'électrons. Le protocole qui a été mis en place fut de réduire la dose d'électrons envoyée sur notre échantillon jusqu'à ce que celui-ci ne réagisse plus. Nos échantillons ont été préparés par broyage d'un morceau de verre dans un mortier contenant de l'acétone, cette matière en suspension est ensuite passée aux ultrasons afin de prélever les plus petites particules et d'en déposer une goutte sur une grille de cuivre MET possédant une membrane carbone de type lacey (afin de récupérer les morceaux tout en laissant passer le solvant).

2.5 La diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline et permet d'obtenir des informations à partir des angles et de l'intensité des rayons diffractés. Il est ainsi possible d'obtenir des informations concernant les structures, les phases, les orientations du cristal, la taille moyenne de ces cristaux, le taux de cristallinité du matériau et autres. Le principe consiste à venir bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X et de récupérer à l'aide d'un détecteur mobile, l'intensité des rayons X selon la direction (2θ) comme le montre la figure 2.24, avec en rouge le faisceau émis puis diffracté. On obtient ainsi un diffractogramme présentant les pics de diffraction en fonction de 2θ .

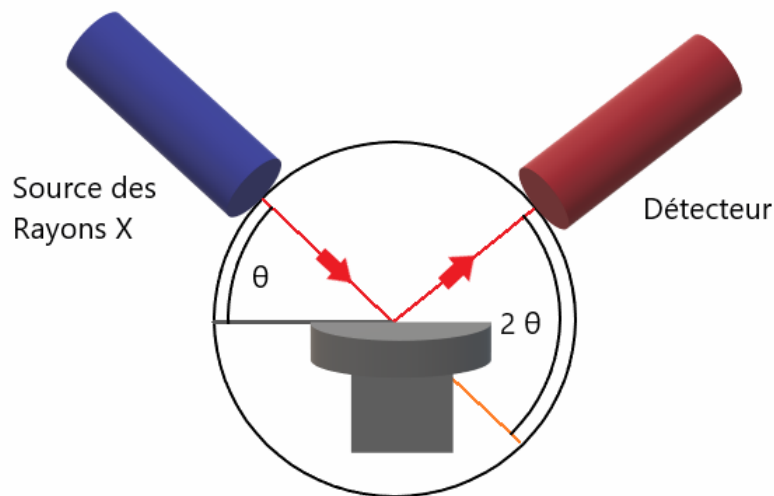


FIGURE 2.24 – Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Ces pics de diffraction peuvent être analysés par la loi de Bragg qui relie les angles auxquels les pics de diffraction sont observés et la distance entre les plans atomiques par la formule [31] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.38)$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographique) et θ l'angle de Bragg équivalent à la moitié de

l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur.

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker équipé d'une cible de cobalt ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$), les expériences ont été réalisées avec un pas de $0,04^\circ$, en mode $\theta - 2\theta$ et un temps de 1 seconde par pas pour obtenir un diffractogramme présentant un rapport signal/bruit correct. Un four a été ajouté à l'appareil pour permettre de réaliser et de suivre en *in situ* la cristallisation du verre à 290°C .

Nos échantillons ont été analysés sous forme de poudre afin de remplir convenablement le porte échantillon et d'obtenir des résultats avec plus de précisions.

Références

- [1] M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, P. Toupin, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and X.-H. Zhang, “Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications : Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications,” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 2, pp. 129–136, June 2011.
- [2] A. T. Young, “Rayleigh scattering,” *Applied Optics*, vol. 20, pp. 533–535, Feb. 1981. Publisher : Optical Society of America.
- [3] W. Hergert and T. Wriedt, *The Mie Theory : Basics and Applications*. Springer, June 2012. Google-Books-ID : wya7BQAAQBAJ.
- [4] J.-L. Adam and X. Zhang, *Chalcogenide Glasses : Preparation, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, Feb. 2014. Google-Books-ID : IuNRaWAAQBAJ.
- [5] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Elsevier, June 2013.
- [6] V. F. Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, May 1996. Google-Books-ID : jOOSKQHEJdwC.
- [7] M. Hubert, G. Delaizir, J. Monnier, C. Godart, H.-L. Ma, X.-H. Zhang, and L. Calvez, “An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range,” *Optics Express*, vol. 19, p. 23513, Nov. 2011.
- [8] G. Dong, H. Tao, X. Xiao, C. Lin, X. Zhao, and S. Gu, “Study of thermal and optical properties of GeS₂–Ga₂S₃–Ag₂S chalcogenide glasses,” *Materials Research Bulletin*, vol. 42, pp. 1804–1810, Oct. 2007.
- [9] X. F. Wang, X. J. Zhao, Z. W. Wang, H. T. Guo, S. X. Gu, J. G. Yu, C. L. Liu, and Q. H. Gong, “Thermal and optical properties of GeS₂-based chalcogenide glasses,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 110, pp. 38–41, June 2004.
- [10] F. Xia, X. Zhang, J. Ren, G. Chen, H. Ma, and J. L. Adam, “Glass Formation and Crystallization Behavior of a Novel GeS₂–Sb₂S₃–PbS Chalcogenide Glass System,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 7, pp. 2154–2157, 2006. _eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2006.01058.x>.
- [11] L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodriguez, and K. Richardson, “Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge–Sb–S,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, pp. 64–70, May 2006.
- [12] Hongli Ma, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang, and L. Jacques, “Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 968–971, May 2007.

- [13] S. Zhu, H. Ma, L. Calvez, X. Zhang, J. Lucas, J.-L. Adam, H. Shang, and T. Rouxel, “Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass–ceramics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 1298–1301, May 2007.
- [14] R. L. Danley, “New heat flux DSC measurement technique,” *Thermochimica Acta*, vol. 395, pp. 201–208, Jan. 2002.
- [15] A. A. Lacey, D. M. Price, and M. Reading, “Theory and Practice of Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry,” in *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry* (M. Reading and D. J. Hourston, eds.), vol. 6, pp. 1–81, Springer Netherlands, 2006.
- [16] M. Reading, B. K. Hahn, and B. S. Crowe, “Method and apparatus for modulated differential analysis,” July 1993.
- [17] J. E. Schawe, “Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades,” *Thermochimica Acta*, vol. 603, pp. 128–134, Mar. 2015.
- [18] E. W. Mueller, “field ion microscopy,” tech. rep., Pennsylvania state univ state college field emission lab, Sept. 1969.
- [19] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography : Analysis at the Atomic Level*. Springer Science & Business Media, Dec. 2012. Google-Books-ID : E0_aBwAAQBAJ.
- [20] T. T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy : Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution*. Cambridge University Press, Sept. 2005. Google-Books-ID : YAA98qRm3UUC.
- [21] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, “Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, p. 013304, Dec. 2004.
- [22] R. Gomer, “Field emission, field ionization, and field desorption,” *Surface Science*, vol. 299–300, pp. 129–152, Jan. 1994.
- [23] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, and B. Deconihout, “Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 125411, Mar. 2010. Publisher : American Physical Society.
- [24] H. Wang, J. Houard, L. Arnoldi, A. Hideur, E. Silaeva, B. Deconihout, and A. Vella, “Effect of the laser pulse width on the field evaporation behavior of metals and oxides,” *Ultramicroscopy*, vol. 160, pp. 18–22, Jan. 2016.
- [25] A. Vella, “On the interaction of an ultra-fast laser with a nanometric tip by laser assisted atom probe tomography : A review,” *Ultramicroscopy*, vol. 132, pp. 5–18, Sept. 2013.
- [26] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, and B. Deconihout, “Conditions to cancel the laser polarization dependence of a subwavelength tip,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 121905, Mar. 2009.

-
- [27] K. W. Hadley, P. J. Donders, and M. J. G. Lee, “Influence of shank profile on laser heating of a field emitter,” *Journal of Applied Physics*, vol. 57, pp. 2617–2625, Apr. 1985.
- [28] L. Arnoldi, A. Vella, J. Houard, and B. Deconihout, “Antenna effect in laser assisted atom probe tomography : How the field emitter aspect ratio can enhance atomic scale imaging,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 153101, Oct. 2012. Publisher : American Institute of Physics.
- [29] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette, “A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data,” *Applied Surface Science*, vol. 87-88, pp. 298–304, Mar. 1995.
- [30] W. Lefebvre, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography : Put Theory Into Practice*. Academic Press, May 2016. Google-Books-ID : YwNaCgAAQBAJ.
- [31] Bragg William Henry and Bragg William Lawrence, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, pp. 428–438, July 1913.

CHAPITRE 3

Étude du vieillissement physique de verres de chalcogénures

Comme mentionné dans le chapitre 1, l'étude du vieillissement physique reste un sujet d'intérêt et est le sujet de ce premier chapitre expérimental. Les questions sur le comportement du verre pour rejoindre (ou non) l'équilibre thermodynamique reste un sujet de débat dans la communauté [1]. Récemment, des études ont montré que en fonction de l'écart entre la température de vieillissement T_a et la température de transition vitreuse T_g , ce chemin vers l'équilibre pouvait se faire en une ou plusieurs étapes [2]. De plus, des études récentes ont permis de montrer grâce à la FSC, qu'une fois l'équilibre atteint, le matériau peut cristalliser lorsqu'il reste maintenu sous sa T_g . [3][4][5].

Un premier cas d'étude sur un verre de chalcogénure modèle, le sélénium, a permis de suivre l'évolution du verre vers son équilibre thermodynamique par DSC et FSC, une partie de ces résultats concernant l'étude du sélénium a été publiée dans "Journal of Non-Crystalline Solids" [6]. L'apport et les avantages de l'utilisation de la FSC dans ce type d'étude est mis en lumière et les résultats des vieillissements à différentes températures pour différents temps sont présentés et discutés. La suite de l'étude du vieillissement physique porte sur l'échantillon $62,5GeS_2-12,5Sb_2S_3-25CsCl$ amorphe par DSC et FSC. Après avoir déterminé les principaux paramètres associés à la transition vitreuse, les limites de l'étude du vieillissement physique dues au comportement du matériau sont mis en évidence. Une expérience de vieillissement en étuve de 5 mois à $250^\circ C$ est également présentée et discutée dans ce chapitre.

3.1 Première étude : Le sélénium

Le sélénium est un matériau modèle pour l'étude du vieillissement physique, et a déjà été utilisé pour l'étude de la relaxation structurale par DSC [7][8]. En effet, il présente une structure simple décrite dans le chapitre 2, ainsi qu'un taux de pureté proche de 100%. Des premiers essais en FSC ont également été réalisés par Pilar et al. [5] et ont permis de mettre en place un protocole expérimental (température de fusion complète du sélénium pour la première chauffe, vitesse de refroidissement/chauffe). Cependant ces premiers essais sur un échantillon préparé par dépôt thermique n'étaient pas concluants, notamment à cause de la sublimation du sélénium lors des expériences. Ces premiers essais montraient aussi un élargissement du pic de relaxation non expliqué pour les vieillissements à vitesse de refroidissement plus lente. Nous possédions au sein du laboratoire des échantillons de sélénium vieux de 40 ans (vieilli dans une pièce climatisée à 17°C), ce qui a attisé notre curiosité et nous a poussé à analyser ce système modèle. Cela devrait également nous permettre d'optimiser nos protocoles expérimentaux en FSC pour ensuite analyser le verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$, puisque ce type de verre n'avait jamais été analysé en terme de vieillissement physique dans la littérature.

Le sélénium analysé dans le cadre de cette étude présente une température de transition vitreuse de 40°C et un ΔC_p de 0,14 J/(g.K) (voir signal rajeuni en figure 3.1), ce qui est en accord avec la littérature [8][9]. Avec une température de transition vitreuse proche de la température ambiante, le vieillissement physique du sélénium est relativement rapide en restant à l'ambiante (comparé aux matériaux avec de plus hautes températures de transition vitreuse, présentant un vieillissement physique à température ambiante indétectable à l'échelle du laboratoire), permettant aujourd'hui l'étude d'échantillons vieillis naturellement à température ambiante.

3.1.1 Échantillon vieilli 30 et 40 ans à température ambiante

Des échantillons de sélénium vieux de 40 ans ont été retrouvés, ces échantillons avaient déjà été étudiés 10 ans auparavant [10] pour une étude de vieillissement physique par DSC classique. Cette étude après 30 ans avait permis de déterminer une enthalpie de relaxation $\Delta H = 3,3$ J/g calculée depuis le flux de chaleur associé à la première chauffe (une fois la différence faite avec le signal rajeuni, voir paragraphe 1.2.1 équation 1.4). Grenet et al. [11] avait également montré sur un échantillon de sélénium vieux de 20 ans, une enthalpie de relaxation de $\Delta H = 3,3$ J/g.

Pour le sélénium vieilli 40 ans, l'étude du vieillissement par DSC classique a permis d'obtenir $\Delta H = 3,3$ J/g (+/- 0,05) (courbes présentées en figure 3.1), cette enthalpie correspond à celle mesurée 10 ans et 20 ans auparavant. Cette observation permet d'affirmer que le sélénium a atteint l'équilibre thermodynamique, puisque celui ci n'évolue plus dans le temps.

La température de la pièce de stockage climatisée où l'échantillon a vieilli 40 ans a été mesurée à 17°C. A partir de ces données, la perte enthalpique maximum correspondant à cette température de vieillissement peut être calculée à l'aide de la formule de la perte enthalpique infinie ΔH_∞ (voir paragraphe 1.2.1, équation 1.5). Cette valeur est de 3,2 J/g, ce qui est en accord avec nos résultats sur les échantillons vieillis 30 et 40 ans, et sur l'échantillon vieilli 20

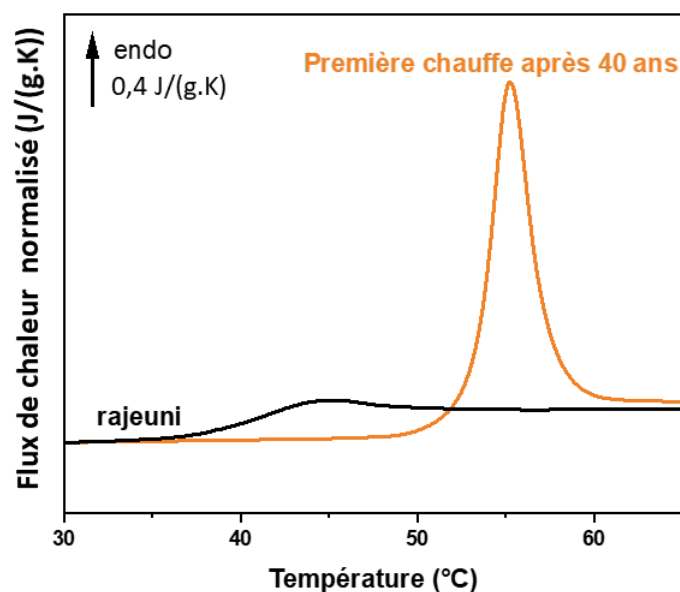


FIGURE 3.1 – Courbes des flux de chaleur obtenus par DSC sur le sélénium amorphe lors de la première chauffe après un vieillissement de 40 ans à température ambiante (en orange) et après avoir été rajeuni (seconde chauffe, en noir)

ans. On peut en conclure que c'est en effet l'équilibre thermodynamique à ΔH_{∞} qui est atteint et stable dans le temps.

3.1.2 Études DSC

L'étude en DSC commence par un rajeunissement de l'échantillon vieilli 40 ans, le but étant de reproduire in-situ le vieillissement physique subi par l'échantillon à 17°C en mesurant les enthalpies de relaxation pour différents temps afin d'en observer l'évolution sur un même échantillon. Le protocole de vieillissement est décrit en figure 3.2.

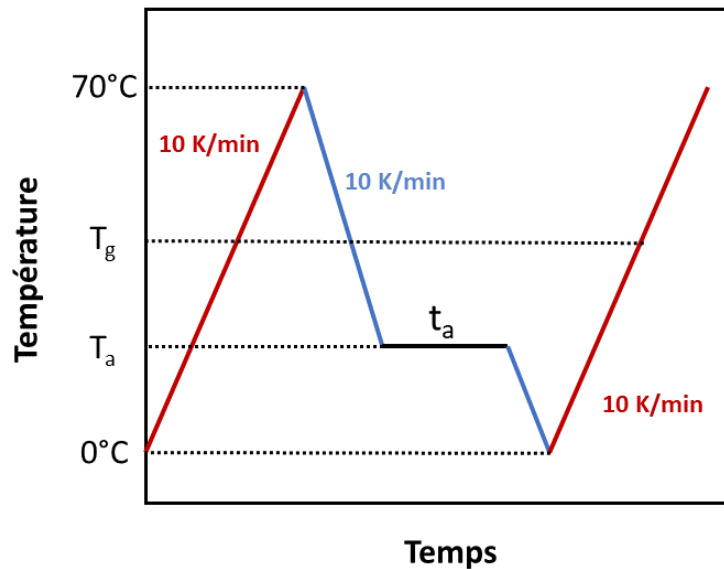


FIGURE 3.2 – Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du sélénium par DSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement.

Le verre est premièrement chauffé jusque 70°C , une température au dessus de la température de transition vitreuse, afin de supprimer l'histoire thermique du verre. Le verre est ensuite refroidi jusqu'à sa température de vieillissement T_a , une isotherme correspondant au temps de vieillissement t_a souhaité est réalisé avant de refroidir le verre jusqu'à une température de 0°C . Le signal du vieillissement physique est enregistré lors de la chauffe suivante jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Le même protocole est ensuite réalisé sans l'isotherme afin d'obtenir le signal rajeuni. Ces mesures sont réalisées avec $\beta_h = \beta_c = 10\text{K/min}$ (β_h , la vitesse de chauffe et β_c , la vitesse de refroidissement). L'enthalpie de relaxation est estimée en soustrayant le signal rajeuni au signal vieilli. Ce signal rajeuni même après 40 ans retrouve la même signature thermique de la transition vitreuse, démontrant la réversibilité de ce phénomène de vieillissement sur le verre de sélénium amorphe.

Ces résultats sont présentés en figure 3.3a, représentant l'évolution du flux de chaleur normalisé à la masse de l'échantillon et à la vitesse de chauffe en fonction du temps de vieillissement à $T_a = 17^\circ\text{C}$, ainsi que le signal rajeuni en noir. La figure 3.3b représente les enthalpies de relaxation calculées à partir de la soustraction du signal rajeuni aux flux de chaleur obtenus en figure 3.3a.

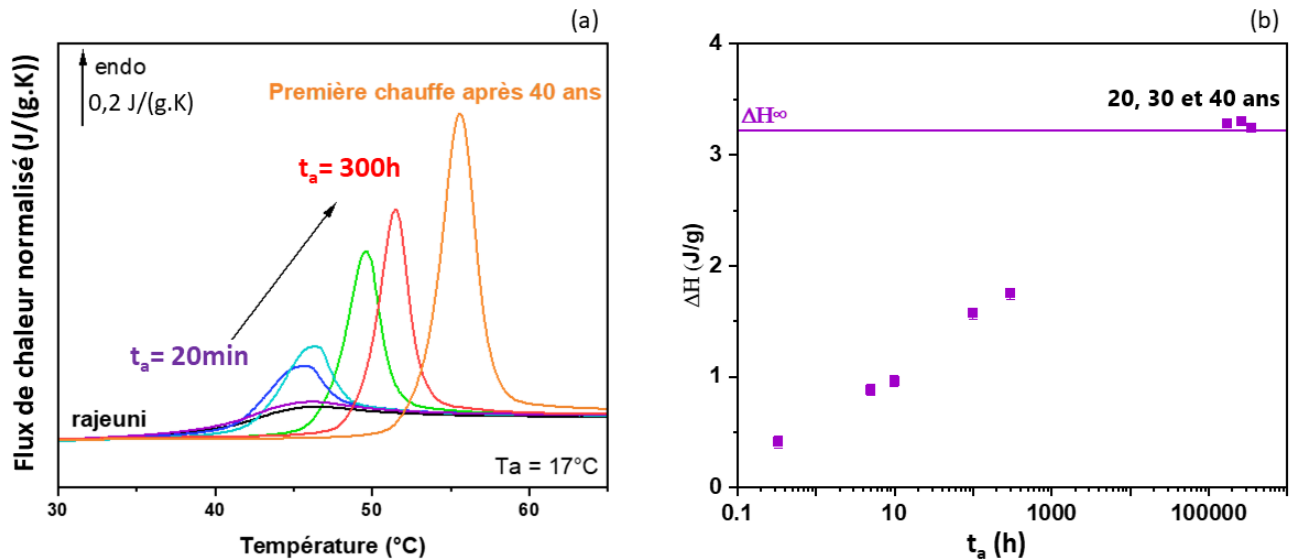


FIGURE 3.3 – Analyses DSC sur l'échantillon de sélénium amorphe. (a) représentation des flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe pour différents temps de vieillissement t_a (de 20 minutes à 300h) pour une température de vieillissement $T_a = 17^\circ\text{C}$. Le signal rajeuni est représenté en noir. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement. ΔH_∞ théorique est représentée par la ligne violette

La cinétique pour des vieillissements à $T_a = 24^\circ\text{C}$ a aussi été réalisée et est présentée en figure 3.4. Ces deux cinétiques de vieillissement, à 17°C et 24°C , présentent une évolution quasiment identique, cependant on observe rapidement les limites du vieillissement in-situ par DSC avec la mesure à 300h qui correspond au temps maximum d'expérience de vieillissement réalisable in situ (correspond à la durée de vie de la bouteille de gaz) et il est donc impossible d'obtenir la cinétique de vieillissement complète par DSC classique.

L'étude du vieillissement physique du sélénium se poursuit avec les analyses en FSC (cette technique permettant d'accélérer le vieillissement physique).

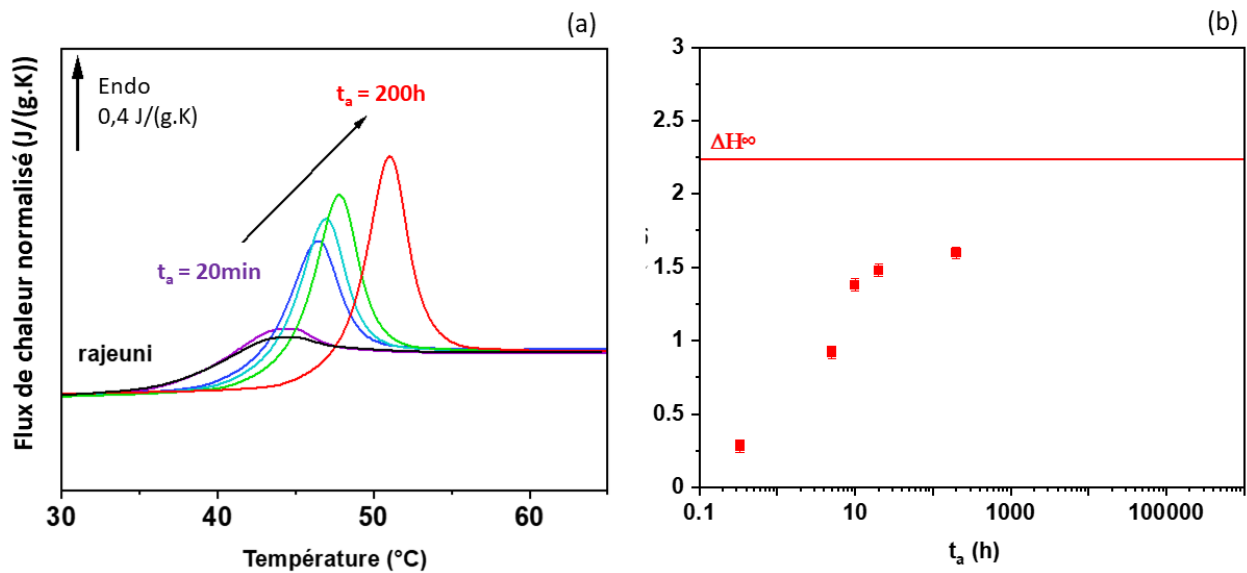


FIGURE 3.4 – Analyses DSC de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à 24°C. (a) représentation des flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe pour différents temps de vieillissement t_a (de 20 minutes à 200h). Le signal rajeuni est représenté en noir (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement. ΔH_∞ théorique est représenté par la ligne rouge

3.1.3 Études FSC

Une fois l'échantillon de sélénium placé sur le capteur (image du capteur avec l'échantillon de sélénium déposé en figure 3.5), une première chauffe (à 1500K/s) jusqu'à 277°C a été réalisée, afin de fondre complètement l'échantillon sur le capteur pour obtenir un bon contact thermique, suivie d'un refroidissement à 1500K/s. La mesure de la température de transition vitreuse du verre formé est réalisée au refroidissement afin d'éviter la contribution du gradient thermique de l'échantillon présent à la chauffe. La courbe du verre au refroidissement à 1500K/s est présentée en figure 3.6. La température de transition vitreuse au refroidissement est mesurée à 45°C, cette température est plus élevée que celle obtenue par DSC, ce qui est normal étant donné que ce verre a été refroidi plus rapidement depuis l'état fondu, formant un verre présentant une température de transition vitreuse plus élevée comme vu dans le chapitre 1 1.3. La masse de l'échantillon a été estimée en comparant le saut de chaleur spécifique entre le liquide et le verre par FSC et le saut de chaleur spécifique mesuré en DSC (0,14 J/(g.K)) [12][13], en considérant que cette valeur doit être la même peu importe la technique. La masse déterminée est de 20 ng (+/- 5).

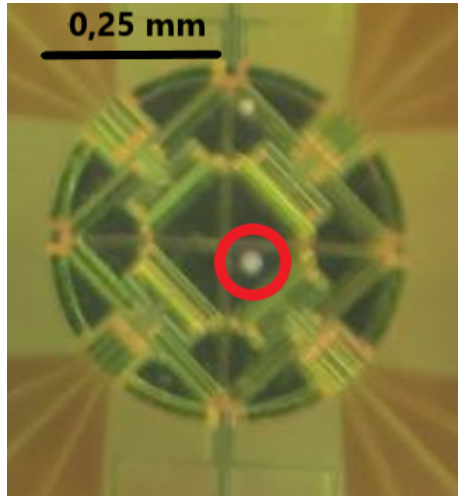


FIGURE 3.5 – Image de l'échantillon de sélénium de 20 ng déposé sur le capteur FSC.

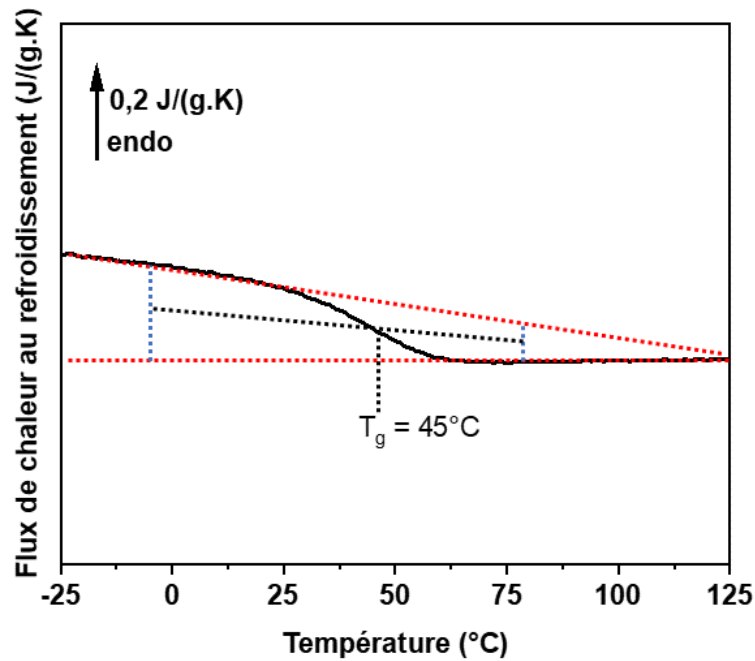


FIGURE 3.6 – Flux de chaleur obtenu par FSC au refroidissement sur l'échantillon de sélénium, $\beta_c = 1500\text{K/s}$. T_g la température de transition vitreuse mesurée à 45°C .

Le protocole de vieillissement physique par FSC est décrit en figure 3.7.

L'échantillon est premièrement chauffé jusque 150°C afin de supprimer l'histoire thermique du verre, puis refroidi jusqu'à une température de vieillissement T_a , pendant un temps de vieillissement t_a , avec $\beta_h = \beta_c = 1500\text{K/s}$. Le verre est ensuite refroidi jusque -50°C , puis chauffé à nouveau jusque 150°C afin d'obtenir le signal de l'enthalpie de relaxation associée au vieillissement physique. Cette valeur d'enthalpie de relaxation est déterminée par la soustraction du signal rajeuni au signal vieilli.

Afin de déterminer l'influence de la température de vieillissement T_a sur la perte enthalpique

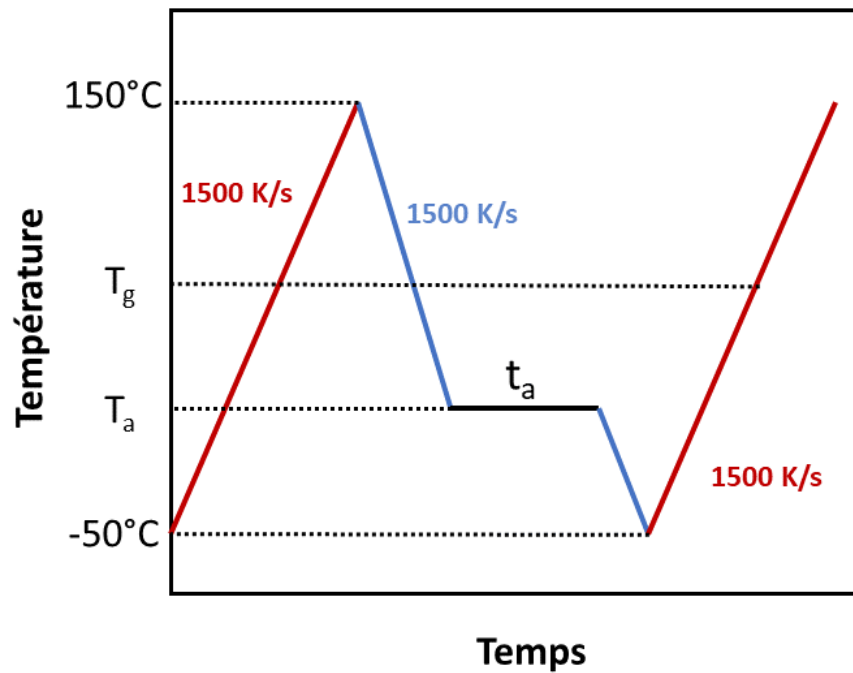


FIGURE 3.7 – Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du sélénium par FSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement

ΔH , des premières mesures pour un temps donné de 10 minutes ont été réalisées et sont présentées en figure 3.8. La figure 3.8a présente l'évolution des flux de chaleur normalisés à la vitesse et à la masse pour des températures de vieillissement allant de 6°C à 40°C.

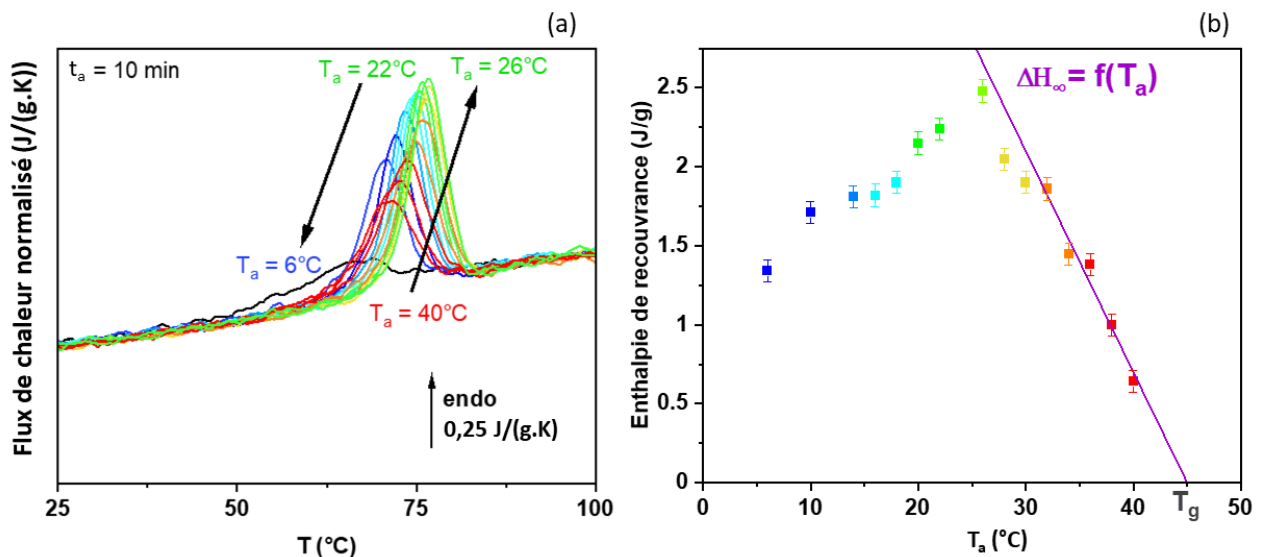


FIGURE 3.8 – Expériences FSC sur le sélénium amorphe. (a) courbes des flux de chaleur pour un temps de vieillissement de 10 minutes à différentes températures de vieillissement T_a (de 6°C à 40°C). Le signal rajeuni est représenté en noir et les courbes sont normalisées à la masse et à la vitesse de chauffe. (b) Enthalpies de recouvrance mesurées pour chaque température de vieillissement. La droite violette représente ΔH_∞ en fonction de T_a pour $T_g = 45^\circ\text{C}$.

Comme observé classiquement, le pic associé à la perte enthalpique est premièrement décalé vers les hautes températures et l'aire du pic augmente pour les vieillissements allant de 40°C à 26°C, puis ce comportement est inversé pour les vieillissements allant de 22°C à 6°C avec le décalage des pics de relaxation vers de plus basses températures [14]. Le signal rajeuni est parfaitement superposé aux autres courbes, permettant de vérifier que le sélénium est chimiquement stable dans le temps.

La figure 3.8b présente l'évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée à partir des courbes en figure 3.8a. La ligne violette correspond aux valeurs théoriques de ΔH_∞ en fonction de la température de vieillissement pour un $\Delta C_p = 0,14\text{J}/(\text{g.K})$ et une $T_g = 45^\circ\text{C}$. Les mesures d'enthalpies montrent que le verre a déjà atteint l'équilibre thermodynamique après 10 minutes pour les températures de vieillissement supérieures à 30°C. Les enthalpies de relaxation mesurées pour les vieillissements entre 6°C et 26°C présentent un autre comportement, avec la diminution de l'enthalpie de relaxation lorsque la température de vieillissement diminue. La différence entre ces deux comportements est associée à la compétition entre la mobilité moléculaire, qui diminue avec la diminution de la température de vieillissement et la force motrice qui augmente lorsque T_a diminue (le chemin pour rejoindre l'équilibre étant de plus en plus long) [15]. La rupture entre ces deux phénomènes en compétition est représentée par le maximum à 26°C sur la figure 3.8b. Récemment Righetti et al. [16] ont émis une nouvelle hypothèse sur cette évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction de la température de vieillissement qui serait due à la présence de deux mécanismes de relaxation différents. Pour les hautes températures de vieillissement, proche de T_g , le mécanisme de relaxation serait dominé par des mouvements coopératifs à grande échelle jusqu'à une certaine température suffisamment éloignée de la température de transition vitreuse où le mécanisme serait alors gouverné par des réarrangements localisés à plus petite échelle. Dans le cas du sélénium, la rupture entre ces deux mécanismes serait au maximum de perte enthalpique mesurée sur la figure 3.8b pour $T_a = 26^\circ\text{C}$.

Afin d'observer l'évolution du verre vers l'équilibre thermodynamique, des vieillissements physiques ont été réalisés à différentes températures de vieillissement dans les parties basse et haute températures de la figure 3.8b en faisant varier le temps de vieillissement. Les courbes d'évolution des flux de chaleur pour les vieillissements à 17°C, 22°C, 24°C (partie gauche de l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température de vieillissement) sont présentées en figure 3.9. Les flux de chaleur pour les vieillissements à 31°C et 35°C (partie droite de l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température de vieillissement) sont présentés en figure 3.10. Lorsque ces courbes se superposent (le pic de relaxation devient identique) pour les temps de vieillissement long, alors l'équilibre thermodynamique est atteint.

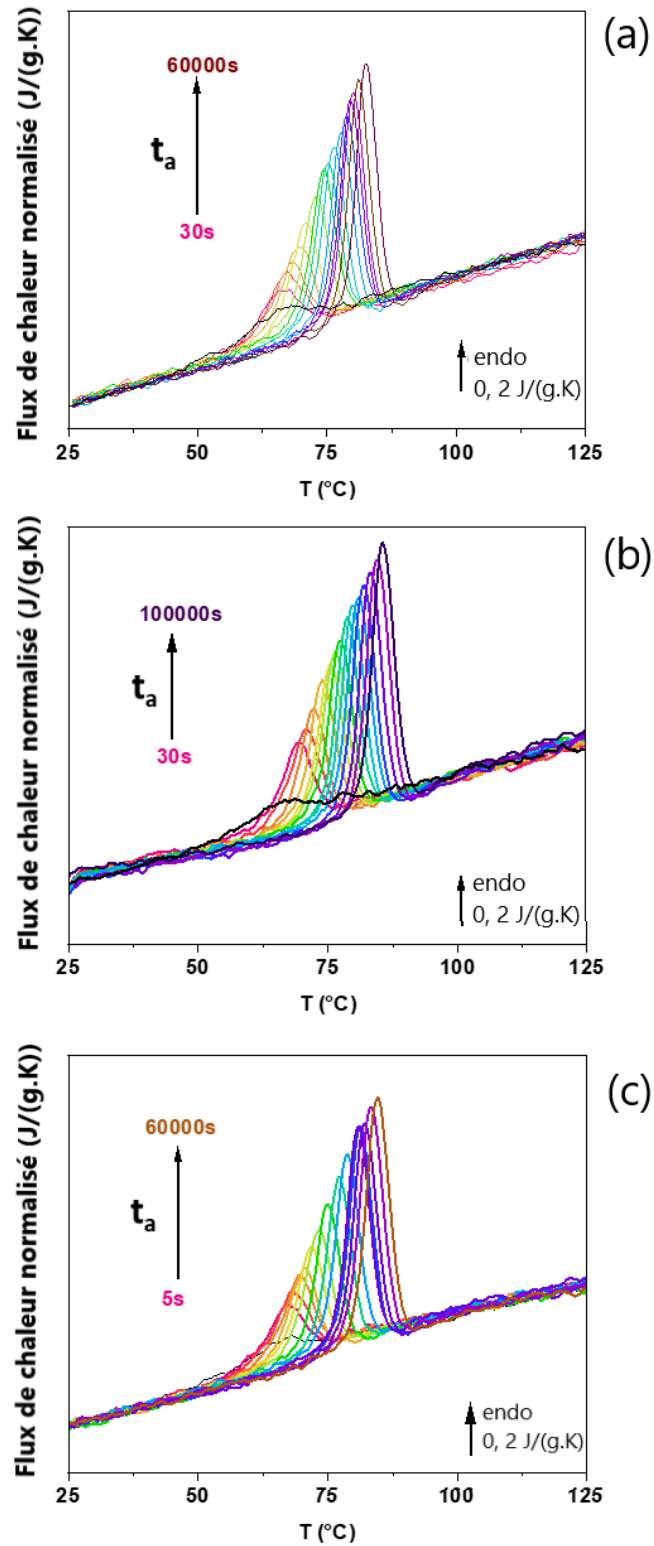


FIGURE 3.9 – Évolution des flux de chaleur de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures de vieillissement en fonction du temps de vieillissement : (a) vieilli à 17°C, (b) vieilli à 22°C, (c) vieilli à 24°C. Toutes les courbes sont normalisées à la vitesse et à la masse de l'échantillon.

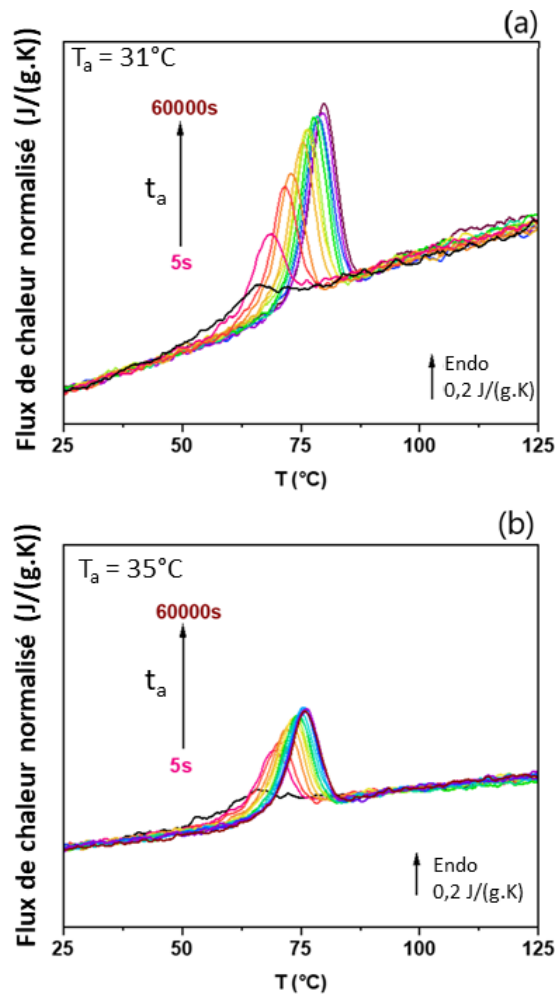


FIGURE 3.10 – Évolution des flux de chaleur de l'échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures de vieillissement en fonction du temps de vieillissement : (a) vieilli à 31°C, (b) vieilli à 35°C. Toutes les courbes sont normalisées à la vitesse et à la masse de l'échantillon

Comme expliqué dans le chapitre 1, une autre méthode pour représenter l'évolution du verre vers l'équilibre thermodynamique, consiste à mesurer l'évolution de la température fictive du verre et de vérifier qu'à l'équilibre $T_f = T_a$. Ces mesures ont été réalisées pour les vieillissements à 31°C et 35°C et sont présentées sur la figure 3.11. On observe ainsi clairement l'évolution de la température fictive jusqu'à $T_f = T_a$ démontrant que pour ces températures, l'équilibre est atteint.

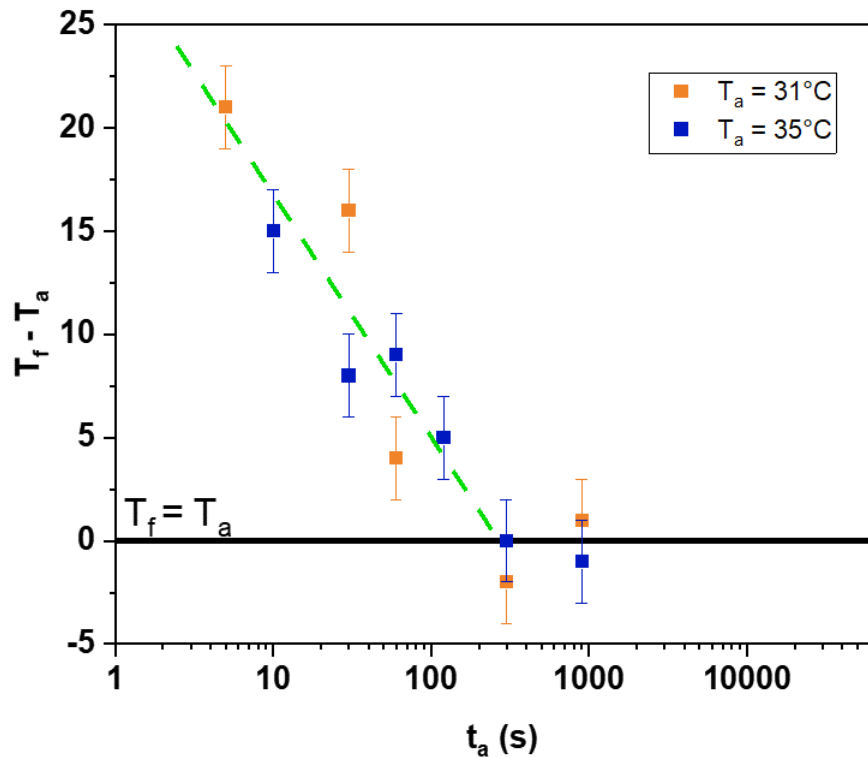


FIGURE 3.11 – Évolution de la différence entre la température fictive T_f et la température de vieillissement T_a en fonction du temps de vieillissement t_a pour du sélénium amorphe vieilli à 31°C et 35°C . la droite en tiret vert sert de guide visuel.

La figure 3.12 présente les mesures d'enthalpies de relaxation obtenue pour les vieillissements réalisés à 17°C et 35°C pour différents temps, c'est à dire deux températures qui présentent un facteur $T_g - T_a$ différent. Pour une température de vieillissement proche de T_g c'est à dire, ici à 35°C , cette évolution vers l'équilibre se fait en une seule étape. Or, cette évolution présente un plateau intermédiaire correspondant à $\Delta H = 2,2 \text{ J/g}$ lors du vieillissement à 17°C , mettant en évidence une évolution vers l'équilibre en deux étapes. Nos résultats sont en accord avec la littérature [17][18][19] qui montre la présence de ce plateau intermédiaire uniquement pour des températures de vieillissement éloignées de la température de transition vitreuse. Comme il est écrit dans la littérature [2], la présence de ces plateaux intermédiaires lors de la relaxation du verre vers l'équilibre en fonction de la température de vieillissement, implique que différents mécanismes moléculaire, chacun avec son échelle de temps propre, sont impliqués dans la cinétique d'équilibration. Ce double mécanisme, comme l'a expliqué Righetti et al. [16], serait donc composé premièrement de réarrangements moléculaires à petite échelle (à plus basses températures) puis par des mouvements moléculaires coopératifs à plus grande échelle (à plus haute température, proche de T_g). Des études menées par Boucher et al. [20] ont montré que l'énergie atteint lors de ce plateau, correspond à un minimum d'énergie libre de Gibbs du système. La littérature laisse donc supposer que selon le matériau, ce plateau pourrait être l'état final, ou alors au contraire qu'il existerait plusieurs plateaux représentant plusieurs minima d'énergie libre de Gibbs dans un système.

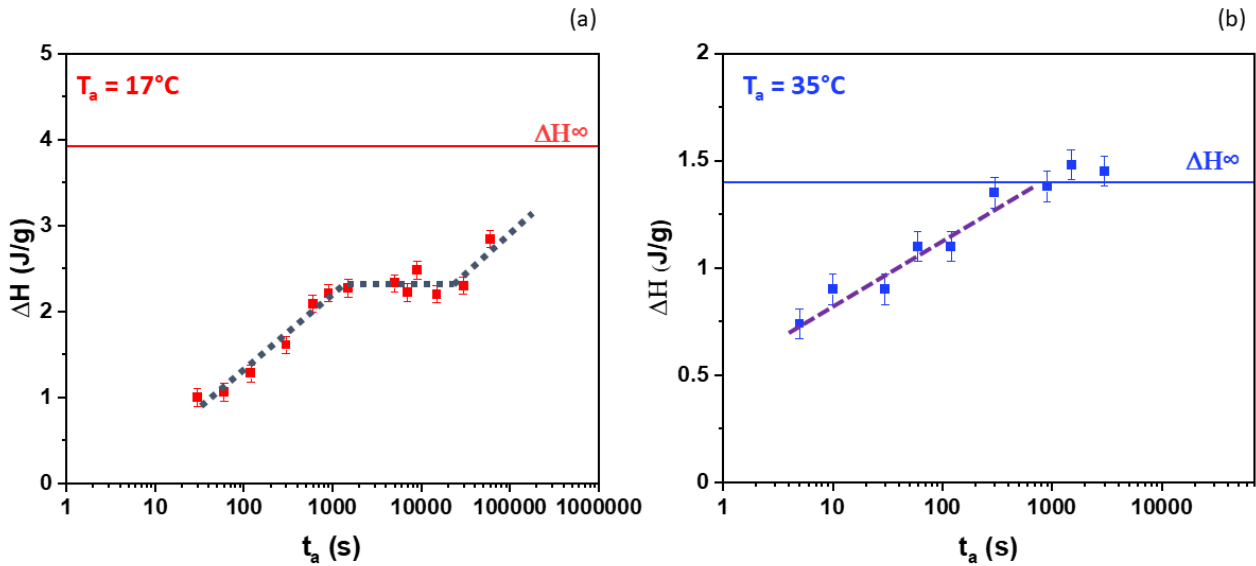


FIGURE 3.12 – Enthalpies de recouvrance mesurées sur les flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli pour différents temps de vieillissement t_a : (a) Pour $T_a = 17^\circ\text{C}$. (b) Pour $T_a = 35^\circ\text{C}$. La ligne rouge et la ligne bleue représentent les valeurs de ΔH_∞ théoriques pour ces conditions de vieillissement. Les pointillés sont des guides visuels.

En regardant plus en détail la figure 3.13 qui concerne le vieillissement réalisé à 31°C pour différents temps de vieillissement, on observe un second pic (apparaissant une fois l'équilibre atteint) à plus haute température que celui résultant du vieillissement. Comme observé par Schick et al. [5] sur du sélénium avec un élargissement du pic de relaxation non expliqué, dans notre cas ce nouveau pic est associé à la fusion de cristaux, mettant en évidence la cristallisation de l'échantillon sous T_g . La première étape consiste à rejoindre l'équilibre par la relaxation du verre. Puis un certain temps nécessaire à la réorganisation moléculaire permet d'observer la présence d'une enthalpie de fusion démontrant que des germes ont pu être formés et ont pu croître au sein de la matrice amorphe.

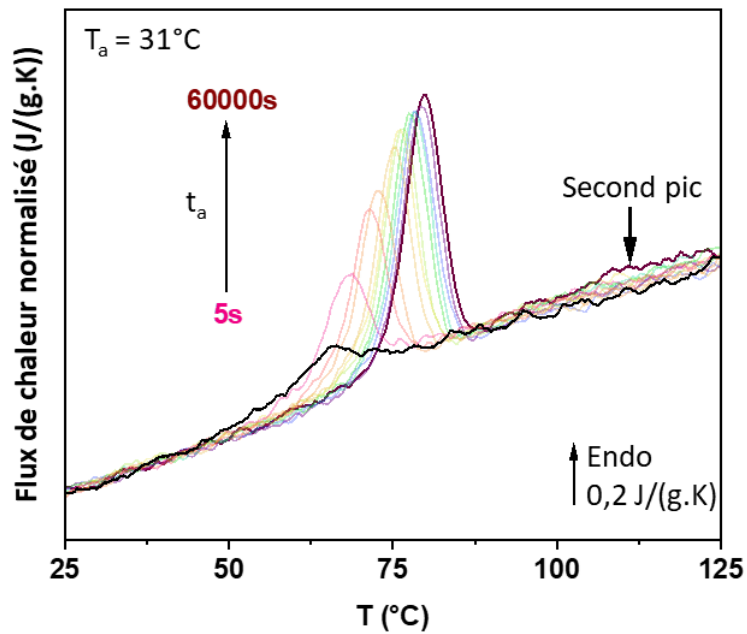


FIGURE 3.13 – Courbes des flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli à 31°C pour différents temps de vieillissement (de 5s à 60 000s), le signal rajeuni est représenté en noir. les résultats sont normalisés à la masse et à la vitesse de chauffe.

La figure 3.14 présente l'évolution de l'enthalpie totale mesurée sur les courbes de vieillissement de la figure 3.13 et montre l'apparition de cette enthalpie de fusion.

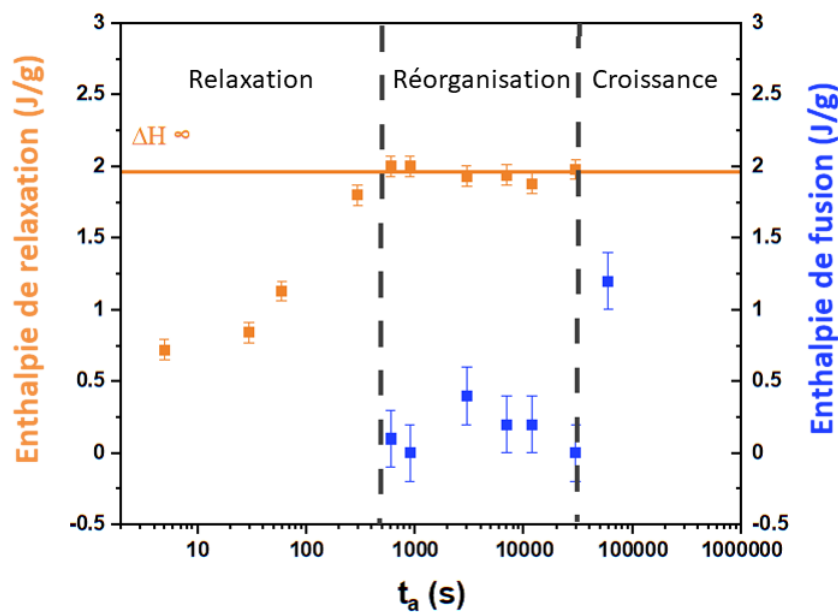


FIGURE 3.14 – Évolution de l'enthalpie de relaxation (carrés oranges) et de l'enthalpie de fusion (carrés bleus) en fonction du temps de vieillissement t_a . Domaines de relaxation, réorganisation et de croissance indexés.

Ce résultat calorimétrique met en évidence l'évolution depuis l'équilibre thermodynamique vers l'état cristallin comme schématisé sur la figure 3.15. Malheureusement l'interprétation de ces résultats est arrivé trop tard pour continuer les expériences sur des temps plus longs (pour confirmer cette observation) sur l'échantillon qui avait déjà été recouvert d'indium pour la calibration (discuté dans le chapitre 2).

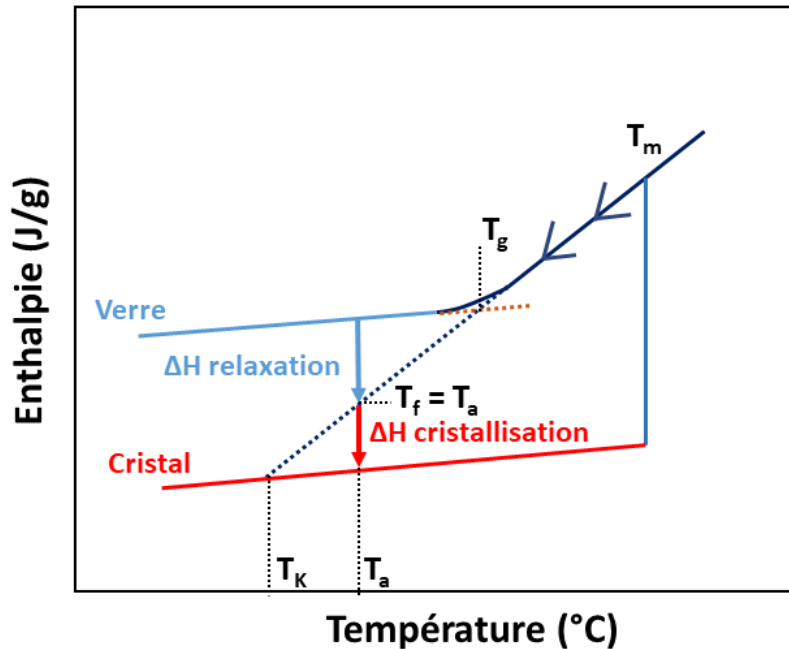


FIGURE 3.15 – schéma de l'évolution de l'enthalpie d'un matériau initialement dans l'état liquide en fonction de la température pendant le refroidissement. T_m : température de fusion, T_g : température de transition vitreuse, T_K : température de Kauzmann, T_f : température fictive. $\Delta H_{relaxation}$: perte enthalpique lors du vieillissement physique. $\Delta H_{cristallisation}$: perte enthalpique durant le processus de cristallisation sous T_g après avoir atteint l'équilibre.

Cependant ces résultats à 31°C ne sont pas les seules qui permettent d'observer que l'échantillon de sélénium a entamé une cristallisation, en effet les vieillissements à 35°C ont aussi permis d'observer ce comportement d'une manière différente. Les courbes de vieillissement à 35°C présentent un pic exothermique à la suite du pic endothermique de la relaxation structurale, pic associé à la cristallisation froide suite à la nucléation sous T_g du verre[4]. Ce phénomène est démontré par la mesure des enthalpies de cristallisation comme illustré sur la figure 3.16.

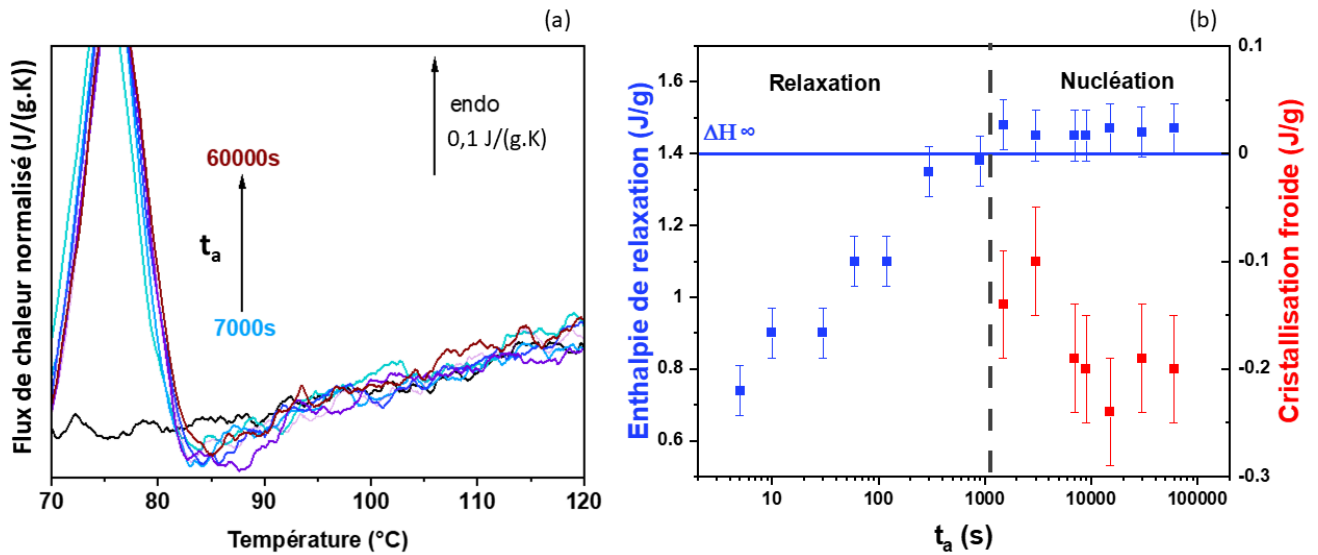


FIGURE 3.16 – (a) Évolution des flux de chaleur du sélénium amorphe vieilli à 35°C pour des temps de vieillissement allant de 7000 s à 60 000 s, présence d’un pic de cristallisation froide entre 82°C et 90°C. (b) Évolution de l’enthalpie de relaxation et de l’enthalpie de cristallisation faite en fonction du temps de vieillissement à 35°C. Domaines de relaxation et de nucléation indexés.

Ces résultats montrent encore une fois une différence de comportement du verre en fonction de $T_g - T_a$, à 31°C on observe la fusion de cristaux qui ont pu croître alors qu’à 35°C le pic de cristallisation froide ne met en évidence que la présence de germes. Cependant, peut-être qu’avec des vieillissements physiques plus longs, ces cristaux pourraient croître, il faudrait pour cela répéter ces expériences sur des temps de vieillissement très long ($> 100k$ s).

3.1.4 Discussions

La figure 3.17 résume toutes les enthalpies de relaxation mesurées en fonction du temps de vieillissement par DSC à 17°C et 24°C (ronds vides violet et noir), ainsi que les points à 20, 30 et 40 ans, et par FSC à 17°C, 22°C, 24°C, 31°C et 35°C (carrés pleins). Les lignes horizontales représentent les valeurs de ΔH_∞ pour chaque température de vieillissement et en fonction de la température de transition vitreuse ($T_g = 40^\circ\text{C}$ en DSC et 45°C en FSC).

Ces résultats montrent clairement l’avantage de la FSC grâce à l’accélération du vieillissement physique, permettant d’observer l’évolution complète du système jusqu’à son équilibre thermodynamique (ΔH_∞) comme observé sur les échantillons vieillis à 24°C, 31°C et 35°C. Ce comportement est dû à la différence d’échelle entre les échantillon : En DSC le travail est réalisé sur un échantillon de 5 mg, alors que en FSC l’échantillon est de 20 ng, cette différence crée une différence de rapport surface/volume entre les échantillons [21]. En FSC, ce rapport surface/volume permet au volume libre de diffuser plus rapidement vers la surface, et ainsi de relaxer plus rapidement. Ce résultat peut être interprété comme un effet de confinement du verre [2], comme cela a été montré sur des films de polymères [22][23] ou des nanocomposites [24][25]. Le second facteur qui permet d’accélérer ce vieillissement physique est dû aux vitesses de refroidissements élevées comme cela a été montré dans la littérature par Monnier et al. [12]

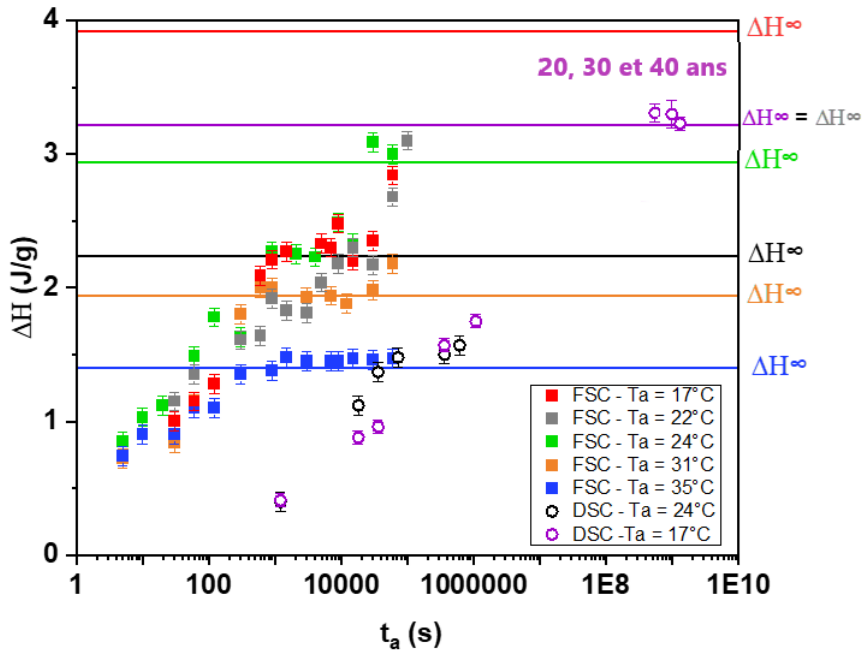


FIGURE 3.17 – Évolution des pertes enthalpiques en fonction du temps de vieillissement : comparaison entre la DSC et la FSC sur un échantillon de sélénium amorphe vieilli à différentes températures (FSC : 17°C, 22°C, 24°C, 31°C, 35°C ; DSC : 17°C, 24°C). Les lignes horizontales représentent les valeurs de ΔH_∞ pour chaque condition de vieillissement.

puisque la différence d'enthalpie entre le verre formé par FSC et l'équilibre est plus grande qu'en DSC (voir chapitre 1, figure 1.3). Les expériences en FSC avec des vitesses de refroidissements élevées ont engendré la formation d'un verre avec une température de transition vitreuse plus élevée. Ainsi, afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus par DSC, il est nécessaire de se positionner soit à température de vieillissement équivalente (17°C par exemple), soit à une perte enthalpique maximum équivalente et donc un facteur $T_g - T_a$ équivalent, ce qui est le cas pour un vieillissement à 22°C en FSC ($T_g - T_a = 23^\circ\text{C}$) et à 17°C en DSC ($T_g - T_a = 23^\circ\text{C}$). Si on compare à distance équivalente de l'équilibre (entre les points à $T_a = 22^\circ\text{C}$ en FSC et 17°C en DSC), on observe clairement l'accélération du phénomène de vieillissement physique par FSC. Les points du vieillissement à température de vieillissement équivalente (17°C) présentent le même comportement, démontrant qu'à température équivalente ou à ΔH_∞ équivalent, le phénomène est accéléré par FSC.

Le plateau intermédiaire observé pour les vieillissements à 17°C, 24°C, et un peu plus difficilement à 22°C est présent à la même valeur c'est à dire $\Delta H = 2,2 \text{ J/g}$. L'hypothèse serait donc que le système présente un minimum d'énergie libre de Gibbs pour cette valeur d'enthalpie [20].

Le schéma en figure 3.18 résume cette étude sur le sélénium, avec la présence d'un plateau intermédiaire lors du vieillissement physique pour des températures éloignées de la température de transition vitreuse, et la présence d'un pic de cristallisation et/ou de fusion de l'échantillon lorsque celui-ci est vieilli à haute température (proche de T_g). Dans un cas le pic de fusion seul indique la nucléation/croissance, alors que dans un second cas l'observation du pic de cristallisation froide indique uniquement la nucléation.

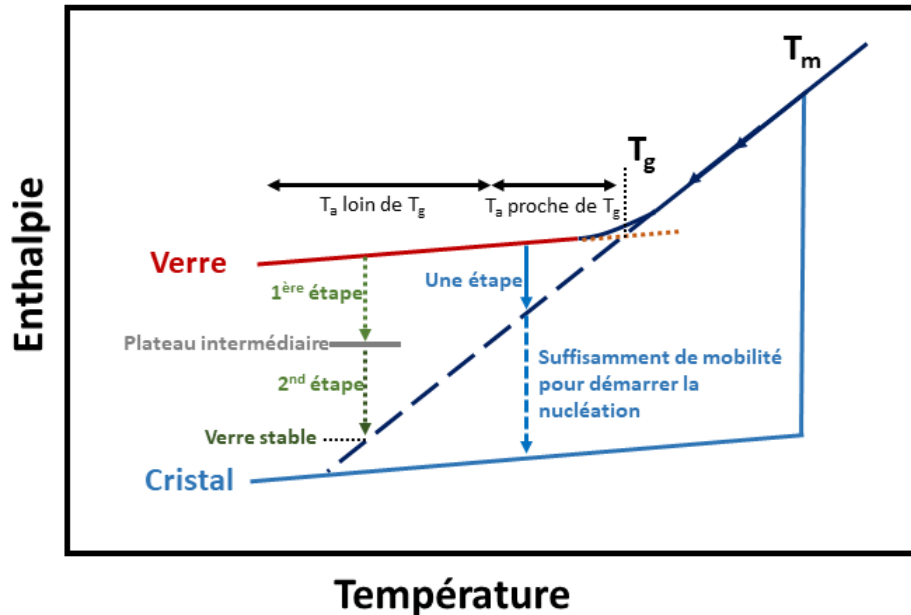


FIGURE 3.18 – Schéma de l'évolution de l'enthalpie d'un matériau initialement liquide lors du refroidissement. Représentation de l'évolution vers l'équilibre en 1 étape ou 2 étapes lors du vieillissement physique, et de la perte enthalpique supplémentaire associée à la cristallisation du verre en fonction de l'écart entre la température de transition vitreuse T_g et la température de vieillissement T_a . T_m : la température de fusion.

3.2 Seconde étude : Le verre $62.5GeS_2 - 12.5Sb_2S_3 - 25CsCl$

Le verre $62.5GeS_2 - 12.5Sb_2S_3 - 25CsCl$ étant destiné à des applications optiques pour l'infrarouge dans des domaines de température où le vieillissement physique agit sur le verre, il est important de le caractériser afin d'étudier l'évolution possible du système dans le temps. Afin d'accélérer le phénomène de vieillissement physique, l'étude est réalisée à des températures proches de la température de transition vitreuse. Une première étude par MT-DSC et DSC est menée afin de déterminer les caractéristiques propres à la transition vitreuse (températures onset/mid/offset, ΔC_p) ainsi que la cinétique de vieillissement physique en faisant varier la température de vieillissement T_a ou le temps de vieillissement t_a . Une étude par FSC afin d'accélérer le vieillissement physique a montré les limites de l'utilisation de cette technique à cause du comportement intrinsèque à ce matériau.

3.2.1 Études en DSC et MT-DSC

Le premier objectif de cette étude est de déterminer les paramètres associés à la transition vitreuse. Pour cela un premier essai à 10K/min depuis la température ambiante jusqu'à 350°C (limite haute température de la DSC Q100) est réalisé et présenté en figure 3.19.

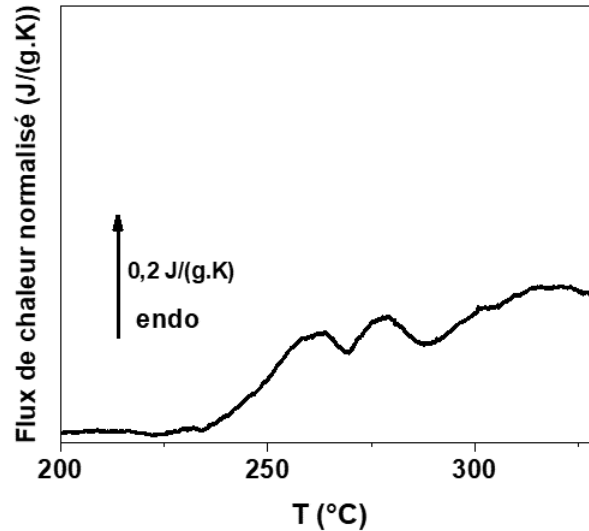


FIGURE 3.19 – Expérience DSC sur le verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe réalisée à 10K/min

Ce résultat présente un double pic inexplicable lors de la transition vitreuse. Afin d'étudier plus précisément les phénomènes se déroulant lors de cette transition vitreuse, une étude par MT-DSC est réalisée en mode heat only (vitesse de chauffe : 5K/min ; Amplitude : 0,796K ; période : 60s). Ainsi, sur la partie reversing du flux de chaleur en figure 3.20a on obtient une observation claire de la transition vitreuse, la $T_{g-onset}$ est déterminée à 260°C, la T_{g-mid} à 280°C et la $T_{g-offset}$ à 300°C, avec un ΔC_p à T_{g-mid} de 0,36 J/(g.K). Le signal non-reversing du flux de chaleur en figure 3.20b permet de comprendre la première observation obtenue en figure 3.19, en effet ce signal met en évidence la présence d'un pic de relaxation endothermique déjà présent sur l'échantillon non vieilli induit par le recuit thermique réalisé lors de la synthèse à 250°C. Celui-ci est suivi d'un pic de cristallisation exothermique, dite "froide" car visible lors de la chauffe, présent lors de la transition vitreuse. Ces deux phénomènes perturbant le signal de la transition vitreuse créent le double pic visible en figure 3.19.

En se basant sur les analyses effectuées sur le verre de sélénium, l'étude du vieillissement physique débute par l'analyse de l'évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction de la température de vieillissement pour un temps de vieillissement de 5h par MT-DSC. Le protocole d'étude du vieillissement de ce verre est décrit en figure 3.21. Le verre est premièrement chauffé jusqu'à 350°C (une température au dessus de la température de transition vitreuse afin de supprimer l'histoire thermique). Le verre est ensuite refroidi jusqu'à sa température de vieillissement T_a , une isotherme correspondant au temps de vieillissement souhaité est réalisé avant de refroidir le verre jusqu'à une température de 100°C (très loin de T_g). Le signal du vieillissement

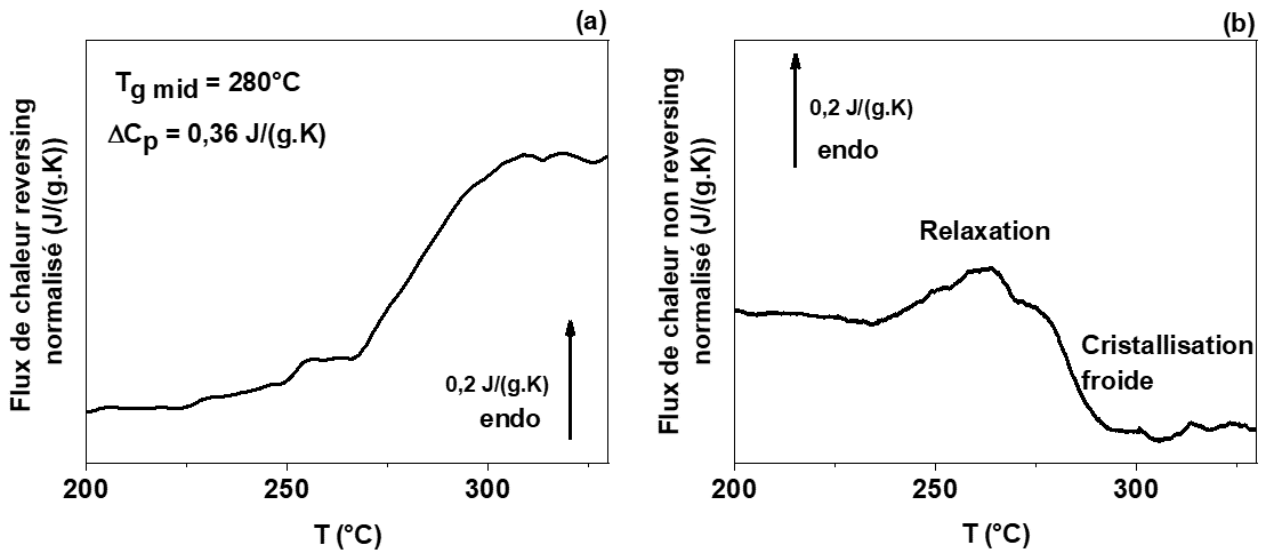


FIGURE 3.20 – Expériences en MT-DSC réalisées sur le verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe (paramètres de modulation : 5K/min, 0,796K, 60s). (a) Flux de chaleur reversing et (b) flux de chaleur non reversing. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse.

physique est enregistré lors de la chauffe suivante jusqu'à 350°C. L'enthalpie de relaxation est estimée en soustrayant le signal rajeuni au signal vieilli.

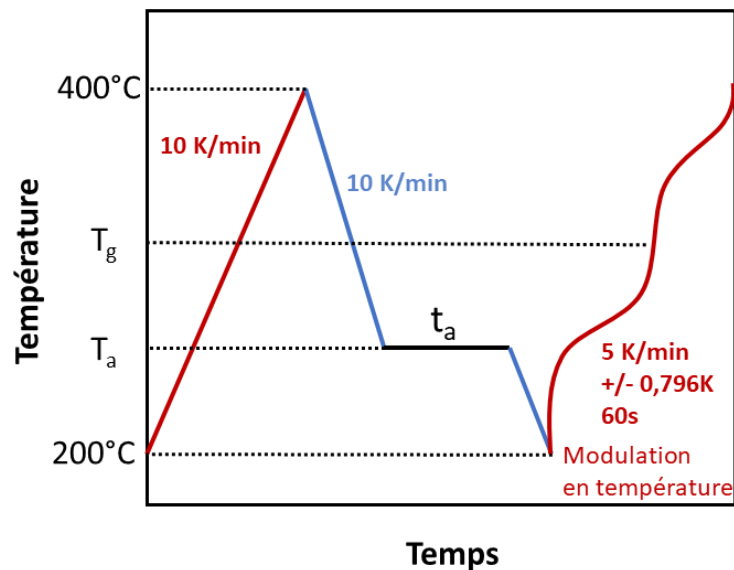


FIGURE 3.21 – Schéma du protocole utilisé pour le vieillissement physique du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ par MT-DSC. T_g la température de transition vitreuse, T_a la température de vieillissement et t_a le temps de vieillissement.

Ces résultats sont présentés en figure 3.22 avec les flux de chaleur de la partie non reversing, c'est à dire celle qui correspond à la perte enthalpique liée au vieillissement physique.

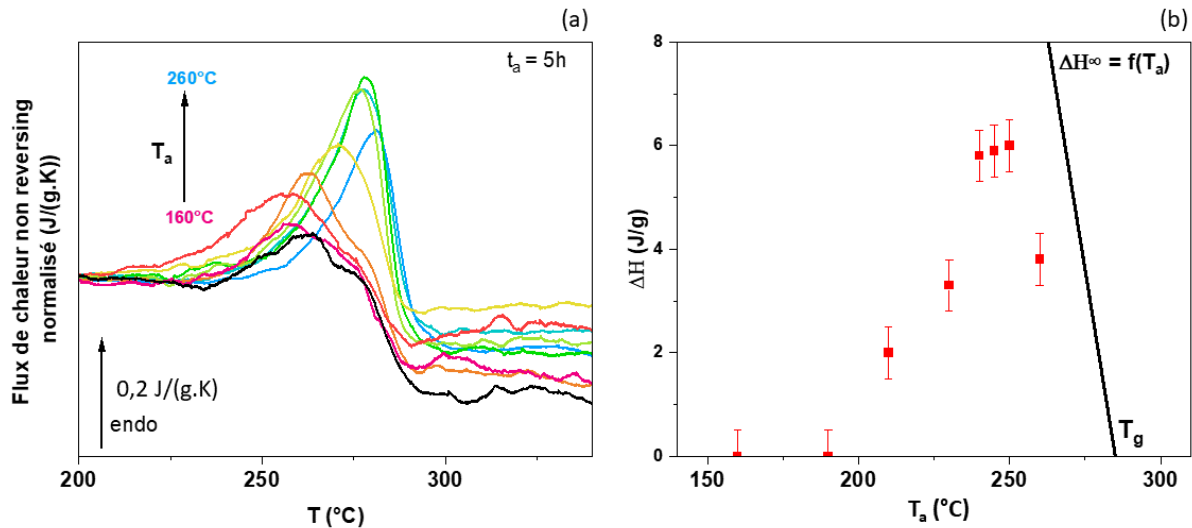


FIGURE 3.22 – Expériences réalisées en MT-DSC sur le verre $62, 5GeS_2 - 12, 5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe. (a) courbes des flux de chaleur non reversing pour un temps de vieillissement de 5h à différentes températures de vieillissement T_a (de 160°C à 260°C). Le signal rajeuni est représenté en noir et les courbes sont normalisées à la masse et à la vitesse de chauffe. (b) Enthalpies de recouvrance mesurées pour chaque température de vieillissement. La droite noire représente ΔH_∞ en fonction de T_a .

Ces résultats présentent une évolution de forme similaire à ce qui a été observé précédemment pour le sélénium, avec une augmentation de l'enthalpie mesurée pour des vieillissements allant de 160°C à 250°C puis une diminution de cette enthalpie mesurée pour une température de vieillissement de 260°C . Ces résultats restent complexes à analyser puisque le phénomène de cristallisation lors de la transition vitreuse du matériau bruite le signal et ajoute de l'incertitude aux mesures, c'est pour cela que seuls les résultats les plus cohérents pour certaines températures de vieillissement sont présentés. L'étude de l'évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps de vieillissement (5h, 10h, 20h, 100h) à $T_a = 250^\circ\text{C}$ est présentée en figure 3.23. L'évolution vers l'enthalpie infinie théorique est représentée par la droite marron en figure 3.23b, cependant atteindre cette valeur par calorimétrie standard est impossible. La cristallisation froide représentée par le phénomène exothermique qui suit le pic de relaxation augmente avec le temps de vieillissement, mettant en évidence la sensibilité du matériau à cristalliser lors du vieillissement physique.

L'intérêt pour ce matériau de poursuivre l'étude du vieillissement physique par FSC est de tenter, grâce aux vitesses de chauffe et de refroidissement importantes, d'éviter la cristallisation froide dans le domaine de la transition vitreuse, et grâce à la différence de rapport surface/volume de l'échantillon, d'accélérer le vieillissement physique afin d'obtenir l'évolution complète du système vers l'équilibre.

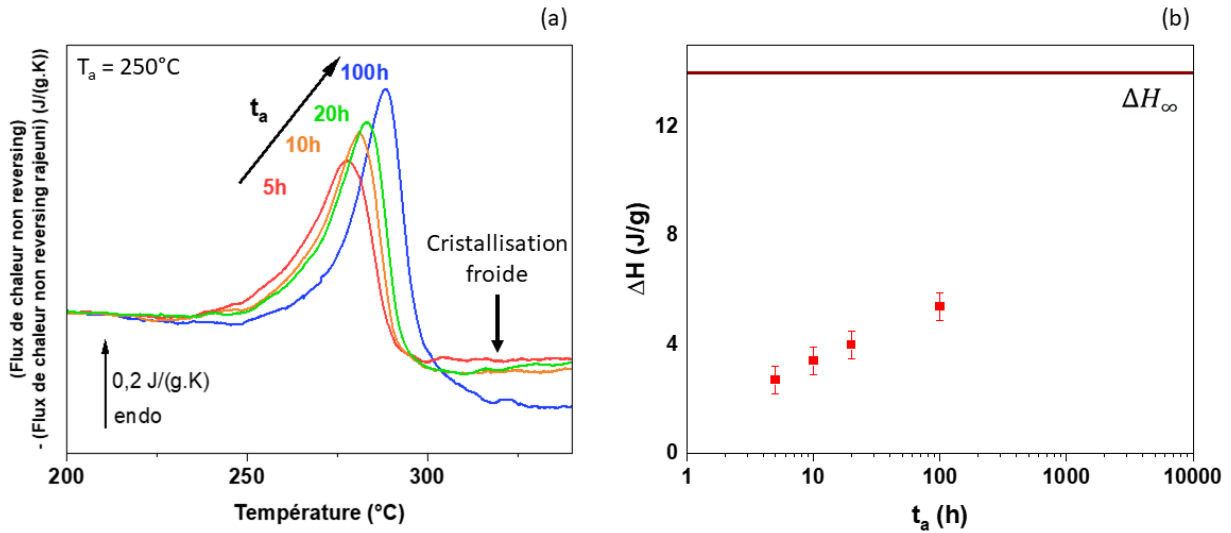


FIGURE 3.23 – (a) Évolution des flux de chaleur non reversing du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli à $250^\circ C$ en fonction du temps de vieillissement (de 5h à 100h). Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation calculée en fonction du temps de vieillissement. La droite marron représente la valeur théorique de ΔH_∞ .

3.2.2 Études par FSC

Un morceau d'échantillon amorphe de $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ a été déposé sur le capteur FSC, la FSC permettant de chauffer jusque $400^\circ C$ maximum, il est impossible de faire fondre l'échantillon sur le capteur. Le contact thermique est amélioré par l'huile de silicone déposée au préalable sur le capteur et chauffée pour en éliminer le surplus [5]. L'avantage de cette huile de silicone est d'améliorer le contact thermique entre l'échantillon et le capteur, et d'éviter que l'échantillon ne se déplace lors des expériences lorsque celui-ci ne peut être fondue. Cependant cette huile de silicone impacte la ligne de base du capteur, et nécessite de déposer un échantillon de masse suffisamment importante pour compenser cet impact, générant plus de gradient thermique et donc un décalage de la transition vitreuse à la chauffe vers de plus hautes températures.

Un premier échantillon a été utilisé pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe/refroidissement (entre $1000K/s$ et $8000K/s$). En effet, ce type de verre n'ayant jamais été étudié par FSC, aucun protocole n'existe dans la littérature. Les courbes à différentes vitesses de chauffe/refroidissement sont représentées en figure 3.24. La transition vitreuse est nettement observée lors de la chauffe, mais difficilement visible lors du refroidissement. La vitesse de $1000K/s$ est utilisée pour la suite de l'étude puisque la transition vitreuse est nettement visible lors de la chauffe pour cette vitesse.

Ces premiers résultats, et notamment les flux de chaleur lors de la chauffe de l'échantillon, montrent que dès $1000K/s$ et pour toutes les vitesses de chauffe supérieures, la cristallisation lors de la transition vitreuse est évitée, démontrant un avantage dans l'utilisation de la FSC sur ce type de matériau très sensible à la cristallisation.

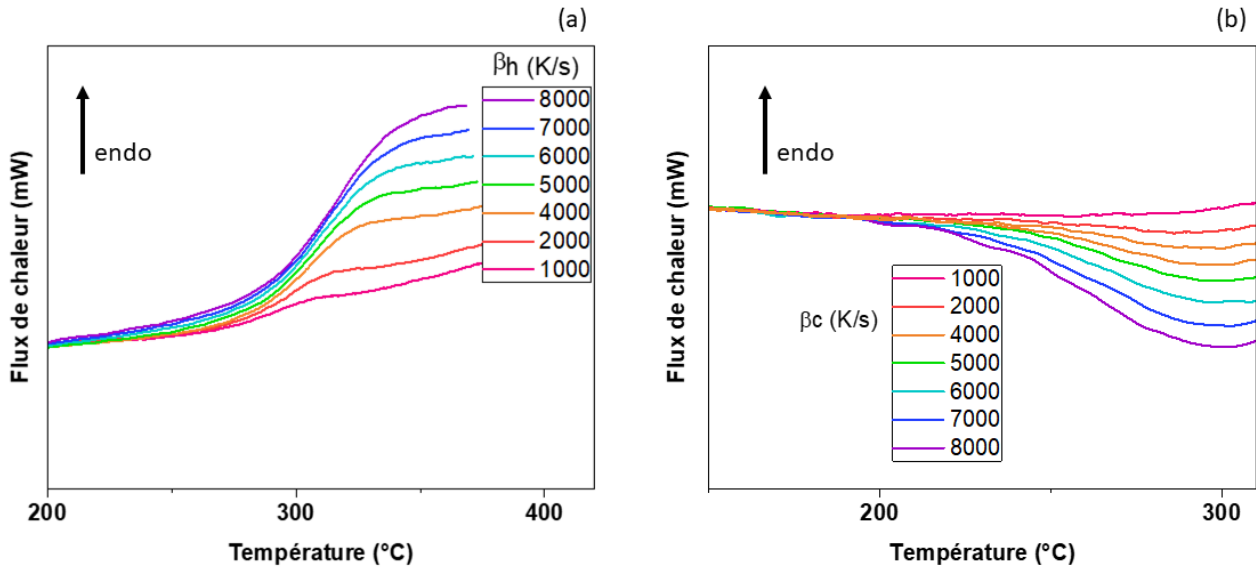


FIGURE 3.24 – Évolution des flux de chaleur du verre 62,5GeS₂ – 12,5Sb₂S₃ – 25CsCl en FSC pour différentes vitesses (de 1000K/s à 8000K/s) : (a) lors de la chauffe, (b) lors du refroidissement.

L'étude de l'influence de la température de vieillissement sur l'enthalpie de relaxation mesurée pour un temps de vieillissement de 10 minutes est présentée en figure 3.25 à partir d'un nouvel échantillon. Ces courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe (1000K/s) et à la masse de l'échantillon déterminée par le rapport entre le saut de chaleur spécifique du flux de chaleur par FSC et le ΔC_p mesuré en DSC (masse estimée de 150 ng), la température de transition vitreuse de cet échantillon est déterminée à 309°C à partir du signal rajeuni en noir. Les résultats sont dans les limites hautes températures de l'appareil, notamment pour les vieillissements à hautes températures où les pics endothermiques associés à la relaxation structurale ne sont pas complètement observables sur la figure 3.25a (Ce problème sera résolu dans le futur avec l'arrivée au GPM de la FSC haute température). Le vieillissement à 270°C sur la figure 3.25a présente un double pic inexplicable. Ce vieillissement a été répété ainsi que pour d'autres températures. Il s'avère que ce double pic apparaît systématiquement mais uniquement pour cette température de vieillissement de 270°C, ce comportement reste aujourd'hui encore inexplicable. L'évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée pour chaque température de vieillissement est représentée sur la figure 3.25b. Une évolution en forme de cloche est de nouveau observée : une augmentation de l'enthalpie de relaxation mesurée lorsque T_a diminue de 285°C à 230°C, puis une diminution pour T_a variant de 230°C à 150°C. Ces résultats montrent aussi que pour un temps de vieillissement de 10 minutes aucun des essais n'a permis au matériau de rejoindre l'équilibre représenté par la droite noire décrivant l'évolution du ΔH_∞ en fonction de T_a .

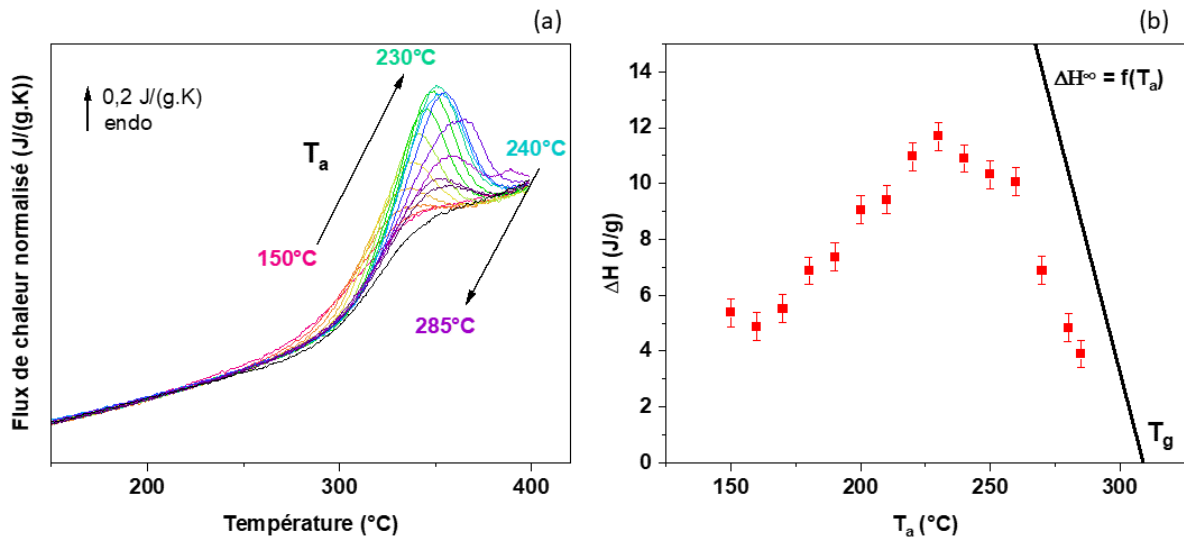


FIGURE 3.25 – (a) Évolution des flux de chaleur du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli à différentes températures (de $150^\circ C$ à $285^\circ C$) pour un temps de vieillissement de 10 minutes à $1000K/s$. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction de la température de vieillissement. La droite noire représente la valeur de ΔH_∞ en fonction de la température de vieillissement T_a .

L'étude de l'évolution du système vers l'équilibre a été menée à une température de vieillissement de $230^\circ C$, la température à laquelle le maximum de relaxation a été mesuré sur la figure 3.25 permettant ainsi une bonne signature de l'évolution du pic de relaxation. Les résultats de cette évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps de vieillissement à $230^\circ C$ sont présentés en figure 3.26. Cette évolution présente un comportement classique avec l'augmentation de l'enthalpie de relaxation et le décalage du pic vers les hautes températures avec le temps de vieillissement qui augmente (pics endothermiques montrés en figure 3.26). Malgré une très belle signature, cette évolution est lente puisque le vieillissement a lieu très loin de T_g .

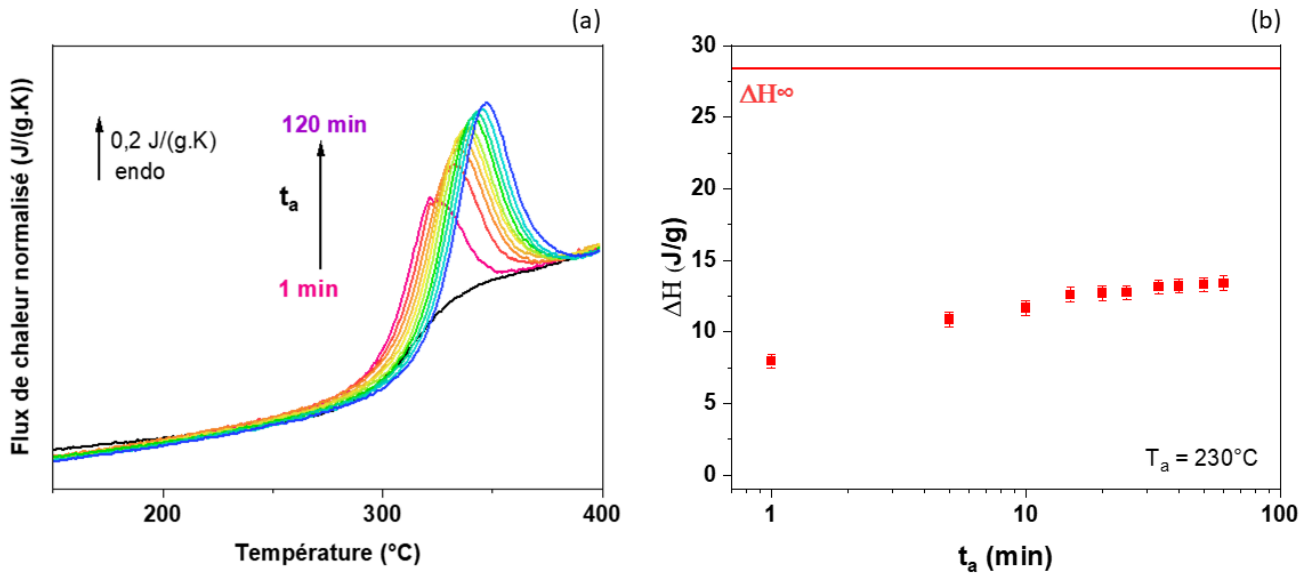


FIGURE 3.26 – (a) Évolution des flux de chaleur FSC du verre $62, 5GeS_2 - 12, 5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe vieilli pour différents temps (de 1 minute à 120 minutes) à 230°C . les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse. (b) Évolution de l'enthalpie de relaxation mesurée en fonction du temps de vieillissement t_a . La droite rouge représente la valeur de ΔH_∞ théorique pour un vieillissement à 230°C .

Malheureusement, ces expériences se sont arrêtées après un vieillissement de 120 minutes, à la suite duquel, la chauffe correspondant au signal rajeuni (effectuée systématiquement après chaque vieillissement pour vérifier l'échantillon) présente un pic de cristallisation froide représenté en figure 3.27. Ce résultat montre encore une fois l'impact du vieillissement physique sur la cristallisation, et notamment dans ce cas, sur un échantillon déjà sensible à la cristallisation lors de la chauffe proche de T_g .

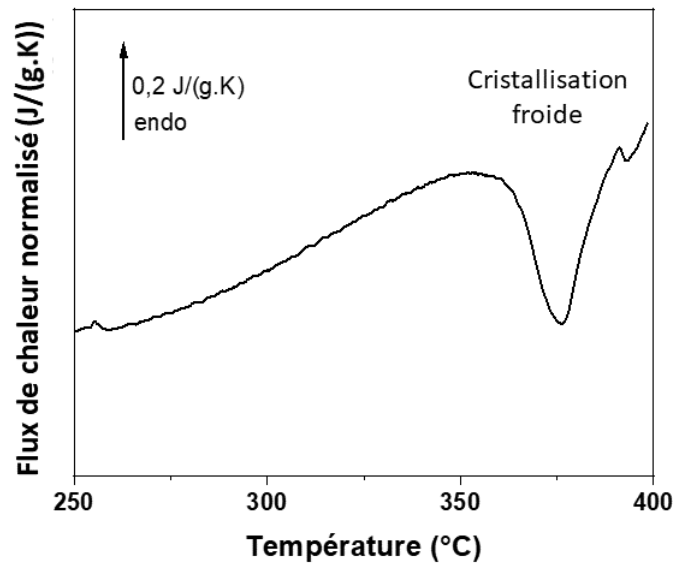


FIGURE 3.27 – Cristallisation froide de l'échantillon $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ amorphe en FSC après un vieillissement de 120 minutes loin de T_g . Courbe normalisée à la vitesse et à la masse.

Cette expérience était la plus réussite après de nombreux essais nécessaires pour optimiser le protocole. Ce problème de cristallisation survenant tout de même, une expérience a été menée en étuve afin de vieillir ex situ un morceau de ce verre pour étudier l'impact d'un vieillissement physique très long.

Au vue de la tendance à cristalliser de l'échantillon et des résultats obtenus sur le sélénium, des vieillissements à des températures plus proche de T_g pourraient mener à des observations similaires de cristallisation. Cependant l'étude de cette échantillon par FSC est compromis par cette tendance à cristalliser dans une gamme de température proche de T_g .

3.2.3 Échantillon vieilli 5 mois à 250°C

Suite à ces observations, c'est à dire la sensibilité très importante de l'échantillon à cristalliser sous T_g , une étude est menée sur un échantillon amorphe placé dans une étuve à 250°C durant 5 mois ($T_g - T_a = 30^\circ\text{C}$). L'étude précédente sur le sélénium ayant permis de montrer que cette cristallisation sous T_g observable par analyses FSC était possible, ce vieillissement en étuve apporte une nouvelle méthode pour tenter d'observer ce phénomène.

La figure 3.28 présente les images de l'échantillon avant et après ces 5 mois en étuve à 250°C. Une caractéristique de ce verre amorphe étant d'être transparent dans le visible, l'opacité générée par ce vieillissement physique implique une modification du verre. La comparaison visuelle entre le verre amorphe et les vitrocéramiques associées, c'est à dire des échantillons cristallisés au dessus de T_g (à $T_g + 10^\circ\text{C} = 290^\circ\text{C}$) pour différents temps (5h, 9h, 15h, 24h, 50h, 72h, 96h, 112h), permet d'observer que le vieillissement physique subi par l'échantillon après 5 mois à 250°C ressemble visuellement à un échantillon cristallisé 5h à 290°C, ainsi que l'échantillon cristallisé 5h à 290°C afin de comparer visuellement.

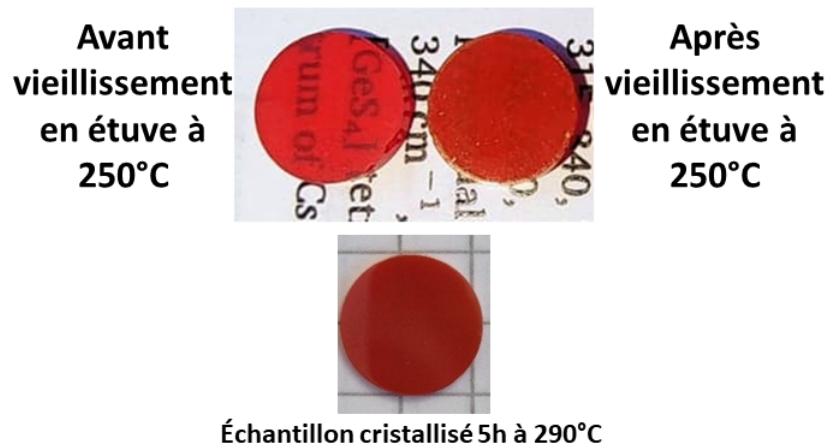


FIGURE 3.28 – Images du verre $62,5\text{GeS}_2 - 12,5\text{Sb}_2\text{S}_3 - 25\text{CsCl}$ amorphe avant et après vieillissement en étuve à 250°C pendant 5 mois.

Afin de vérifier que l'échantillon initial est complètement amorphe, une image MET de l'échantillon est présentée en figure 3.29a et un diffractogramme en figure 3.29b. L'image MET et la diffraction d'électrons associée permettent de confirmer que l'échantillon initial est totalement amorphe. Le diffractogramme obtenu par DRX ne montre pas la présence de pics cristallins, uniquement la présence d'un halo synonyme de l'état amorphe.

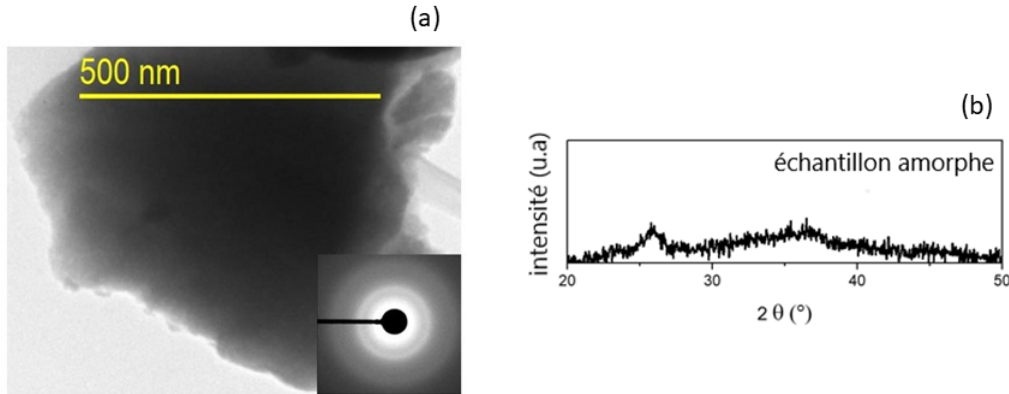


FIGURE 3.29 – (a) image MET champ clair et diffraction des électrons associée de l'échantillon avant vieillissement. (b) Diffractogramme de l'échantillon avant vieillissement.

A présent, il est intéressant de déterminer le taux de cristallinité de l'échantillon vieilli pour estimer l'impact de ce vieillissement physique. Pour déterminer ce taux de cristallinité du verre vieilli, deux techniques d'estimation du taux de cristallinité ont été utilisées et comparées : La première par DRX afin d'estimer le taux de cristallinité par la méthode des aires, en calculant l'aire des pics cristallins divisée par l'aire totale du diffractogramme avec la formule suivante :

$$X_c = \frac{A_{pics-cristallins}}{A_{pics-cristallins} + A_{halo-amorphe}} \quad (3.1)$$

Le diffractogramme est présenté en figure 3.30, et le rapport des aires a permis d'estimer un taux de cristallinité d'environ 10%.

La seconde méthode consiste à utiliser le rapport entre les ΔC_p de l'échantillon amorphe et de l'échantillon cristallisé, ce ΔC_p étant proportionnel à la quantité de phase amorphe. Pour cela un passage en MT-DSC est réalisé avant et après le vieillissement.

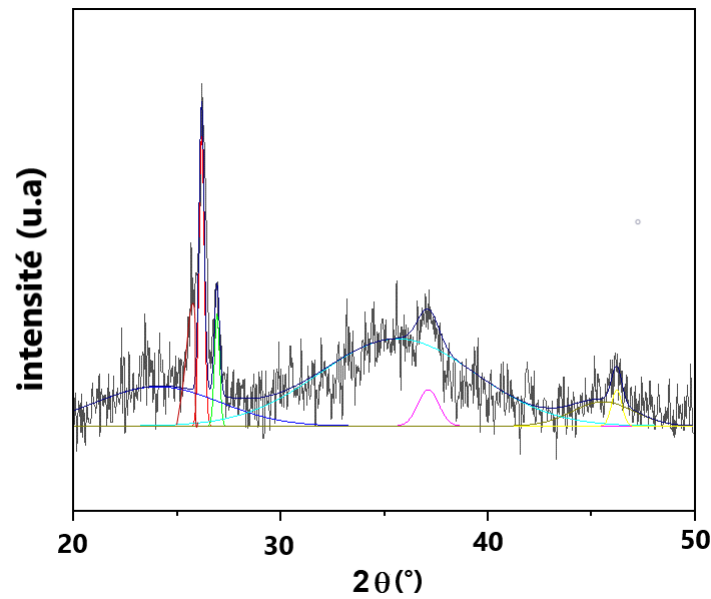


FIGURE 3.30 – Diffractogramme de l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C avec les lissages de courbes utilisés.

Les flux de chaleur reversing (associés à la transition vitreuse) normalisés sont présentés en figure 3.31. Le ΔC_p de l'échantillon amorphe étant de 0,36 J/(g.K) (correspondant à 100% de phase amorphe) et celui de l'échantillon cristallisé de 0,32 J/(g.K), le rapport de ces valeurs permet d'estimer un taux de cristallinité d'environ 11%, ce qui est en accord avec le résultat provenant des DRX et permet de conclure sur un taux de cristallinité d'environ 10%.

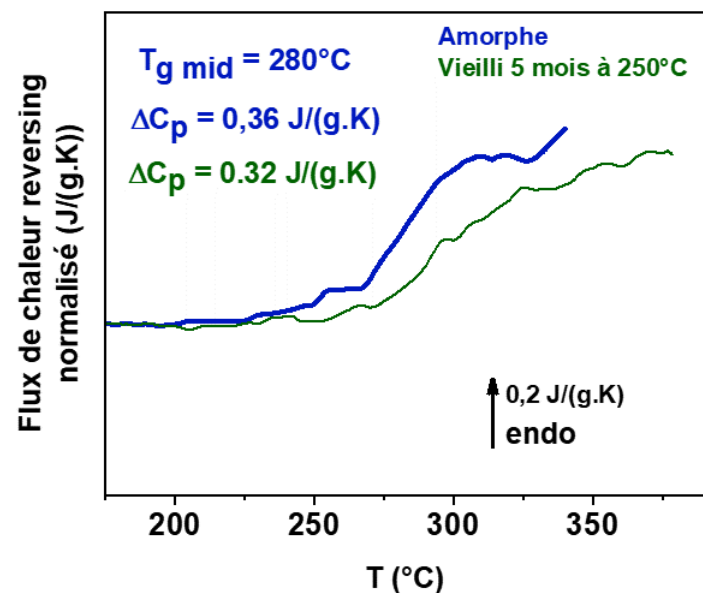


FIGURE 3.31 – Évolution des flux de chaleur MT-DSC reversing normalisés pour l'échantillon amorphe en bleu et pour l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C en vert. Les courbes sont normalisées à la vitesse de chauffe et à la masse.

Comme observé précédemment sur le sélénium, la théorie et la littérature montrent que l'échantillon doit avoir rejoint son équilibre thermodynamique avant d'entamer le processus de cristallisation sous T_g . Pour confirmer cela sur ce nouveau système, l'enthalpie de relaxation du verre mesurée expérimentalement doit avoir atteint (ou dépasser) la valeur du ΔH_∞ théorique calculée. Les données de l'échantillon vieilli sont normalisées à la quantité de fraction amorphe (seule fraction à relaxer), c'est à dire 90% ($X_c = 10\%$ déterminé précédemment). Les flux de chaleur non reversing (associés à la relaxation, cristallisation...) sont présentés en figure 3.32.

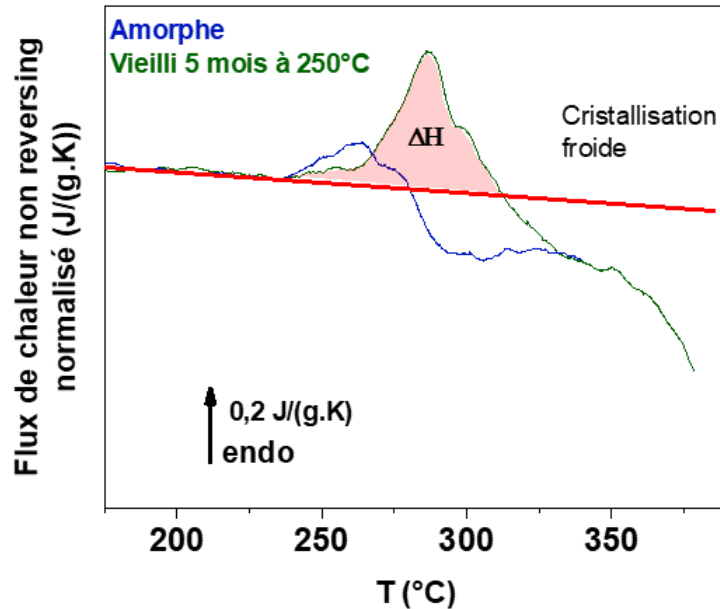


FIGURE 3.32 – Évolution des flux de chaleur MT-DSC non reversing normalisés pour l'échantillon amorphe en bleu et pour l'échantillon vieilli 5 mois à 250°C en vert. ΔH représente l'enthalpie de relaxation. La courbe de l'échantillon vieilli 5 mois est normalisée à la fraction amorphe, à la vitesse de chauffe et la masse

La valeur théorique de ΔH_∞ pour un $\Delta C_p = 0,36 \text{ J}/(\text{g.K})$, une $T_g = 280^\circ\text{C}$ et une température de vieillissement de 250°C est de $10,8 \text{ J/g}$. L'enthalpie mesurée à partir de la figure est de 11 J/g , ce qui est cohérent étant données les incertitudes de mesure. Ce résultat confirme que le verre a rejoint l'état d'équilibre thermodynamique, ce qui est en accord avec les précédentes observations et la littérature sur le fait que l'échantillon entame la cristallisation (observé visuellement et par DRX) après un certain temps une fois que celui-ci a rejoint l'équilibre thermodynamique.

L'échantillon vieilli 5 mois est analysé en MET afin d'observer les cristaux formés lors de ce vieillissement physique, une image est présentée en figure 3.33.

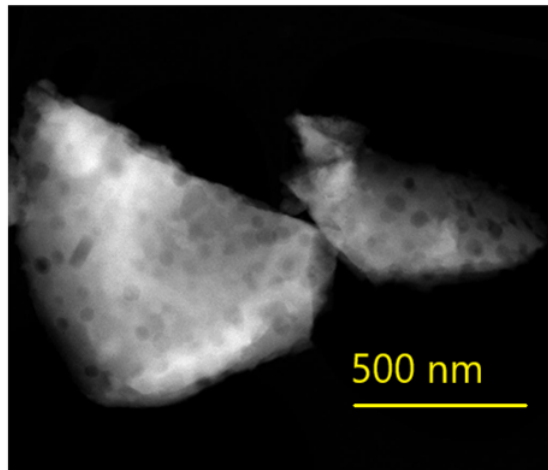


FIGURE 3.33 – Image MET du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ vieilli 5 mois à $250^\circ C$.

Des cristaux d'environ 30 nm sont observés, l'hypothèse est donc que le domaine de température de la nucléation et de la croissance cristalline sont superposés et dès l'apparition des germes, ceux-ci croissent, générant une dispersion de tailles comme observée sur l'image MET.

3.3 Conclusions

Le vieillissement physique a été étudié pour différents systèmes. Dans le premier cas, sur un matériau modèle, le sélénium amorphe. Cette étude avait pour objectif initial d'expérimenter les différents protocoles de vieillissement physique par DSC et FSC, et d'analyser les échantillons vieillis au laboratoire pendant 40 ans. Cette étude a permis d'obtenir des résultats permettant de contribuer à de nombreuses discussions actuelles sur le vieillissement physique. Premièrement, la perte enthalpique mesurée sur les échantillons vieillis 30 et 40 ans en pièce climatisée (17°C) a permis de conclure sur un verre stable une fois l'équilibre atteint pour une température de vieillissement éloignée de T_g . Le fait que l'équilibre à ΔH_∞ atteint en FSC soit équivalent (en fonction de la température de vieillissement) à celui atteint à température ambiante, permet de conclure que ces mesures FSC sur des échantillons de quelques nanogrammes sont bien représentatives du verre à l'échelle macro. Ces études FSC ont mis en évidence l'approche de l'équilibre en une ou deux étapes en fonction de l'écart entre la température de vieillissement et la température de transition vitreuse, ces minima d'énergie libre de Gibbs générant des plateaux intermédiaires sont présents uniquement dans le cas où la relaxation est gouvernée par des mouvements localisés, alors que pour de plus hautes température (proche de T_g) le mécanisme de relaxation est dominé par les mouvements coopératifs. Pour les vieillissements physiques proche de T_g , les analyses en FSC ont permis d'observer la cristallisation de l'échantillon une fois l'équilibre atteint, démontrant l'évolution du système vers son état le plus stable, le cristal.

Le second système étudié est le verre $62.5GeS_2 - 12.5Sb_2S_3 - 25CsCl$ amorphe. Les différents paramètres associés à la transition vitreuse ont pu être obtenus grâce aux expériences en MT-DSC. Le matériau a démontré une sensibilité importante à la cristallisation, notamment avec la présence d'un pic de cristallisation froide dans le domaine de la transition vitreuse, rendant les mesures complexes. L'étude en FSC a permis de répondre partiellement à ce problème, puisque cette cristallisation à T_g a pu être évitée grâce aux vitesses de chauffe importantes de l'appareil. Cependant lors du vieillissement physique in situ, après un certain temps de vieillissement, l'échantillon a de nouveau cristallisé lors de la chauffe, mettant en évidence une contribution du vieillissement physique sur un matériau sensible à la cristallisation. Une expérience en étuve à 250°C pendant 5 mois a permis d'obtenir un matériau partiellement cristallisé sous T_g , les analyses MT-DSC et DRX ont permis d'estimer un taux de cristallinité de 10% et de montrer que l'échantillon avait atteint l'équilibre thermodynamique. Les images MET ont mis en évidence des cristaux d'environ 30 nm. L'hypothèse est que le verre a atteint son équilibre thermodynamique avant d'entamer le processus de cristallisation, comme observés sur la première étude avec le sélénium. La seconde hypothèse est que les domaines de nucléation et de croissance sont très proches. Ainsi, dès l'apparition d'un germe critique, celui-ci commence à croître, expliquant la dispersion de tailles des cristaux observés (de 5 à 30 nm) ainsi que leurs tailles (> 20 nm).

Références

- [1] L. Grassia, Y. P. Koh, M. Rosa, and S. L. Simon, “Complete Set of Enthalpy Recovery Data Using Flash DSC : Experiment and Modeling,” *Macromolecules*, vol. 51, pp. 1549–1558, Feb. 2018.
- [2] D. Cangialosi, “Chapter 8 - Glass Transition and Physical Aging of Confined Polymers Investigated by Calorimetric Techniques,” in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, eds.), vol. 6 of *Recent Advances, Techniques and Applications*, pp. 301–337, Elsevier Science B.V., Jan. 2018.
- [3] J. E. K. Schawe and C. Wrana, “Competition between Structural Relaxation and Crystallization in the Glass Transition Range of Random Copolymers,” *Polymers*, vol. 12, p. 1778, Aug. 2020.
- [4] R. Androsch, E. Zhuravlev, J. W. Schmelzer, and C. Schick, “Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses,” *European Polymer Journal*, vol. 102, pp. 195–208, May 2018.
- [5] R. Pilar, P. Honcová, G. Schulz, C. Schick, and J. Málek, “Enthalpy relaxation of selenium observed by fast scanning calorimetry,” *Thermochimica Acta*, vol. 603, pp. 142–148, Mar. 2015.
- [6] A. Morvan, N. Delpouve, A. Vella, and A. Saiter-Fourcin, “Physical aging of selenium glass : Assessing the double mechanism of equilibration and the crystallization process,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 121013, July 2021.
- [7] I. Echeverria, P. L. Kolek, D. J. Plazek, and S. L. Simon, “Enthalpy recovery, creep and creep–recovery measurements during physical aging of amorphous selenium,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 324, pp. 242–255, Sept. 2003.
- [8] P. Cortés, S. Montserrat, J. Ledru, and J. M. Saiter, “Enthalpy relaxation in GeSe chalcogenide glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 235-237, pp. 522–526, Aug. 1998.
- [9] G. Belev and S. Kasap, “Amorphous selenium as an X-ray photoconductor,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, pp. 484–488, Oct. 2004.
- [10] E. Bouthegourd, *Mobilité moléculaire et amplitude des mouvements coopératifs à la transition vitreuse : effets de la pression pour des matériaux issus de bio ressources*. These de doctorat, Rouen, Jan. 2014.
- [11] J. Grenet, E. Bouthegourd, A. Esposito, A. Saiter, and J. Saiter, “Is the configurational entropic model able to predict the final equilibrium state reached by Se glasses after very long ageing durations?,” *Philosophical Magazine*, vol. 93, pp. 2932–2946, Aug. 2013.
- [12] X. Monnier, A. Saiter, and E. Dargent, “Physical aging in PLA through standard DSC and fast scanning calorimetry investigations,” *Thermochimica Acta*, vol. 648, pp. 13–22, Feb. 2017.

- [13] J. E. Schawe, "Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades," *Thermochimica Acta*, vol. 603, pp. 128–134, Mar. 2015.
- [14] B. Atawa, N. Couvrat, G. Coquerel, E. Dargent, and A. Saiter, "Impact of chirality on the Glass Forming Ability and the crystallization from the amorphous state of 5-ethyl-5-methylhydantoin, a chiral poor glass former," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 540, pp. 11–21, Apr. 2018.
- [15] X. Monnier, S. Marina, X. Lopez de Pariza, H. Sardón, J. Martin, and D. Cangialosi, "Physical Aging Behavior of a Glassy Polyether," *Polymers*, vol. 13, p. 954, Jan. 2021. Number : 6 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [16] M. C. Righetti and E. Mele, "Structural relaxation in PLLA : Contribution of different scale motions," *Thermochimica Acta*, vol. 672, pp. 157–161, Feb. 2019.
- [17] R. Wimberger-Friedl and J. G. de Bruin, "The Very Long-Term Volume Recovery of Polycarbonate : Is Self-Retardation Finite?," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 4992–4997, Jan. 1996.
- [18] R. S. Miller and R. A. MacPhail, "Ultraslow nonequilibrium dynamics in supercooled glycerol by stimulated Brillouin gain spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 3393–3401, Feb. 1997.
- [19] R. Golovchak, A. Kozdras, V. Balitska, and O. Shpotyuk, "Step-wise kinetics of natural physical ageing in arsenic selenide glasses," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 505106, Dec. 2012.
- [20] V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, "Enthalpy Recovery of Glassy Polymers : Dramatic Deviations from the Extrapolated Liquidlike Behavior," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 8333–8342, Oct. 2011. Publisher : American Chemical Society.
- [21] X. Monnier, J. Colmenero, M. Wolf, and D. Cangialosi, "Reaching the Ideal Glass in Polymer Spheres : Thermodynamics and Vibrational Density of States," *Physical Review Letters*, vol. 126, p. 118004, Mar. 2021. Publisher : American Physical Society.
- [22] Y. P. Koh and S. L. Simon, "Structural relaxation of stacked ultrathin polystyrene films," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 46, no. 24, pp. 2741–2753, 2008. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/polb.21598>.
- [23] V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, "Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 5296–5306, June 2012.
- [24] V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, "Time dependence of the segmental relaxation time of poly(vinyl acetate)-silica nanocomposites," *Physical Review E*, vol. 86, p. 041501, Oct. 2012. Publisher : American Physical Society.

- [25] S. Amanuel, A. N. Gaudette, and S. S. Sternstein, “Enthalpic relaxation of silica–polyvinyl acetate nanocomposites,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 46, no. 24, pp. 2733–2740, 2008. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/polb.21593>.

Étude des mécanismes de cristallisation du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$,
et relation avec les propriétés optiques et mécaniques

Après avoir étudié la fraction amorphe (chapitre 3), ce chapitre se concentre sur l'étude de la partie cristalline et de son évolution pour le développement de vitrocéramique à base de . Ces résultats ont été, en partie, publiés dans "Journal of Physical Chemistry C"[1]. Ce chapitre porte sur l'étude de la cristallisation du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$, réalisée à l'aide de différentes techniques d'analyse permettant de caractériser la structure de l'échelle macro à l'échelle nano.

Il a été démontré que la présence de nano-cristaux au sein d'une matrice vitreuse, peut améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant de bonnes propriétés optiques. De nombreuses combinaisons de propriétés ont été étudiées pour diverses compositions de vitrocéramiques [2][3][4][5].

En 2007, Calvez et al. [6] ont mis en évidence le rôle important du CsCl dans l'obtention d'une cristallisation contrôlée pour la formation de vitrocéramiques de chalcogénures à base de Ge-Ga-Se-CsCl. En 2011, Rozé et al. [7] ont produit une vitrocéramique de chalcogénure à base de Ge-Ga-Se transparente dans la deuxième et troisième fenêtre atmosphérique sans utiliser d'halogénures alcalins. Dans ce cas, la vitrocéramique de chalcogénure présente une plus petite fenêtre de transparence que les verres à base de Ge-Ga-Se-CsCl. En 2009, Ledemi et al. [8] ont proposé une vitrocéramique à base de Ge-Ga-S-CsCl et mis en évidence que le CsCl incorporé permettait d'obtenir un verre amorphe transparent dans le domaine du visible. Dans ce chapitre nous allons démontrer l'importance du CsCl pour le développement de vitrocéramique $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$. Ce travail est réalisé sur la composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$, élaborée en 2004 par Zhang et al. [9] comme étant la première vitrocéramique reproductible à base de soufre. Cette composition a été optimisée par Zhu et al. [10] et a démontré une amélioration de la résistance à la propagation des fissures et à la charge critique d'initiation à la fracture, tout en conservant de bonnes propriétés infrarouge. Comme le montre la littérature, cette addition de CsCl est un paramètre clef pour la production de vitrocéramiques de chalcogénures. Cela implique que la compréhension du mécanisme à l'échelle nano de la cristallisation du CsCl est nécessaire. Cette caractérisation est ici réalisée (DSC), (MT-DSC), DRX, MET et SAT afin de déterminer ce processus en terme de taux de cristallinité, d'identification de phase cristalline et de cinétique de cristallisation. Ces résultats seront comparés avec ceux concernant l'évolution des propriétés mécaniques et optiques. Cette étude apporte de nouvelles informations sur la cristallisation de ce verre lorsque 25% molaire de CsCl sont incorporées.

4.1 Cristallisation in-situ en DSC

Comme vue dans le chapitre 3, une cristallisation froide est observée dans le domaine de transition vitreuse lors de la chauffe. Afin d'étudier cette cinétique de cristallisation complète un isotherme à 350°C (température choisie dans le but d'accélérer la cinétique de cristallisation) est réalisé en DSC haute température. Le flux de chaleur résultant de cette expérience est présenté en figure 4.1.

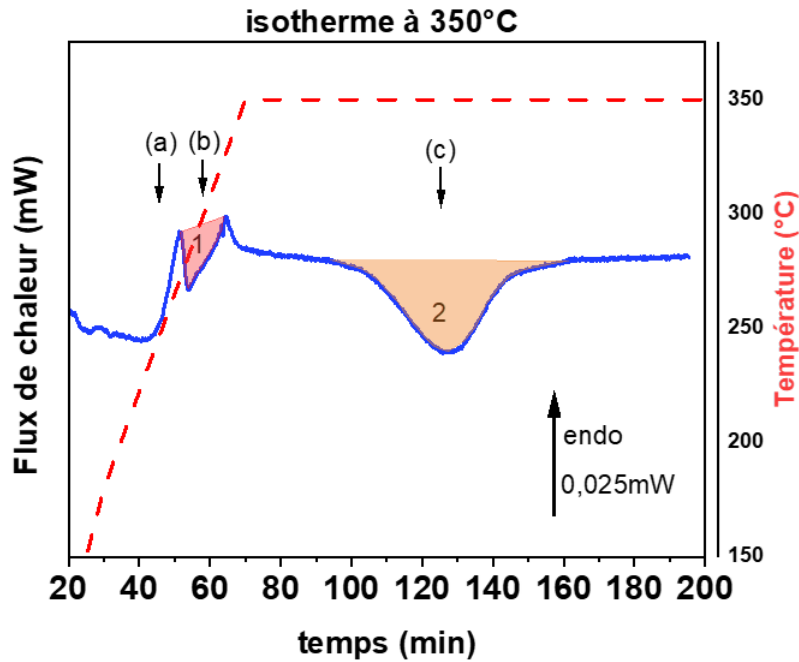


FIGURE 4.1 – Flux de chaleur obtenu par DSC durant la chauffe (70 minutes) et l'isotherme sur le verre à 350°C (130 minutes). (1) correspond au premier pic de cristallisation lors du passage de la transition vitreuse pendant la chauffe, et (2) au second et plus lent processus de cristallisation. (a) transition vitreuse, (b) premier pic de cristallisation dite "froide", (c) second pic de cristallisation).

La figure 4.1 présente une première enthalpie de cristallisation (b) lors de la chauffe et du passage de la transition vitreuse (après 40 minutes) (a) (comme observé précédemment dans le chapitre 3). Une seconde enthalpie de cristallisation (c) est observée après 30 minutes à 350°C. Cette expérience met ainsi en évidence une cristallisation en deux étapes : une première plus rapide lors de la chauffe après 50 minutes, et une seconde plus lente à plus haute température.

Ce processus de cristallisation est ensuite étudié par DRX afin d'identifier la structure de la phase cristalline et d'estimer l'évolution du taux de cristallinité.

4.2 Cristallisation in situ en diffraction des rayons X

La température optimale de ce verre pour obtenir une cristallisation contrôlée est de 290°C , c'est à dire à $T_g + 10^{\circ}\text{C}$. C'est à cette température que sont élaborées les différentes vitrocéramiques lors de cette étude (le temps de cristallisation variant). La cristallisation in-situ en diffraction des rayons X est réalisée en plaçant un échantillon sous forme de poudre dans un four. Un premier passage avant la chauffe est réalisé afin d'attester de l'état amorphe du verre, puis la chauffe jusqu'à 290°C est lancée.

Les diffractogrammes obtenus à différents temps de cristallisation à 290°C sont présentés en figure 4.2. Comme attendu, le matériau initial présente une structure amorphe. Pour des temps de cristallisation courts (inférieurs à 15h), le pic principal détecté correspond à une phase cristalline de GeO_2 , résultant d'une oxydation de surface du matériau durant la mesure in situ à l'air. Cependant, il y a quand même une contribution de la phase CsCl (en vert, pour les pics à 26° et 37°). Le taux de cristallinité mesuré pour des temps de cristallisation inférieure à 15h correspond au CsCl avec une contribution du GeO_2 (ces mesures de taux de cristallinité sont utilisées de façon qualitative pour décrire l'évolution de la microstructure et non quantitative puisque les valeurs sont faussées par la présence du GeO_2). Pour confirmer cette contribution du CsCl, des images MET ont été réalisées et seront présentées plus tard.

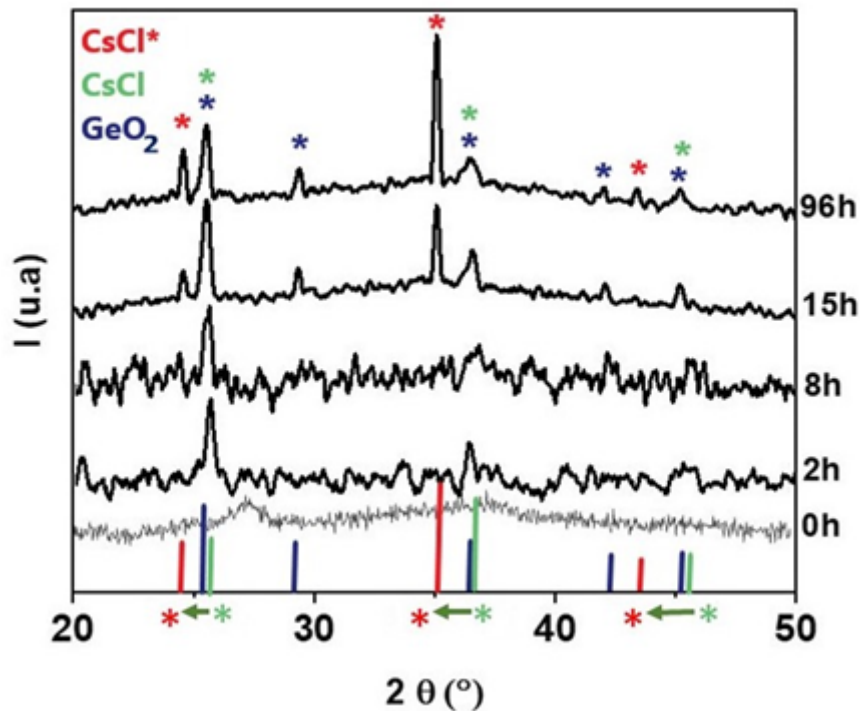


FIGURE 4.2 – Diffractogrammes de DRX en température in situ obtenus pour différents temps à 290°C . Représentation des phases théoriques de GeO_2 , CsCl ($a = 0,411 \text{ nm}$) depuis la base de donnée ICDD (International Centre for Diffraction Data), et CsCl* qui correspond à la phase CsCl avec un paramètre de maille plus grand ($a = 0,426 \text{ nm}$). Les flèches vertes présentent le décalage de ces pics vers les plus petits angles.

Pour des temps de cristallisation de plus de 15h, les pics correspondent à la phase CsCl classique et présentent un paramètre de maille égale à 0,411nm. Ces pics apparaissent avec d'autres pics qui peuvent être attribués à la même structure cristallographique mais décalés vers les plus petits angles, c'est à dire avec un paramètre de maille plus grand. A partir de la loi de Bragg [11], ce paramètre de maille est estimé à 0,426nm, et correspond à une augmentation de 3,7%. Une telle dilatation de la structure cristalline peut résulter de l'insertion de gros atomes dans la structure CsCl ou d'une substitution du Cl par un autre élément.

Afin de quantifier cette cinétique de cristallisation, le taux de cristallinité a été estimé à partir des données de DRX. L'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps de cristallisation est présentée en figure 4.3. Ce taux de cristallinité (X_c) est estimé à partir du calcul du rapport entre les aires des pics cristallins (associés au CsCl et à la contribution initiale du GeO_2) et de l'aire totale (fractions amorphe + cristalline) du diffractogramme. La contribution du GeO_2 rend cette estimation non quantitative mais qualitative et permet tout de même de mettre en évidence les différentes étapes. De plus, on observe qu'au delà de 15h il n'y a plus de formation de GeO_2 (et donc que la variation du X_c ne dépend que de la formation du CsCl*). Une première étape de cristallisation rapide est observée jusqu'à 20h (attribuée au CsCl et au GeO_2) dans la section 1. Ensuite, un plateau (X_c constant) est présent de 20h à 60h (section 2). Une troisième et dernière étape, avec une nouvelle augmentation du taux de cristallinité est ensuite observée, mettant en évidence une seconde cinétique de cristallisation (attribuée uniquement à la formation de CsCl*) en section 3. Ce résultat est en accord avec l'observation précédente de deux pics de cristallisation par DSC, et met de nouveau en évidence une cristallisation en deux étapes.

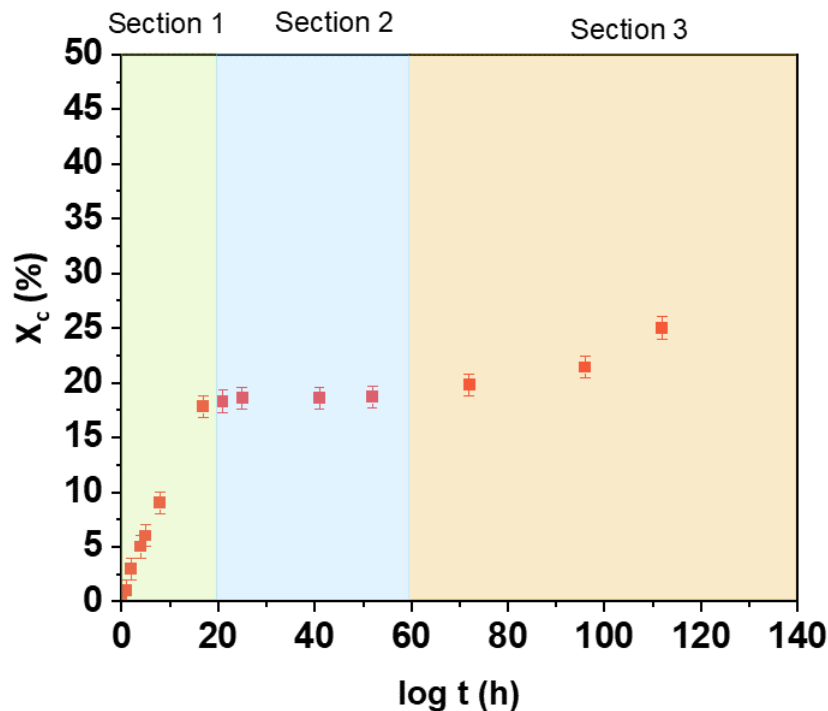


FIGURE 4.3 – Évolution du taux de cristallinité (X_c) en fonction du temps de cristallisation du verre à 290°C.

Ces données sont comparées dans le paragraphe suivant avec les évolutions des propriétés optiques et mécaniques.

4.3 Propriétés du verre et vitrocéramiques associées

Les propriétés les plus intéressantes pour l'application de cette vitrocéramique en tant que lentille infrarouge, sont la conservation d'une bonne transmission optique dans l'infrarouge tout en améliorant les propriétés mécaniques du verre.

4.3.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques, et notamment la transmission peuvent être impactées par la cristallisation, ainsi une étude infrarouge présentée en figure 4.4 a été réalisée dans le laboratoire Verres et Céramiques de Rennes par E. Lavanant.

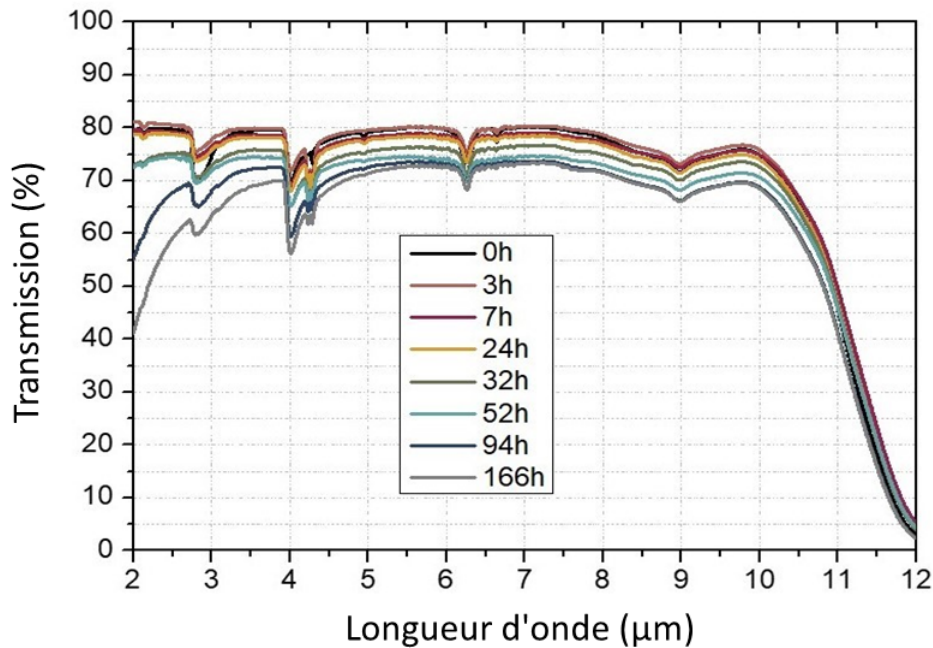


FIGURE 4.4 – Spectres de transmission infrarouge de la vitrocéramique cristallisée à 290°C pour différents temps de 0h à 166h.

Lors des premières heures de cristallisation ($< 24\text{h}$) l'évolution de la transmission est relativement constante, mais pour des temps de cristallisation de plus de 32h, les pertes de transmissions due aux diffusions de Rayleigh apparaissent progressivement, indiquant des changements structuraux significatifs comme l'augmentation du taux de cristallinité observés par DRX.

4.3.2 Propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques (résistance à la propagation des fissures K_c et charge critique d'initiation à la fracture P_c) en fonction du temps de cristallisation à 290°C a été caractérisée par Zhu et al.[10] pour le même verre et est présentée en figure 4.5.

Dans un premier temps, une rapide augmentation de la charge critique à l'initiation des fractures a lieu jusqu'à 20h, la résistance à la propagation des fissures restant constante jusque

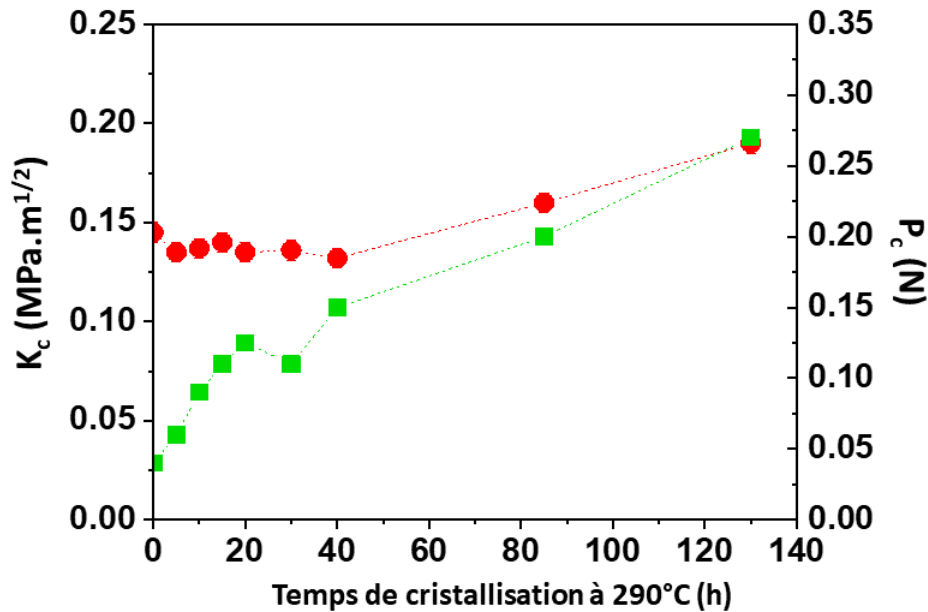


FIGURE 4.5 – Évolution de la résistance à la propagation des fissures K_c (cercles rouges) et de la charge critique à l'initiation des fractures P_c (carrés verts) de la vitrocéramique obtenu en fonction du temps de cristallisation à 290°C [10].

là. Après 40h, ces deux propriétés mécaniques augmentent linéairement jusqu'à 140h. Ces deux étapes d'évolution semblent en adéquation avec les deux étapes de cristallisation observées précédemment par les analyses DRX et DSC. Cette première augmentation de la charge critique à l'initiation des fractures correspond à la première augmentation du taux de cristallinité pour les mêmes temps de cristallisation. Ensuite un plateau stable entre 20h et 40h est observé pour les propriétés mécaniques ainsi que pour le taux de cristallinité. La seconde augmentation après 40h correspond à l'amélioration des propriétés mécaniques et peut être associée à la seconde augmentation du taux de cristallinité observée après 50h de cristallisation à 290°C.

4.3.3 Conclusions

Les analyses à l'échelle macro du verre ont permis de mettre en évidence par DSC et DRX un processus de cristallisation en deux étapes, ce processus de cristallisation a ainsi pu être corrélé aux évolutions des propriétés mécaniques et optiques du matériau en fonction du temps de cristallisation.

Il est ainsi possible de conclure que l'amélioration des propriétés mécaniques du verre de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ est possible, par la génération de nanocristaux, sans pour autant affecter la transparence dans la région mid-infrarouge entre 8 et 12 μ m, et en ne modifiant que très peu la bande entre 3 et 5 μ m.

4.4 Étude de la cristallisation par MET

Après avoir étudié le système à l'échelle macro, la suite de cette étude est réalisée à l'échelle nano afin d'aller observer et caractériser ces nanocristaux responsables de la modification des propriétés mécaniques et optiques. Différentes vitrocéramiques ont été étudiées par MET afin d'observer l'évolution des cristaux avec le temps de cristallisation (0h, 1h, 9h, 15h, 96h) à 290°C.

4.4.1 Échantillon amorphe

L'étude de l'échantillon amorphe a permis de valider la méthode de préparation d'échantillons et de vérifier l'état amorphe du verre ainsi que la composition de celui-ci par EDS (energy dispersive spectroscopy). La figure 4.6 présente une image MET en champ clair de l'échantillon amorphe ainsi que le cliché de diffraction des électrons associé.

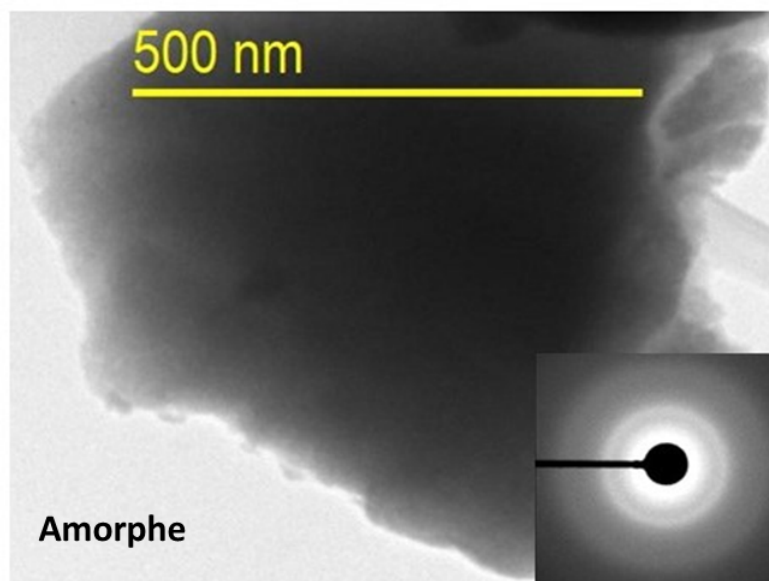


FIGURE 4.6 – Image MET en champ clair du verre initial et diffraction des électrons associée.

Les résultats MET sur l'échantillon amorphe ont confirmé l'état amorphe du verre, la diffraction des électrons présente un halo diffus représentatif de cet état amorphe. Cependant, lors d'observations en HR-MET (Haute Résolution, permettant de distinguer une zone présentant un ordre d'une zone amorphe) à l'échelle nano, certaines zones cristallisaient et puis redevaient amorphes, mettant en évidence une sensibilité du matériau aux électrons qui sous l'impact du faisceau peut cristalliser ou s'amorphiser comme le montre la figure 4.7 avec l'image MET haute résolution et la zone qui présente un ordre (carré rouge).

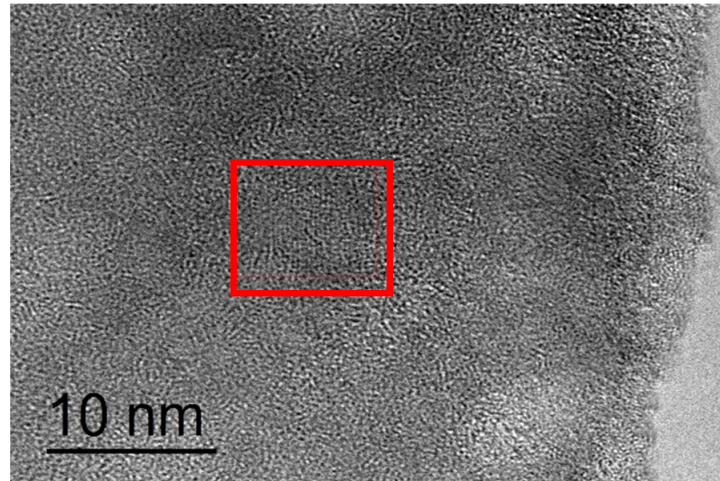


FIGURE 4.7 – Image MET haute résolution de l'échantillon amorphe. Le rectangle rouge met en évidence une zone présentant un ordre local.

Un essai de cristallisation in situ en température au MET a été réalisé, cependant l'impact des électrons couplé à la température appliquée n'a pas permis d'obtenir de résultats cohérents. En effet dès 200°C ($T_g - 80^{\circ}\text{C}$) l'échantillon a commencé à cristalliser, les cristaux apparaissant en sombre sur l'image, ne permettant pas de reproduire la cinétique de cristallisation réelle du matériau. Une image MET de cette cristallisation in situ est présentée en figure 4.8.



FIGURE 4.8 – Image MET champ clair de l'échantillon amorphe cristallisé in situ en MET à 200°C pendant 12 minutes.

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure, l'expérience in situ n'étant pas possible, l'étude MET de différentes vitrocéramiques cristallisées ex situ à 290°C pour différentes durées

est présentée dans le prochain paragraphe.

4.4.2 Les vitrocéramiques

Des disques d'échantillons amorphes ont été cristallisés à différents temps à 290°C (température optimale pour une cristallisation contrôlée), de 10min jusqu'à 96h. Les vitrocéramiques cristallisées 10min, 1h, 9h, et 96h ont ensuite été analysées par MET, les images réalisées sont présentées en figure 4.9.

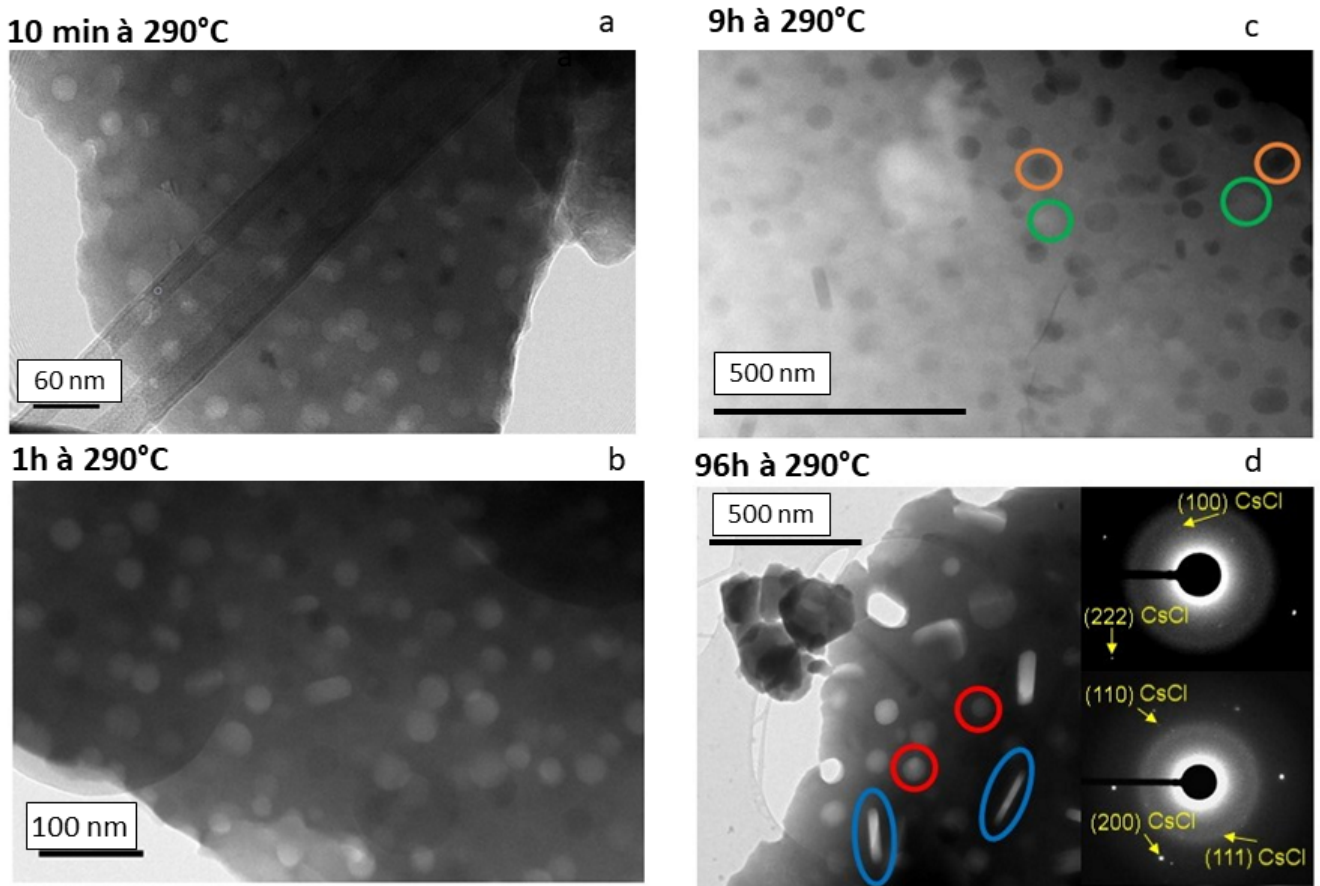


FIGURE 4.9 – Image MET d'une vitrocéramique cristallisée à 290°C pour différents temps (10min, 1h, 9h, 96h). (a) Image MET champ clair de l'échantillon cristallisé 10 minutes à 290°C. (b) Image MET champ clair de l'échantillon cristallisé 1h à 290°C (c) image STEM-HAADF de l'échantillon cristallisé 9h (les cristaux dissous présentent un contraste sombre et sont entourés en orange, les cristaux conservés sont entourés en vert). (d) Image MET champ clair et diffraction des électrons associée de l'échantillon cristallisé 96h à 290°C (cristaux sphériques en rouge et allongés en bleu).

Sur les images réalisées en champ clair, les cristaux étant composés de césium (atome lourd en comparaison à ceux de la fraction amorphe), ceux-ci devraient apparaître dans un contraste plus sombre que la matrice or ici les cristaux apparaissent brillants. Ce résultat montre que lors de la préparation des échantillons pour l'étude en MET, les cristaux semblent se dissoudre. Malgré la modification du protocole de préparation d'échantillons, avec différents solvants (éthanol, acétone, chloroforme) ou encore sans solvant, les cristaux semblent toujours partiellement

dissous en majorité dans les parties les plus fines. Cela rend les observations MET complexes puisqu'il est nécessaire de trouver des cristaux non dissous dans des zones suffisamment fines pour que la transmission des électrons soit possible. Comme le montre la figure 4.9c, présentant des cristaux totalement dissous (trous), partiellement dissous (rond orange) ou non dissous (rond vert, les plus intéressants pour les mesures de compositions).

4.4.3 Morphologies et composition des cristaux

A partir des images MET précédentes, deux morphologies de cristaux sont observées, visibles en 2D par des cercles (ronds rouges) et des formes élongées (entourées en bleu) sur la figure 4.9d. Ces images étant des projections 2Ds d'objets 3D, elles dépendent de l'orientation du cristal. En effet, un disque peut apparaître soit sous forme de bâtonnet ou de cercle en fonction de son orientation. Dans ce matériau, les cristaux devraient présenter une orientation aléatoire. Puisqu'une plus grande proportion de cercle (2D) peut être observée, cela suppose que deux morphologies de cristaux différentes se sont développées au cours de la cristallisation : des sphères (cercles en 3D) et des disques (ou bâtonnets). En accord avec les résultats DRX précédents, les points de diffraction observés en MET en figure 4.9d sont attribués uniquement à la phase CsCl et donc tous les cristaux présentent la même structure cristalline. Le changement de paramètre de maille du CsCl mesuré en DRX est trop faible pour être mesuré sur les clichés de diffraction des électrons.

Les tailles de cristaux en fonction de leur morphologie ont été mesurées pour les différents temps de cristallisation afin de comparer l'évolution de la fraction volumique et du diamètre équivalent (diamètre des cristaux sous forme de disques ramenés à des sphères en fonction du volume) en fonction de la morphologie développée, comme présenté en figure 4.10. Ces résultats mettent en avant que pour des temps de cristallisation courts, uniquement des sphères sont présentes, puis une augmentation du temps de cristallisation entraîne progressivement l'augmentation de la fraction volumique des disques. A partir de 96h, le diamètre équivalent devient plus important pour les disques que pour les sphères, indiquant une croissance préférentielle pour les disques.

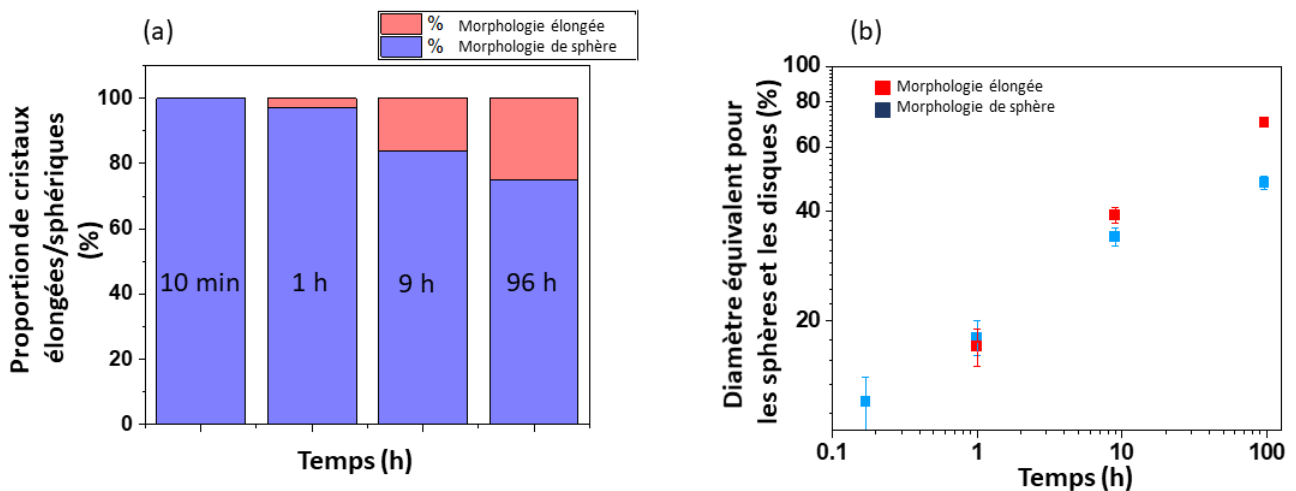


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les cristaux de morphologie sphérique et élongée. (a) proportion de cristaux de chaque morphologie. (b) diamètre des cristaux sphériques et diamètre équivalent (voir le texte pour plus de détails) des cristaux élongés.

La composition des cristaux a été mesurée par EDS sur un échantillon cristallisé 9h, les résultats sont présentés en figure 4.11.

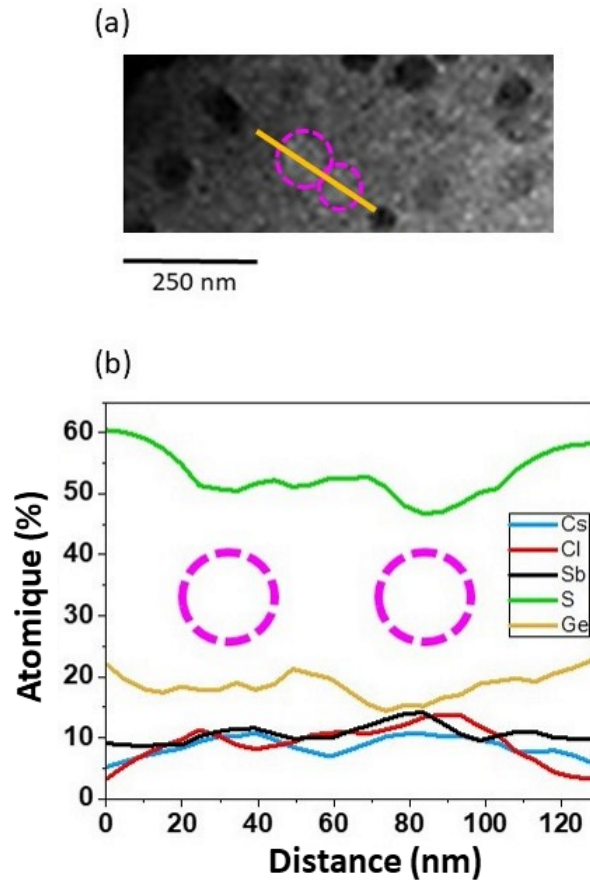


FIGURE 4.11 – Vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C : (a) image STEM-HAADF, ligne de profil d'analyse EDS représentée par la ligne jaune traversant deux cristaux sphériques (cercles roses). (b) Résultat EDS présentant une augmentation locale en concentration de Cs, Cl et Sb dans les cristaux.

Ces résultats en figure 4.11 montrent une image HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field - Scanning TEM) de la vitrocéramique. Les disques sombres sont des cristaux de CsCl dissous et la ligne jaune représente la ligne de profil EDS réalisée à travers deux cristaux piégés dans la matrice amorphe (empêchant la dissolution de ces cristaux). Le profil collecté en figure 4.11b présente une augmentation de la concentration en césium et en chlore comme attendu pour des cristaux de CsCl. Une augmentation de la concentration en antimoine est aussi observée et sera discutée plus loin. Cela confirme la présence des cristaux CsCl dès les premières heures à 290°C, malgré que ceux-ci ne soient pas détectés en DRX.

Les mêmes mesures ont été réalisées à travers des cristaux de différentes morphologies sur la vitrocéramique cristallisée 96h à 290°C et sont présentés en figure 4.12a, avec une première morphologie (en rose) et la seconde morphologie (en orange).

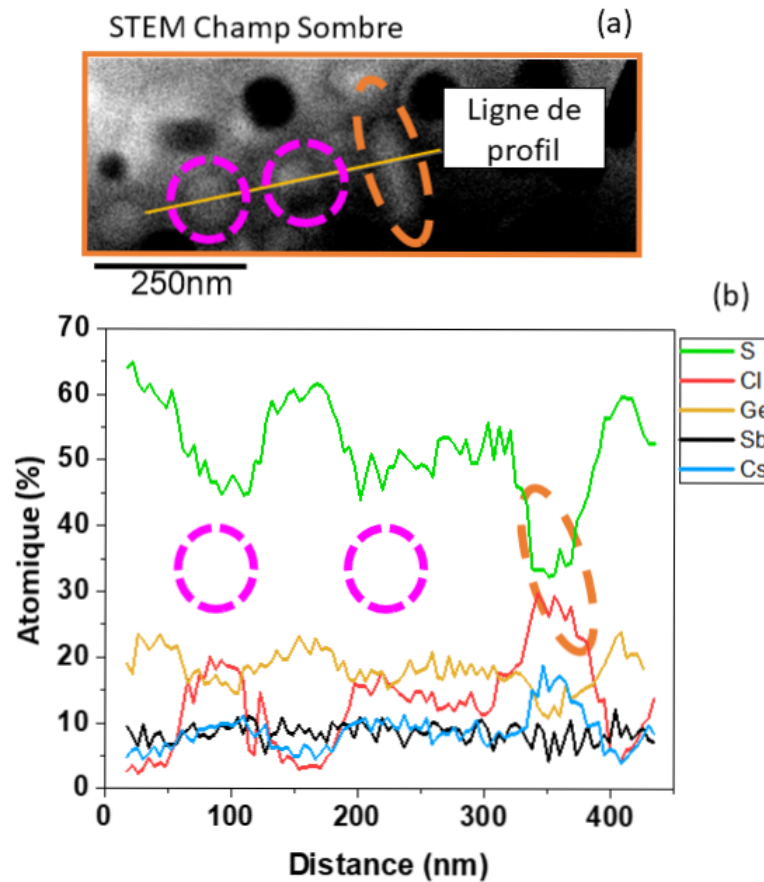


FIGURE 4.12 – (a) Image en STEM-HAADF de la vitrocéramique cristallisée 96h à 290°C. Deux cristaux "sphériques" représentés par les cercles roses et un cristal allongé avec l'ellipse orange. (b) Résultats EDS montrant les fluctuations de concentrations le long de la ligne de profil jaune en (a).

La ligne de profil EDS en figure 4.12b montre que pour les deux morphologies, et comme attendu, une augmentation de la concentration en césium et en chlore est observée dans les régions cristallines. Ces cristaux étant entourés complètement de matrice amorphe (permettant ainsi d'observer des cristaux non dissous), ces mesures ne permettent pas de mesurer la composition exact des cristaux et c'est pourquoi le rapport Cs/Cl est loin de la stoechiométrie attendue. Cependant, ces résultats montrent que la contribution de la matrice amorphe (avec la concentration du soufre principalement) est plus petite pour la morphologie sous forme de disque (ellipse orange). Ce résultat prouve que cette seconde morphologie est bien une forme de disque et non de bâtonnet puisque dans ce cas la contribution de l'amorphe devrait être similaire (ou plus faible) à la morphologie en sphère comme le montre le schéma en figure 4.13 avec la représentation de profil d'un cristal sous forme de sphère, de disque ou de bâtonnet.

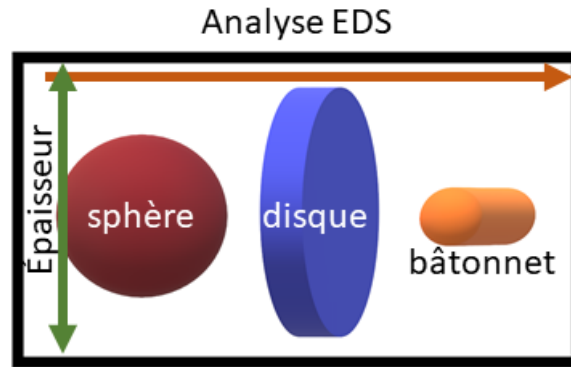


FIGURE 4.13 – schéma (vu de côté) de l'analyse EDS de cristaux sous de forme de sphère, disque ou bâtonnet conservés dans la matrice amorphe pour observer la contribution de celle-ci en fonction du cas.

La ligne de profil EDS sur la figure 4.12 b, présente une concentration en antimoine constante. En considérant que l'épaisseur de l'échantillon est constante, une diminution de la concentration en antimoine est attendue lors du passage dans la seconde morphologie en disque puisque il y a moins de contribution de la fraction amorphe. Or ce n'est pas ce qui est observé, indiquant un enrichissement de la fraction cristalline en antimoine dans le cristal. Cette hypothèse serait en accord avec les observations en DRX présentant un paramètre de maille plus large après un certain temps de cristallisation (potentiellement due à une substitution d'atomes de Cl par un atome plus gros ou par l'insertion d'un atome dans les sites octaédriques ou tétraédriques, atome prenant plus de place que ces sites le permettent et dilatant ainsi la maille), où la croissance des cristaux sous forme de disque prédomine. Cependant, les précédents résultats sur des cristaux sous forme de sphères présentent eux aussi une augmentation de la concentration en antimoine, donc l'antimoine viendrait enrichir la fraction cristalline après un certain temps de cristallisation, puis certains cristaux (les plus gros) effectueraient une transition sphère/disque après un certain temps, favorisée par l'enrichissement en antimoine.

Afin de localiser au mieux cet enrichissement en antimoine dans les trois dimensions du cristal, un échantillon cristallisé 9h et un échantillon cristallisé 96h à 290°C ont été étudiés par sonde atomique tomographique.

4.5 Étude de la cristallisation par SAT

Comme présenté dans le chapitre 2, la SAT assistée par laser permet d'obtenir un volume en 3 dimensions d'un échantillon tout en connaissant la nature chimique de chaque atome. Les premiers essais ont été réalisés sur un échantillon amorphe afin d'observer le comportement du matériau lors de la préparation des échantillons au FIB et en SAT, et de tester quelques paramètres qui influencent la mesure de la composition puisque cette composition de verre n'a jamais été étudié par SAT.

Comme observé par les expériences précédentes en MET, l'échantillon présente une certaine fragilité face aux électrons. La préparation des pointes au MEB/FIB fut complexes puisque

lors de la dernière étape de l'usinage annulaire où la pointe doit atteindre un diamètre à son extrémité de 100 nm, un courant d'imagerie trop important entraînait la destruction totale de cette pointe. Il a donc fallu réaliser cette dernière opération sans imager la pointe et donc sans être sûr de son diamètre final, ce qui a contribué notamment au taux d'échec élevé des expériences en SAT [12][13]. L'autre paramètre qui a contribué à ce taux d'échec important est le comportement du matériau en SAT qui sera discuté plus tard et notamment sur les échantillons cristallisés.

4.5.1 Optimisation des paramètres de mesures

Des pointes de l'échantillon amorphe de $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ ont été préparées et passées en SAT, l'objectif ici étant de comparer quelques paramètres, tel que la longueur d'onde du laser, la puissance du laser ou la tension appliquée à la pointe [14][15], afin de réaliser par la suite l'étude sur des échantillons cristallisés. L'objectif est d'obtenir des paramètres nous permettant d'analyser l'échantillon sans que celui-ci ne soit détruit au début de l'analyse, et d'obtenir un spectre de masse avec le meilleur rapport signal/bruit et la meilleure résolution [16].

La figure 4.14a, présente une image 3D de l'échantillon amorphe avec 200 000 atomes. En vert sont représentés les atomes de soufre (principal élément de l'amorphe) et en rose les atomes de césium (principal élément de la phase cristalline), on observe ainsi clairement l'état amorphe du système avec une répartition homogène des atomes. La figure 4.14b présente l'évolution en concentration de soufre, césium et antimoine selon l'axe z, preuve ici, de la répartition homogène des atomes dans la pointe.

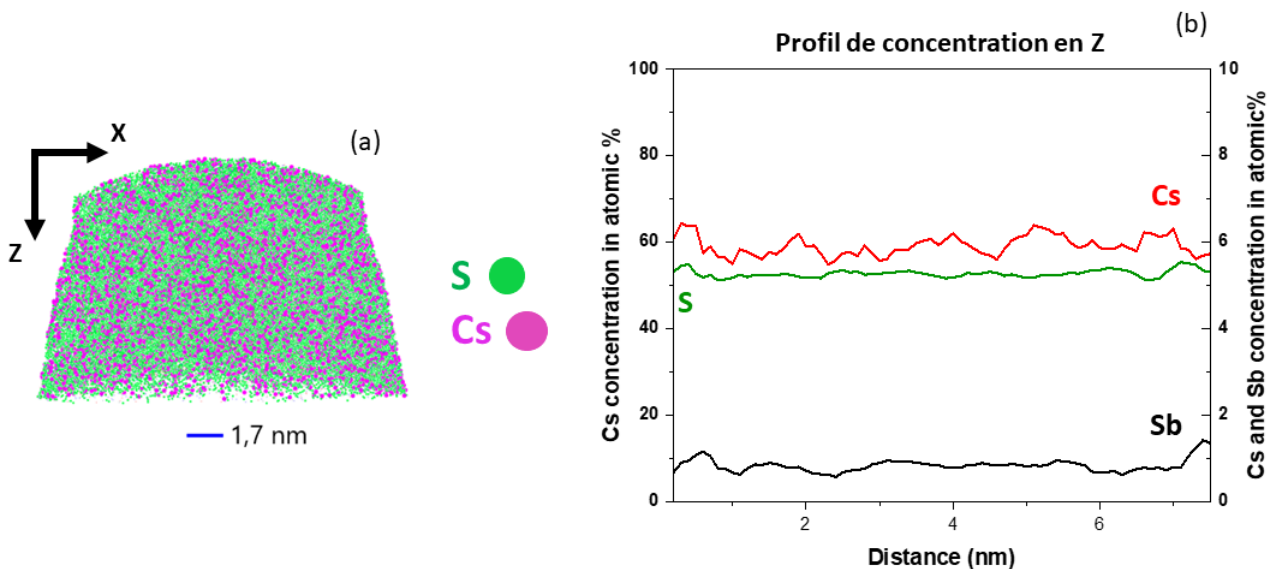


FIGURE 4.14 – Analyse SAT de l'échantillon amorphe. (a) Reconstruction 3D de la pointe (200 000 atomes, en vert les atomes de soufre et en rose les atomes de césium). (b) Profil de concentration en Z du soufre, du césium et de l'antimoine.

Le tableau 4.1 ci-dessous résume les différents essais réalisés sur l'échantillon amorphe. Les premiers essais avec une longueur d'onde de 515 nm, une tension de 6 kV et une puissance laser variant de 4 nJ, 12 nJ et 25 nJ sont réalisés en restant à un champ statique similaire (environ 57). Le champ statique est déterminé par le rapport des ions S^+ et S^{2+} détectés.

TABLE 4.1 – Mesures des compositions pour différents paramètres utilisés sur l'échantillon amorphe.

	champ statique	Puissance laser (nJ)	λ (nm)	Tension (kV)	S (at%)	Ge (at%)	Sb (at%)	Cs (at%)	Cl (at%)
Théorique					54,2	20,9	8,2	8,2	8,2
A	x	4	515	6	x	x	x	x	x
B	57	12	515	6	62,7	26,8	1,6	6,2	2,6
C	55	25	515	6	63,4	27	1,4	11,4	2,3
D	59	16	343	2	67,6	26,4	0,4	3,7	1,9

Le spectre de masse à 4 nJ étant trop bruité il n'est pas possible d'extraire une mesure de composition. Le spectre de masse à 25 nJ présenté en figure 4.15 a permis de s'apercevoir qu'une plus haute puissance laser permettait d'obtenir un spectre de masse correct et d'avoir une meilleure mesure de la composition, malgré des difficultés rencontrées tout au long de ces expériences pour détecter le chlore et l'antimoine qui seront discutés plus tard. La variation de la longueur d'onde du laser en passant de 515 nm à 343 nm n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats sur la mesure de composition.

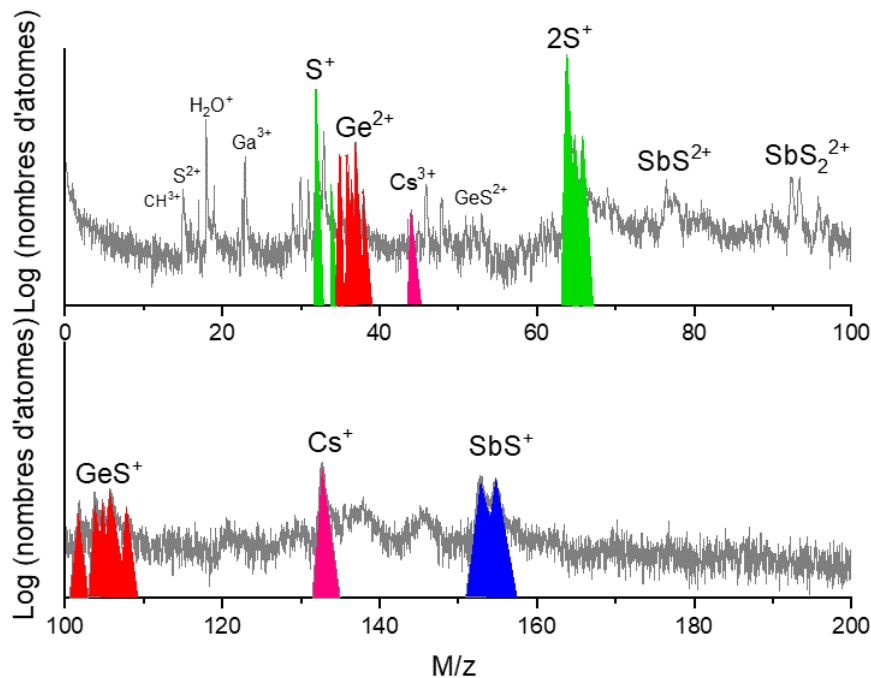


FIGURE 4.15 – Spectre de masse de l'échantillon amorphe.

4.5.2 Les vitrocéramiques

L'étude sur les vitrocéramiques est réalisée à 515 nm et 25 nJ. La différence avec l'étude de l'échantillon amorphe a été dans la préparation de l'échantillon avec un dépôt métallique de cuivre qui a malheureusement diffusé dans le matériau et généré des pics sur le spectre de masse. La figure 4.16 présente le spectre de masse obtenu pour l'étude des échantillons de $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ cristallisés. La complexité de ce spectre de masse, avec un nombre de pics important a nécessité un certain temps avant de pouvoir indexer chaque pic, il a notamment fallu utiliser un programme spécifique réalisé sur Matlab (développé par I. Blum) afin de trier les possibilités de combinaison de chaque molécule, ainsi que la répartition des isotopes, afin de confirmer chaque pic. La présence de pics de cuivre est associée à la diffusion de la couche de métallisation nécessaire à l'imagerie MEB/FIB précédente. Grâce à l'indexation de ce spectre de masse, la nature de chaque atome détecté est ainsi connue. On peut s'apercevoir, grâce aux rapports isotopiques et aux taux d'abondances naturels que le chlore Cl^+ et le germanium Ge^{2+} à $m/z = 35$ et 37 sont superposés. La déconvolution se fait à partir des pics de germanium sans recouvrement, ainsi le nombre théorique d'atomes qui devrait se trouver dans les pics à 35 et 37 est connu, le surplus d'atomes trouvé correspond aux atomes de chlore (cependant très peu de chlore est détecté, 2% au lieu de 8,2%) [16].

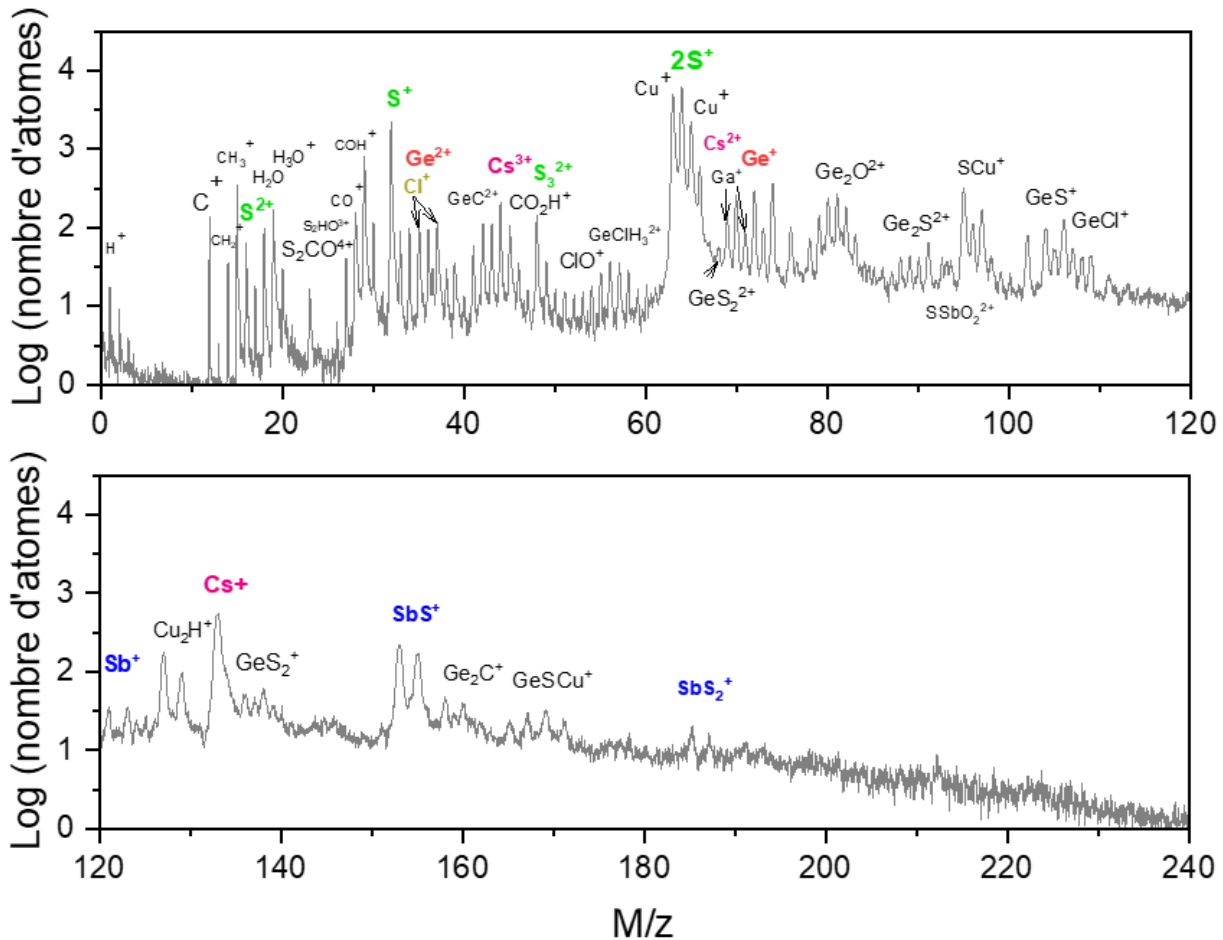


FIGURE 4.16 – Spectre de masse de l'échantillon cristallisé 96h à 290°C.

Les premiers résultats ont mis en évidence une différence importante de champ d'évaporation entre les zones cristallines et les zones amorphes, ce qui a engendré des ruptures de pointes lorsque l'échantillon passait d'une zone amorphe (à haut champ d'évaporation) à une zone cristalline (à bas champ d'évaporation), et qui est la seconde raison au taux d'échec élevé [16].

Ce résultat est visible sur les figures 4.17 et 4.18 présentant une reconstruction 3D d'un échantillon cristallisé 9h et 96h à 290°C respectivement.

Le graphique en figure 4.17 présente l'évolution de la tension appliquée qui varie au cours de l'analyse avec le diamètre de la pointe qui augmente et le champ d'évaporation nécessaire. Lorsque l'analyse arrive sur la partie cristalline, la tension baisse mais pas suffisamment rapidement pour éviter la rupture de la pointe puisque le champ d'évaporation est trop haut pour le cristal.

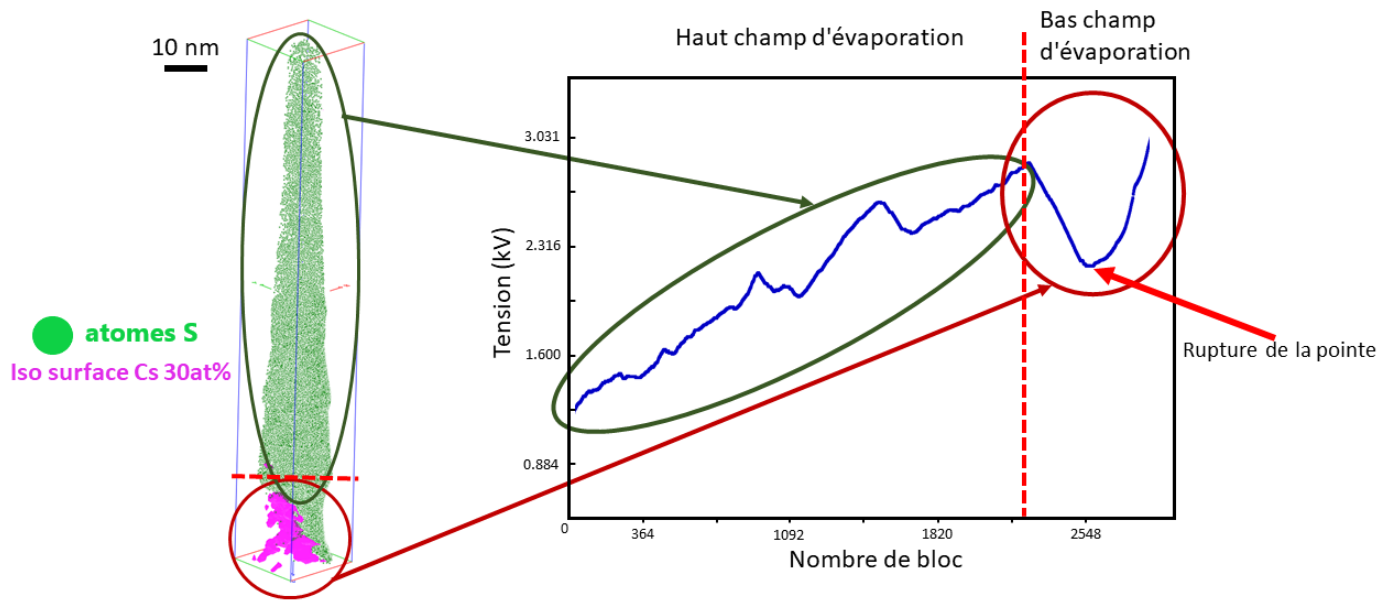


FIGURE 4.17 – Analyse d'un échantillon cristallisé 9h à 290°C. Reconstruction 3D de la pointe (en vert les atomes de soufre et en rose un isosurface du césium à 30%) avec l'évolution de la tension au cours de l'analyse.

A l'inverse, la caractérisation de la pointe est possible lorsque celle-ci débute par le cristal et passe ensuite à l'amorphe comme le montre la figure 4.18. On observe sur la courbe d'évolution de la tension, l'augmentation de la tension lors du passage depuis le cristal à l'amorphe, confirmant cette différence de champ d'évaporation.

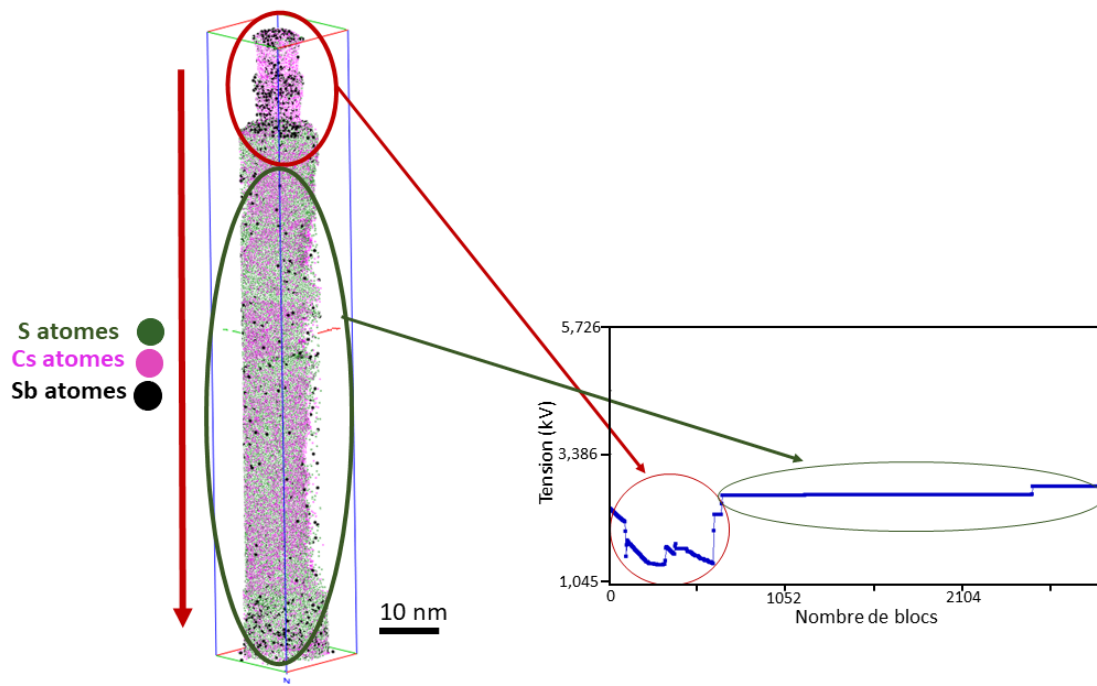


FIGURE 4.18 – Analyse d'un échantillon cristallisé 96h à 290°C. Reconstruction 3D de la pointe (en vert les atomes de soufre, en rose le césium et en noir l'antimoine) avec l'évolution de la tension au cours de l'analyse.

Les vitrocéramiques sélectionnées pour cette étude en SAT sont les échantillons cristallisés 9h et 96h à 290°C. Les cristaux présents dans ces échantillons présentent un diamètre entre 30nm et 60nm, ne permettant pas d'observer un cristal entier dans une pointe à cause des dimensions de celle-ci. Ainsi dans cette étude ce sont des interfaces amorphe/cristal qui sont observées. Comme montré par analyse EDS, la répartition des atomes d'antimoine (voir figure 4.18) ne semble pas homogène, et se concentre au niveau de la partie cristalline (plus de détails sur cette répartition de l'antimoine sont discutés ci-après).

La faible présence de chlore a été expliquée par une étude en MET d'un échantillon préparé au FIB (afin de reproduire ce que l'échantillon subit lors de la préparation d'une pointe pour le passage en SAT). Le résultat EDS réalisé sur l'échantillon et l'image MET associée sont présentés en figure 4.19. Cette expérience permet de montrer que la préparation au FIB entraîne la dissolution des cristaux, c'est pour cela que l'on observe principalement des interfaces. Le résultat EDS montre aussi que le chlore n'est plus présent dans le matériau. Ainsi, cette préparation au FIB semble faire disparaître une partie des cristaux, et donc une bonne partie du chlore du matériau.

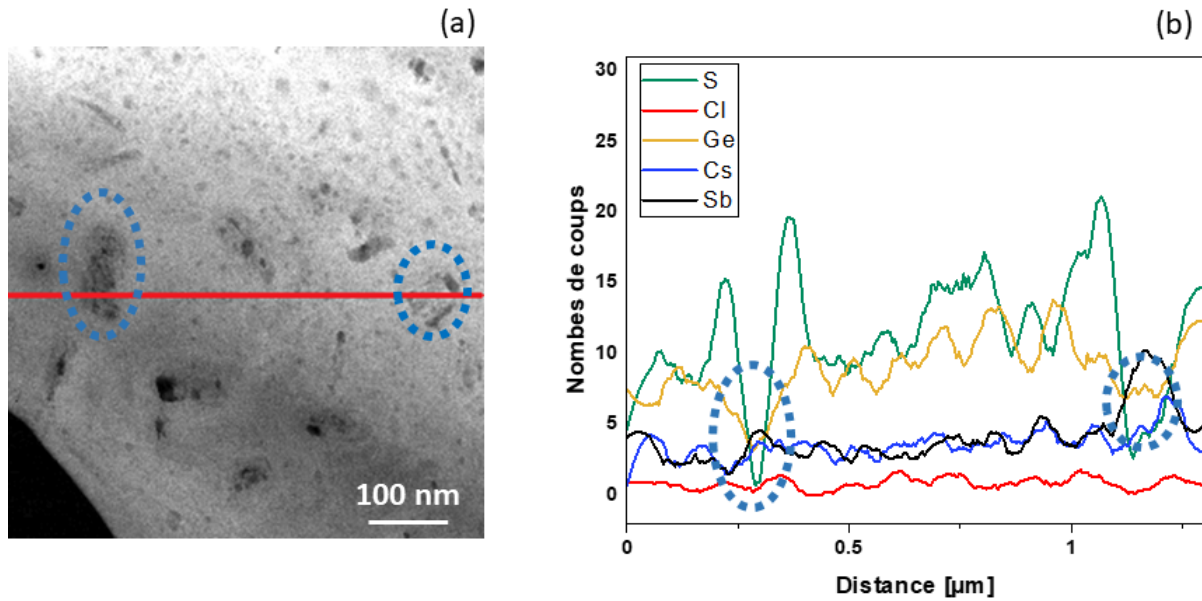


FIGURE 4.19 – Étude d’une lame MET d’un échantillon cristallisé 96h à 290°C. (a) Image MET champ sombre, la ligne rouge représente la ligne d’analyse EDS. (b) Résultat EDS avec l’évolution des concentrations en soufre, césium, germanium, chlore et antimoine le long de la ligne de profil.

La phase cristalline a été identifiée à l’aide de la variation de concentration en césium au sein du matériau, le césium étant majoritaire dans la phase cristalline et le chlore n’étant que très peu détecté en SAT [17][18]. C’est ainsi que la séparation est faite pour l’analyse.

L’objectif ici étant d’aller étudier où se positionne les atomes d’antimoine, différents essais ont été réalisés, les résultats principaux sont présentés ci-après. Les représentations avec les isocourbes permettent d’observer sur des tranches 2D les zones de concentration élevées en soufre, césium et antimoine. Les profils d’érosions réalisés lorsque la forme du cristal le permettait (les déformations des cristaux sont dues aux aberrances de trajectoires des ions mais aussi à cette différence de champ d’évaporation) montrent l’évolution en concentration du soufre, césium et antimoine depuis le coeur du cristal vers l’extérieur en utilisant le protocole décrit dans la référence [19].

La Figure 4.20 présente en (a) la reconstruction 3D d’un échantillon cristallisé 9h à 290°C, et en (b)(c)(d) les isocourbes du soufre, du césium et de l’antimoine. Le cristal représenté par l’isosurface à 30% du césium (l’isosurface permet de représenter une zone où la concentration en un élément défini est supérieure à un certain pourcentage) et sa composition qualitative est ainsi étudiée grâce aux isocourbes.

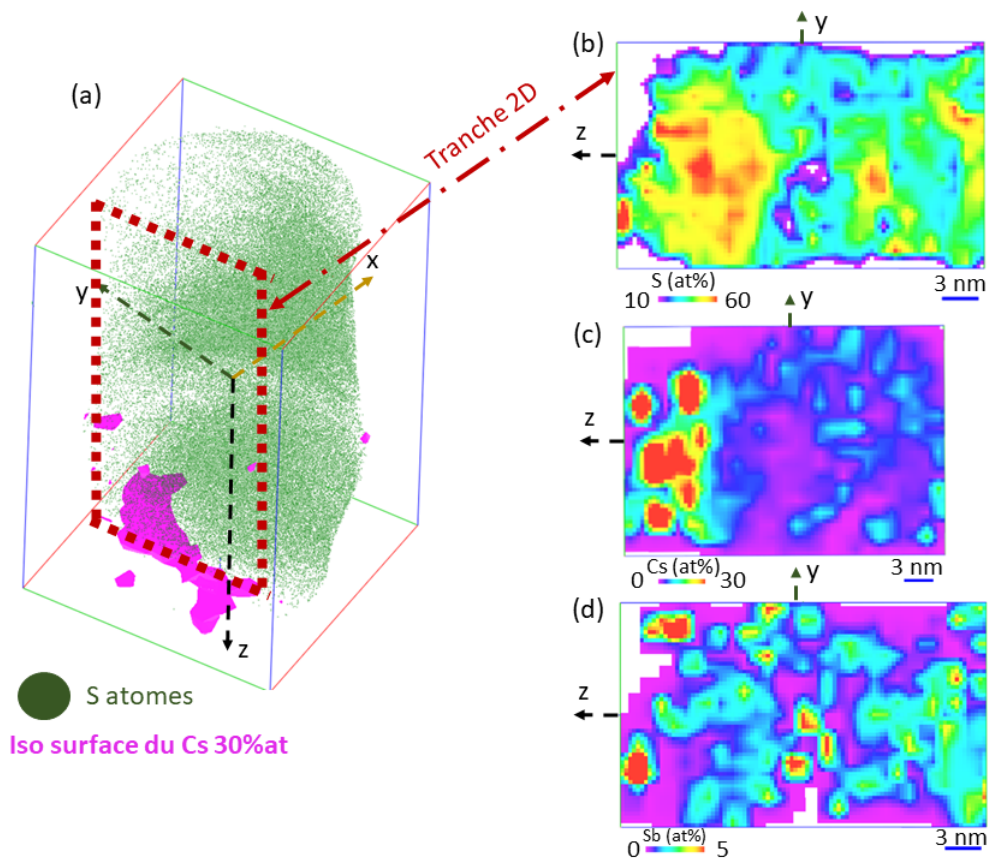


FIGURE 4.20 – (a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rose. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).

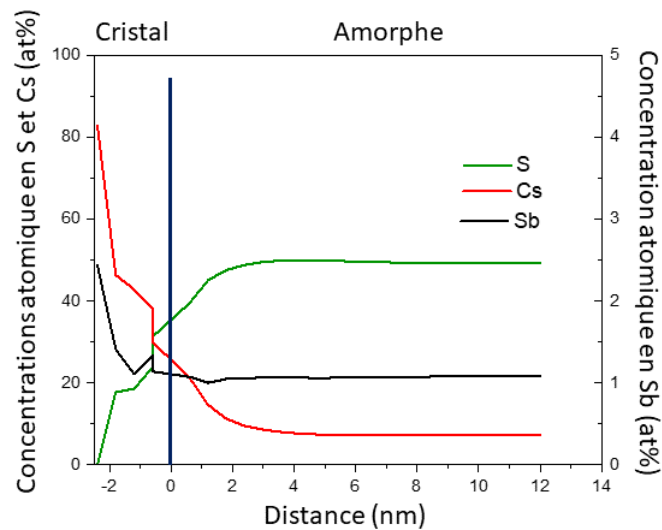


FIGURE 4.21 – Profil d'érosion du cristal riche en césium présentant l'enrichissement du cristal en antimoine.

La figure 4.21 représente le profil d'érosion du cristal analysé en figure 4.20. Ces résultats montrent la présence d'antimoine au sein du cristal de CsCl. Cependant ces résultats restent qualitatifs et non quantitatifs de part le fait que les mesures de compositions ne sont pas correctement optimisées et que le chlore reste manquant.

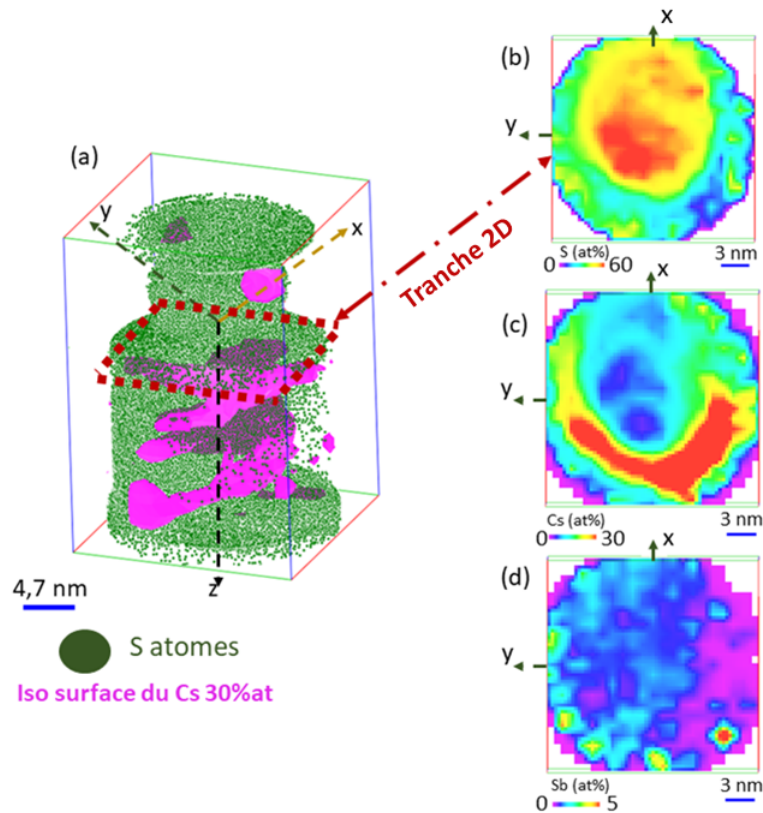


FIGURE 4.22 – (a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rose. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).

La figure 4.22 montre un exemple sur un échantillon cristallisé 9h à 290°C dans lequel la reconstruction présente un cristal trop déformé ne permettant pas d'obtenir un profil d'érosion. Cependant les isocourbes montrent que cette fois l'antimoine semble être aux abords du cristal et non plus à l'intérieur comme observé précédemment.

Les résultats sur les échantillons cristallisés 96h sont présentés ci après. La figure 4.23 présente la reconstruction en 3D de l'échantillon (à gauche) avec les points verts représentant les atomes de soufre, et les zones rouges là où la concentration en césium est élevée (ce qui correspond aux parties cristallines). A droite sont représentées les concentrations en soufre, césium et antimoine dans une coupe 2D de la reconstruction.

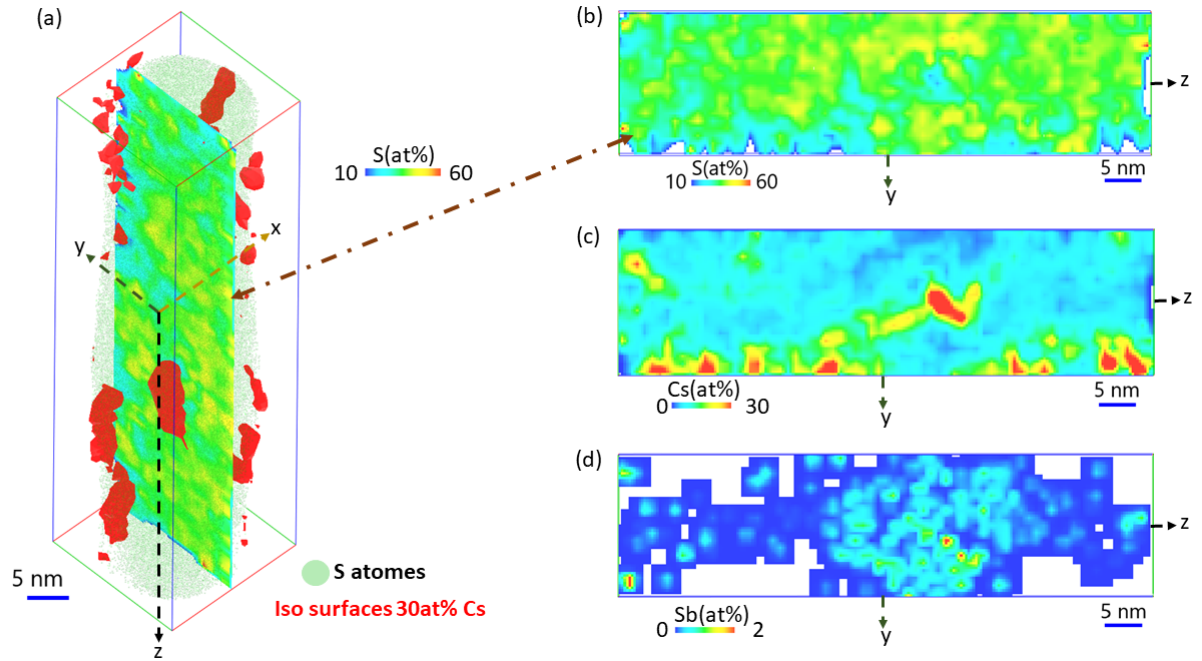


FIGURE 4.23 – (a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rouge. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).

La figure 4.24 présente le cristal sélectionné pour l'analyse du profil d'érosion en (a) par l'utilisation d'une méthode de sélection de cristal appelé "isoposition method" (IPM, décrite dans la référence [20]) avec un seuil de concentration en césium de 15% et le profil obtenu en (b). Ces résultats sur ce premier échantillon cristallisé 96h à 290°C montre une répartition hétérogène de l'antimoine au sein de l'échantillon, confirmant que cette observation sur l'antimoine se répète sur différents échantillons et confirme les premières observations réalisées par EDS. Ici l'antimoine semble être aux abords du cristal et non à l'intérieur de celui-ci.

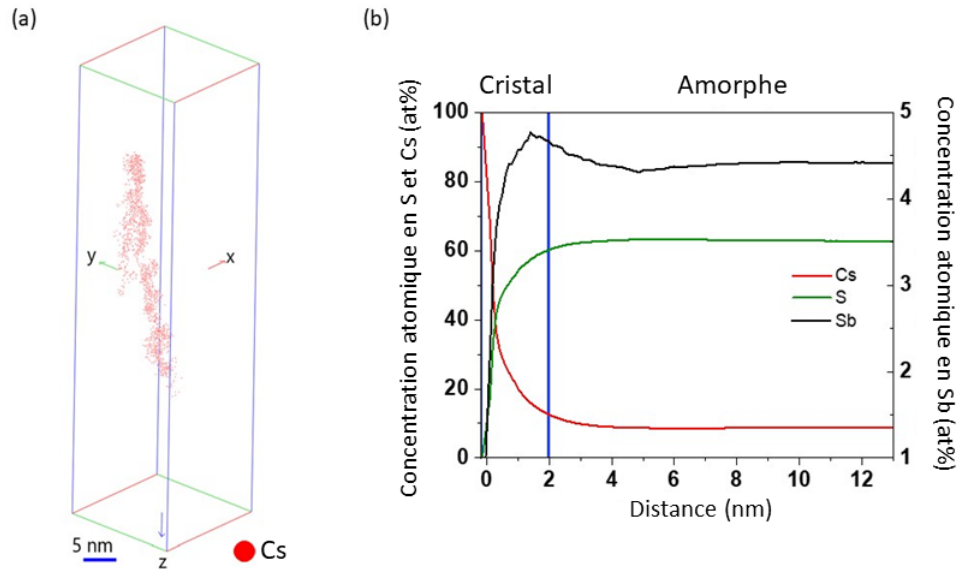


FIGURE 4.24 – (a) Représentation en 3D du cristal riche en césium. (b) Profil d'érosion du cristal montrant l'enrichissement du cristal en antimoine au niveau du cristal.

Cependant cette observation peut être différente comme le montre les analyses sur un autre échantillon cristallisé 96h à 290°C et dont les résultats sont présentés sur les figures 4.25 et 4.26.

La figure 4.25 présente la reconstruction en 3D de l'échantillon (à gauche) avec les points verts représentant les atomes de soufre, et les zones rouge là où concentration en césium est élevée (ce qui correspond aux parties cristallines). A droite sont représentées les concentrations en soufre, césium et antimoine dans une coupe 2D de la reconstruction. Sur ce résultat la superposition de l'antimoine et du césium sur les tranches 2D permet d'observer que l'antimoine est présent à l'intérieur de la partie cristalline.

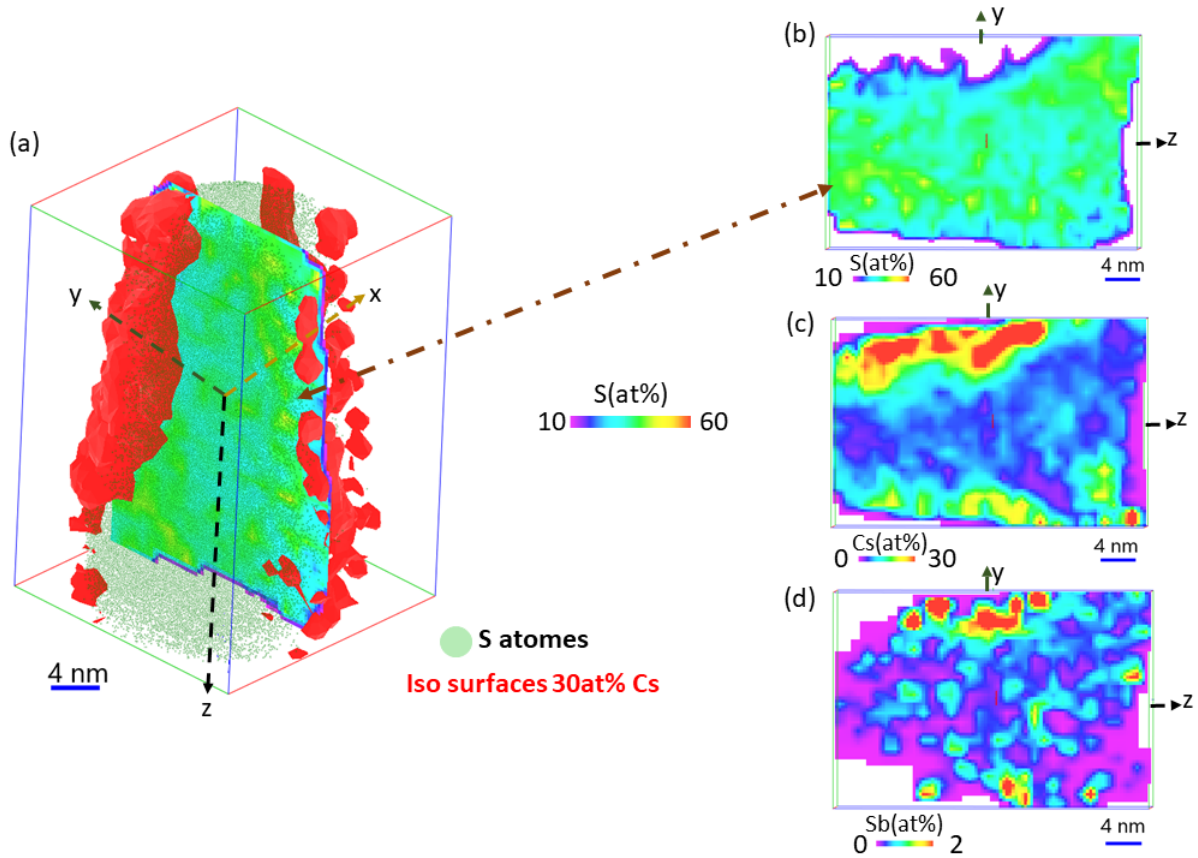


FIGURE 4.25 – (a) Reconstruction 3D de la vitrocéramique cristallisée 9h à 290°C, avec la distribution des atomes de soufre en vert et la zone cristalline représentée par l'isosurface du césium à 30% en rouge. Concentration d'une tranche en 2D dans le plan (y,z) du soufre (b), du césium (c) et de l'antimoine (d).

La figure 4.26a présente le cristal sélectionné pour l'analyse du profil d'érosion et le profil obtenu en (b). L'insertion de l'antimoine est moins visible sur cette représentation qu'avec les cartes 2D précédentes puisque très peu de ces atomes semblent être présents à l'intérieur de la partie cristalline.

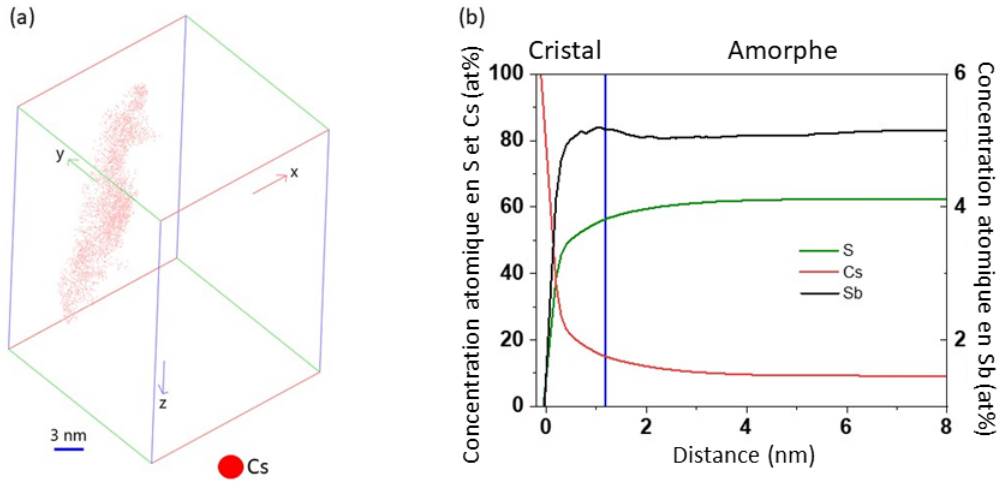


FIGURE 4.26 – (a) Représentation en 3D du cristal riche en césium. (b) Profil d'érosion du cristal montrant l'enrichissement du cristal en antimoine au niveau du cristal.

Pour résumer, ces résultats mettent en évidence la répartition hétérogène de l'antimoine dans la vitrocéramique, ce qui confirme les premières observations obtenues en MET et DRX avec la présence de l'antimoine au niveau de ces cristaux. Selon les résultats, l'antimoine semble être aux abords ou à l'intérieur des cristaux. Malgré différentes expériences et essais pour améliorer l'observation de ces atomes d'antimoine lors de la reconstruction 3D de la pointe, il n'est pas possible d'affirmer que ces atomes d'antimoine soient à l'intérieur du cristal ou uniquement aux abords de celui-ci. Cependant, ces atomes d'antimoine et leur répartition hétérogène au sein du matériau peut avoir une influence sur la phase cristalline et sa morphologie.

4.6 Morphologies & Rôle de l'antimoine

La formation des cristaux et notamment le développement de deux morphologies différentes peut avoir deux origines pour rendre compte de cette transition sphère-disque au cours de la cinétique de croissance des cristallites.

Le premier phénomène permettant de générer une anisotropie amenant une croissance sous forme de disque est lié aux énergies d'interfaces. Pour un plan d'interface donné, celles-ci sont pilotées par les énergies d'interaction électrostatiques Cl^+Cs^- entre atomes dans le plan (somme des forces exercées sur un atome par ses voisins, ces forces électrostatiques croissent comme $1/d^2$, elles sont donc plus grandes pour de petites distances interatomiques d). Cette énergie d'interface, proportionnelle à la surface d'interface, croît avec R^2 (pour une sphère). Elle est intrinsèque au cristal et est différente selon les plans. On peut penser qu'elle est plus grande pour les plans de bas indices de Miller et qu'elle décroît lorsque les distances interatomiques entre premiers voisins augmentent (dans l'ordre 100, 110 ou 111). Mais pour le cristal CsCl ce sont les plans de grande densité 111 qui possèdent la plus basse énergie. D'après les constructions de Wulff (la construction de Wulff est une méthode pour déterminer la forme d'équilibre d'un cristal à l'intérieur d'une phase séparée), des arguments de minimisation d'énergie sont utilisés pour montrer que certains plans cristallins sont préférés à d'autres, donnant au cristal sa forme. La grande face des plaquettes doit être celle de tension interfaciale la plus faible (111) et les directions perpendiculaires les plus fortes. Une anisotropie peut donc se développer selon l'orientation du cristal, et ainsi croître sous forme de disque. Le réseau amorphe étant isotrope ce cristal sous forme de disque peut être observé dans toutes les directions sur les images MET.

Le second phénomène pouvant générer une anisotropie favorisant la croissance du cristal sous forme de disque provient de l'énergie élastique et de son anisotropie. Dans une matrice amorphe, la germination/croissance de cristaux crée une distorsion due aux différences de volume molaire entre les deux phases. Le champ de déformation élastique s'établit dans une zone de volume proche du volume de cristal. Plus la zone déformée sera importante et plus cette énergie élastique sera importante. Plus le cristal croît et plus l'énergie élastique croît (en R^3 pour une sphère). Pour des tailles croissantes la contribution relative de l'énergie élastique devient de plus en plus grande comparée à celle de l'énergie interfaciale qui elle ne croît qu'en R^2 . C'est donc l'énergie élastique qui pilote de plus en plus l'anisotropie morphologique en cours de cinétique pour des tailles croissantes des cristallites. Selon l'orientation du cristal, il y a des plans plus doux que d'autres (le plan 111 dans le cas du réseau cubique CsCl), donc présentant des déformations élastiques plus petites. Ainsi, plus le cristal croît et plus l'énergie élastique augmente et prend le pas dans l'évolution morphologique due à l'anisotropie conduisant ainsi à la transition sphère-disque.

Ces deux phénomènes ne s'opposent pas (dans les deux cas ce sera le plan 111 qui sera favorable), il est possible que l'énergie d'interface joue un rôle plus important aux temps courts, mais qu'au fur et à mesure que la taille croît l'impact de l'énergie élastique, qui elle est proportionnelle au volume du cristal, prenne le pas sur cette croissance anisotrope.

Il a été observé grâce à des images MET à différents temps de cristallisation que les disques sont les cristaux les plus volumineux dans le temps (voir Figure 4.10) en accord avec l'hypothèse.

Grâce à cette observation, nous pouvons en déduire que seuls des cristaux de forme sphériques de tailles différentes (selon leur ordre d'apparition lors de la germination) sont présents, puisque la morphologie est pilotée par l'énergie d'interface (γ) qui présente elle aussi une anisotropie avec une énergie qui augmente selon $\gamma_{111} < \gamma_{110} < \gamma_{100}$, donc ici aussi le plan 111 est le plus favorable. Une fois que le diamètre du cristal atteint une certaine valeur critique, l'anisotropie générée par l'augmentation de l'énergie élastique favorise encore plus le développement de cette seconde morphologie sous forme de disque.

L'antimoine était présent en excès dans certains cristaux observés par SAT (malgré que la morphologie de ces cristaux ne peut être connue puisque leurs tailles sont trop importantes), l'hypothèse serait que l'antimoine conduit à un gain d'énergie libre du système. Son potentiel chimique (correspondant à l'énergie de l'atome en fonction de son environnement) sera plus faible dans les cristaux que dans la matrice amorphe. Il y a donc partition préférentielle de l'antimoine dans les précipités cristallins.

Si l'énergie élastique augmente avec la présence d'antimoine dans le cristal, alors les anisotropies vont croître et la forme de disque par anisotropie liée à l'énergie élastique sera favorisée.

Afin de tenter de confirmer cette hypothèse, des essais sur un échantillon préparé sous forme de lame MET ont été réalisés pour chercher si ces cristaux sous forme de disques présentent une orientation préférentielle (111 d'après cette hypothèse). Cependant comme vu précédemment, la préparation de notre échantillon par MEB/FIB entraîne la destruction de nos cristaux au sein de la matrice amorphe et a rendu impossible cette étude.

4.7 Conclusions

Ce travail s'est concentré sur l'étude de la vitrocéramique de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ et a été divisée en deux parties. La première partie avec l'étude de la microstructure à l'échelle macroscopique par DSC et DRX. Les analyses par DSC ont permis de mettre en évidence une cristallisation en deux étapes, la première apparaissant lors de la transition vitreuse et une seconde plus lente à plus haute température. L'analyse par DRX a permis d'obtenir l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps à $290^\circ C$ ainsi que de valider la nature de la phase cristalline. La formation initiale de GeO_2 à la surface de l'échantillon et de la phase CsCl est observée pour les temps de cristallisation courts. A partir de 15h de cristallisation à $290^\circ C$, la signature des pics de CsCl est décalée vers de plus petits angles, mettant en évidence la dilatation de la maille de CsCl (+3,7%). Ces premiers résultats ont été mis en corrélation avec l'évolution des propriétés mécaniques et optiques du verre, où on observe aussi un processus en deux étapes.

La seconde partie de l'étude a été réalisée à l'échelle nanométrique pour étudier l'évolution de la microstructure du verre durant sa cristallisation par MET et SAT. L'étude en MET et EDS a permis de montrer l'existence de deux morphologies différentes, des cristaux sous forme de sphère et d'autres sous forme de disque au sein du verre, ces deux morphologies de cristaux possédant la même composition à base de CsCl. Les résultats en EDS et en SAT ont permis d'observer une répartition hétérogène de l'antimoine dans le verre avec des atomes insérés ou en surface des cristaux de CsCl. La formation de disques est liée à une anisotropie de la structure induite par une anisotropie d'énergie d'interface et élastique du système, amplifiée par la présence de l'antimoine en insertion ou aux abords des cristaux. Le décalage des pics observés par DRX est lié à ces atomes d'antimoine en insertion ou en substitution, générant une dilatation de la maille cristalline.

Enfin, en comparant les résultats obtenus lors du chapitre 3 sur le verre de $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ vieilli pendant 5 mois à $250^\circ C$ et les résultats obtenus dans ce chapitre sur l'échantillon cristallisé à $290^\circ C$, il est possible d'observer que l'échantillon vieilli sous T_g présente des cristaux de tailles (30nm) correspondant à un échantillon cristallisé 6h à $290^\circ C$, et un taux de cristallinité (10%) correspondant à un échantillon cristallisé 10h à $290^\circ C$. Ainsi, cette méthode permet d'obtenir plus de cristaux de petites tailles, et il serait intéressant de poursuivre l'étude d'une telle méthode de cristallisation (bien que beaucoup plus lente). Les proportions entre les morphologies (sous forme de sphères ou de disques) restent inchangées lors de la cristallisation sous T_g .

Pour résumer, la première cinétique de cristallisation correspond à la croissance des cristaux sous forme de sphère et de disque améliorant la charge critique pour l'initiation de fracture. Après 40h de cristallisation à $290^\circ C$, les cristaux sous forme de disques croissent plus rapidement que les sphères et après 96h présentent un diamètre équivalent plus grand. Cette seconde morphologie est responsable de la seconde cinétique de cristallisation et améliore la résistance à la propagation des fissures. La même évolution est observée pour les propriétés optiques entre 2 et 3 μm avec une légère perte de transmission infrarouge pour les courts temps de cristallisation. L'augmentation de la taille des cristaux sous forme de disques induit plus de diffusion

et de pertes de transmission. L'insertion de l'antimoine dans le cristal n'ayant pu être clairement prouvée, plus de preuves sont nécessaires et l'étude doit se poursuivre à l'aide d'autres techniques de caractérisations.

Références

- [1] A. Morvan, E. Lavanant, L. Arnoldi, X. Sauvage, L. Calvez, A. Vella, and A. Saiter-Fourcin, “Nanoscale Crystallization Mechanisms in a GeSSbCsCl Glass Ceramic and Relationships with Mechanical and Optical Properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 4196–4204, Feb. 2021.
- [2] Hongli Ma, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang, and L. Jacques, “Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 968–971, May 2007.
- [3] C. Lin, L. Calvez, M. Rozé, H. Tao, X. Zhang, and X. Zhao, “Crystallization behavior of Ge-Ga-S chalcogenide glass,” *Applied Physics A*, vol. 97, pp. 713–720, Nov. 2009.
- [4] F. Xia, X. Zhang, J. Ren, G. Chen, H. Ma, and J. L. Adam, “Glass Formation and Crystallization Behavior of a Novel GeS₂-Sb₂S₃-PbS Chalcogenide Glass System,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 7, pp. 2154–2157, 2006. _eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2006.01058.x>.
- [5] X. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, and J. Lucas, “Infrared transmitting glasses and glass-ceramics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 2411–2415, July 2006.
- [6] L. Calvez, H.-L. Ma, J. Lucas, and X.-H. Zhang, “Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR,” *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 129–132, Jan. 2007.
- [7] M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, P. Toupin, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, and X.-H. Zhang, “Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications : Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications,” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 2, pp. 129–136, June 2011.
- [8] Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. L. Floch, M. Rozé, C. Lin, X. H. Zhang, M. Allix, G. Matzen, and Y. Messaddeq, “Structural Investigations of Glass Ceramics in the GaS-GeSCsCl System,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 14574–14580, Nov. 2009.
- [9] X. Zhang, M. Hongli, and J. Lucas, “A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 337, pp. 130–135, July 2004.
- [10] S. Zhu, H. Ma, L. Calvez, X. Zhang, J. Lucas, J.-L. Adam, H. Shang, and T. Rouxel, “Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass-ceramics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 1298–1301, May 2007.

- [11] Bragg William Henry and Bragg William Lawrence, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, pp. 428–438, July 1913.
- [12] N. A. Rivas, A. Babayigit, B. Conings, T. Schwarz, A. Sturm, A. Garzón Manjón, O. Cojocarú-Mirédin, B. Gault, and F. U. Renner, “Cryo-focused ion beam preparation of perovskite based solar cells for atom probe tomography,” *PLOS ONE*, vol. 15, p. e0227920, Jan. 2020.
- [13] L. Rigutti, L. Venturi, J. Houard, A. Normand, E. P. Silaeva, M. Borz, S. A. Malykhin, A. N. Obraztsov, and A. Vella, “Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 7401–7409, Dec. 2017.
- [14] E. D. Russo, I. Blum, J. Houard, M. Gilbert, G. Da Costa, D. Blavette, and L. Rigutti, “Compositional accuracy of atom probe tomography measurements in GaN : Impact of experimental parameters and multiple evaporation events,” *Ultramicroscopy*, vol. 187, pp. 126–134, Apr. 2018.
- [15] E. Di Russo, F. Moyon, N. Gogneau, L. Largeau, E. Giraud, J.-F. Carlin, N. Grandjean, J. M. Chauveau, M. Hugues, I. Blum, W. Lefebvre, F. Vurpillot, D. Blavette, and L. Rigutti, “Composition Metrology of Ternary Semiconductor Alloys Analyzed by Atom Probe Tomography,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 16704–16714, July 2018.
- [16] W. Lefebvre, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography : Put Theory Into Practice*. Academic Press, May 2016. Google-Books-ID : YwNaCgAAQBAJ.
- [17] M. E. Greene, T. F. Kelly, D. J. Larson, and T. J. Prosa, “Focused ion beam fabrication of solidified ferritin into nanoscale volumes for compositional analysis using atom probe tomography,” *Journal of Microscopy*, vol. 247, no. 3, pp. 288–299, 2012. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1365-2818.2012.03644.x>.
- [18] D. Zanuttini, I. Blum, L. Rigutti, F. Vurpillot, J. Douady, E. Jacquet, P.-M. Anglade, and B. Gervais, “Simulation of field-induced molecular dissociation in atom-probe tomography : Identification of a neutral emission channel,” *Physical Review A*, vol. 95, p. 061401, June 2017.
- [19] W. Lefebvre, F. Danoix, G. Da Costa, F. De Geuser, H. Hallem, A. Deschamps, and M. Dumont, “3DAP measurements of Al content in different types of precipitates in aluminium alloys,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 39, pp. 206–212, Feb. 2007.
- [20] J. M. Hyde, G. DaCosta, C. Hatzoglou, H. Weekes, B. Radiguet, P. D. Styman, F. Vurpillot, C. Pareige, A. Etienne, G. Bonny, N. Castin, L. Malerba, and P. Pareige, “Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors : Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, pp. 366–375, Apr. 2017.

Depuis maintenant quelques années, l'intérêt pour les verres de chalcogénures fait que ces systèmes ont été très étudiés aussi bien d'un point de vue chimique (élaboration de compositions complexes), que dans la caractérisation physique de ces nouveaux matériaux. C'est dans ce contexte que ce projet de recherche sur les verres de chalcogénure s'intègre. Il consiste dans un premier temps en l'étude de l'influence du vieillissement physique sur le sélénium et le verre de composition $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$, le sélénium servant de matériau modèle et le second étant un bon candidat pour la réalisation de lentille infrarouge. Une seconde étude sur le mécanisme de cristallisation et l'évolution de la microstructure du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ a été réalisée afin de mieux comprendre l'impact de ces nanocristaux sur les propriétés optiques ou mécaniques du verre.

Les conclusions majeures de cette thèse sont :

- L'étude du sélénium et les résultats obtenus ont permis de contribuer à de nombreuses recherches actuelles qui font débat dans le domaine du vieillissement physique, et notamment concernant le chemin pour atteindre l'équilibre thermodynamique et la possibilité pour le verre de rejoindre l'état cristallin. Pour cela des premières expériences sur un échantillon vieilli 40 ans au sein du laboratoire dans une pièce climatisée ont permis de montrer que celui-ci avait rejoint l'équilibre en comparant la perte enthalpique mesurée à la perte enthalpique maximale théorique et que ce verre reste stable dans le temps puisque des mesures sur un échantillon vieilli 20 ans présentaient la même valeur de perte enthalpique. Ces résultats concernent un vieillissement à 17°C, température éloignée de la température de transition vitreuse qui est de 40°C. Grâce à l'utilisation de la calorimétrie à balayage ultra rapide et appelée FSC permettant d'utiliser de très hautes vitesses de chauffe et de refroidissement, il a été possible de caractériser la cinétique de vieillissement du sélénium à différentes températures de vieillissement. Ces résultats ont montré que le facteur $T_g - T_a$ était un facteur important à prendre en compte lors de l'étude du vieillissement physique. En effet en fonction de l'écart entre la température de vieillissement et la température de transition vitreuse, le verre peut présenter différents mécanismes de relaxa-

tion. Dans un domaine de température proche de la T_g celui-ci est gouverné par des mouvements coopératifs, alors qu'un vieillissement à une température plus éloignée présentera un mécanisme de relaxation gouverné par des réarrangements localisés. Nos résultats ont permis de corrélérer l'observation de minima d'énergie libre de Gibbs observés par la présence de plateaux lors de l'évolution de l'enthalpie de relaxation vers l'équilibre lorsque le vieillissement est réalisé loin de T_g . Ce phénomène n'est pas observable pour les vieillissements à plus hautes températures puisque les mouvements de relaxation à grande échelle ne favorisent pas l'observation de ces phénomènes complexes. Le second résultat important de cette étude est la cristallisation de l'échantillon, observable cette fois-ci uniquement lorsque le vieillissement est réalisé dans une gamme de températures proche de T_g et que le verre a rejoint l'équilibre thermodynamique. Cela met en évidence que même si le verre rejoint l'état d'équilibre il a besoin d'une certaine énergie (apportée par la température) afin d'avoir suffisamment de mobilité pour cristalliser.

- L'étude du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ par DSC, MT-DSC et FSC a montré à quel point ce verre a une tendance à la cristallisation. Cette cristallisation est d'autant plus facilitée qu'un pic de cristallisation est présent lors du passage de la transition vitreuse. L'utilisation de la FSC et de l'application de haute vitesse de chauffe de l'ordre de 1000K/s a permis d'éviter ce problème de cristallisation. Cependant après un certain temps de vieillissement in situ en FSC l'échantillon a de nouveau cristallisé sans avoir au préalable atteint l'état d'équilibre thermodynamique, démontrant ici une contribution de l'évolution du vieillissement physique sur un matériau déjà sensible à la cristallisation. Une seconde approche a été tentée afin de poursuivre l'étude, en plaçant un échantillon dans une étuve à 250°C pendant 5 mois. Cette expérience a permis d'obtenir un verre partiellement cristallisé (environ 10%) visuellement et vérifié par DRX, MET et par la différence des sauts de chaleur spécifique tout en ayant pu atteindre l'équilibre thermodynamique (vérifié par la mesure de la perte enthalpique par DSC). L'hypothèse retenue est que le verre a pu atteindre son état d'équilibre thermodynamique avant d'entamer le processus de cristallisation comme cela a été observé sur le sélénium. Les résultats MET ont montré une dispersion de la taille des cristaux observés, cela peut-être dû à des domaines de nucléation et croissance très proches, qui génère dès l'apparition d'un germe, la croissance de celui-ci.

- Les résultats sur l'étude des mécanismes de cristallisation du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ a permis de mettre en évidence une cristallisation en deux étapes grâce aux analyses à l'échelle macro. L'évolution des propriétés optiques et mécaniques a ainsi pu être corrélée à ces deux étapes qui sont aussi visibles sur l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps de cristallisation à 290°C. Les résultats DRX ont aussi mis en évidence la dilatation de la maille de CsCl avec un décalage des pics de la phase correspondante vers de plus petits angles. La caractérisation à l'échelle nano par MET a permis de montrer et de caractériser les deux morphologies de cristaux présents au sein de la matrice amorphe. Ces deux morphologies présentent la même composition à base de CsCl, confirmant les observations en DRX. Les mesures EDS ont démontré que ces cristaux étaient soit de forme sphérique, soit sous forme de

disque. Les résultats en EDS et en SAT ont aussi mis en évidence une répartition hétérogène de l'antimoine dans les vitrocéramiques. Malgré les différents essais, il est difficile de conclure de par les résultats en SAT si ces atomes d'antimoine sont présents uniquement aux abords de cristaux ou en insertion dans ceux-ci. Cependant les résultats précédents obtenus par DRX tendent à montrer que ces atomes d'antimoine sont présents en insertion ou en substitution au sein du verre, pour générer cette dilatation observée de la maille. Les différentes évolutions des morphologies peuvent être corrélées aux précédents résultats à l'échelle macro et aux deux étapes de cristallisation. En effet, la première étape de cristallisation correspond à la croissance de cristaux principalement sphériques et de disques, ce qui vient améliorer la charge critique à l'initiation de fracture. Après un certain temps (environ 40h) de cristallisation à 290°C, le diamètre équivalent des disques dépasse celui des sphères, mettant en évidence que la seconde étape de cristallisation, responsable de l'amélioration de la résistance à la propagation des fissures, est due à cette seconde morphologie sous forme de disque. Cette seconde morphologie impacte aussi les propriétés optiques, puisque l'augmentation de ces volumes cristallins entraînent plus de diffusion et donc de pertes par transmission.

En matière de perspectives, la poursuite des travaux sur la caractérisation du vieillissement physique du sélénium pour des plus longs temps de vieillissement permettrait de vérifier l'augmentation des enthalpies de cristallisation froide et de fusion (une fois l'équilibre atteint) associées à la cristallisation du verre sous T_g . L'étude du vieillissement physique du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ par FSC à plus haute température permettrait peut-être d'éviter ce problème de cristallisation (qui a limité la fenêtre des temps de vieillissement) en rejoignant plus rapidement l'équilibre dans un premier temps. Il serait aussi intéressant de réaliser l'étude complète de la cinétique de vieillissement physique de ce verre à 250°C, puisque les résultats ex situ ont montré que la cristallisation sous T_g était possible, on pourrait ainsi retrouver les mécanismes de cristallisation observé lors de la cristallisation du verre à 290°C, et comparer l'évolution des cristaux (tailles, morphologies) entre ces deux cas ($>$ ou $<$ à T_g). Cette caractérisation du verre $62,5GeS_2 - 12,5Sb_2S_3 - 25CsCl$ sera d'autant plus facilitée avec l'arrivée d'un nouvel appareil FSC à haute température. En effet, l'appareil actuel étant limité à 400°C, la caractérisation du vieillissement physique à plus haute température ($T_a > 230^\circ C$) entraînant un décalage des pics de relaxation vers les plus hautes températures n'a pas été possibles.

Il serait aussi nécessaire de poursuivre l'étude par sonde atomique tomographique afin d'optimiser complètement les paramètres de mesures de composition pour permettre de détecter plus d'atomes d'antimoine et ainsi de les observer en plus grande quantité sur les analyses des vitrocéramiques. En effet, l'insertion de l'antimoine dans le cristal n'a pu être clairement prouvée par MET et SAT, pour cela l'utilisation d'autres techniques de caractérisation, telle que la spectroscopie Raman par exemple, permettrait d'appuyer ces résultats et de confirmer les observations obtenues par DRX.

Ces annexes contiennent les posters réalisés pour les JCAT-51 et le workshop APT-2019, ainsi que les articles publiés dans JNCS sur le vieillissement physique et dans ACS sur les mécanismes de cristallisation.

Nanoscale Crystallization Mechanisms in a GeSbCsCl Glass Ceramic and Relationships with Mechanical and Optical Properties

A. Morvan, E. Lavanant, L. Arnoldi, X. Sauvage, L. Calvez, A. Vella,* and A. Saiter-Fourcin*



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09889>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

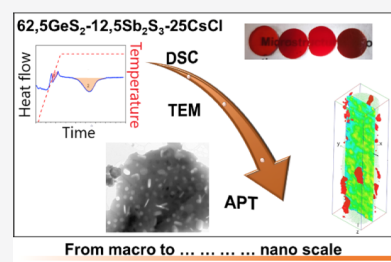


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Crystallization of $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$ glass ceramic was investigated using different techniques from the macro- to nanoscale. A two-step crystallization process was evidenced, allowing for a direct correlation between the microstructural features and the evolution of the mechanical and optical properties. This two-step crystallization process starts with the nucleation of spherical CsCl crystals that progressively evolve toward a disc-shaped morphology when they grow. This transformation goes along with a local enrichment of Sb, leading also to a significant increase of the lattice parameter of the CsCl phase. These crystals significantly improve the mechanical behavior of the glass with only a small reduction of the infrared transmission properties.



1. INTRODUCTION

Chalcogenide glasses (ChGs) are able to transmit light from visible to far infrared (IR) range and can be easily shaped into a complex geometry, offering great potential for developing new lenses for IR cameras and new optical fibers for mid-IR laser and mid-IR spectroscopy.¹ Moreover, for thermal imaging applications, these materials are considerably cheaper than single-crystal germanium or ZnSe polycrystals. However, the main drawback of ChGs comes from their weak mechanical properties as compared to oxide glasses. The weaker energy bond (215 kJ/mol for ChG against 800 kJ/mol for SiO₂-based glasses) gives rise to a lower Young modulus (10 GPa for ChG against 69 GPa for SiO₂-based glasses) and lower toughness (0.3 MPa/m for ChG against 0.8 MPa/m for SiO₂-based glasses).

It has been demonstrated that the nucleation of nanocrystals inside the glassy matrix, resulting in a glass-ceramic material, could give rise to enhanced mechanical properties while maintaining good optical properties. The range of achievable combination of properties has been studied for various compositions.^{2–5}

In 2007, Calvez et al.⁶ highlighted the key role of CsCl in the controlled crystallization process to form a ChG-ceramic based on the composition Ge–Ga–Se–CsCl. In 2011, Rozé et al.⁷ produced a ChG-ceramic based on the composition Ge–Ga–Se transparent in the second (3–5 μm) and third (8–12 μm) atmospheric windows without using alkali-halide. However, in this case, the ChG-ceramic presented a smaller transparency window and a smaller vitreous domain than those based on the Ge–Ga–Se–CsCl system. In 2009, Ledemi et al.⁸ proposed a Ge–Ga–S–CsCl-based glass-ceramic and evidenced that the CsCl incorporation in the glass allowed obtaining a totally transparent material in the visible range. This work proved the

importance of CsCl in the Ge–Ga–S–CsCl composition concerning the expected optical properties.

Our work focuses on the glasses and glass-ceramics based on the Ge–S–Sb–CsCl composition, which was discovered in 2004 by Zhang et al.⁹ as the first reproducible sulfur-based glass ceramic. More precisely, we focus on the composition $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$, which was optimized by Zhu et al.¹⁰ in order to improve the fracture toughness and the critical load for crack initiation, and maintaining a high optical IR transmission.

Because of the fourfold coordination of Ge, GeS₂-based glasses exhibit higher glass transition temperatures and better mechanical properties than other sulfide glasses.⁴ The Sb₂S₃ addition allows obtaining a good glass forming ability,¹¹ and the CsCl addition leads to an extended window of transparency and allows to produce chalcogenide glass-ceramics with a controlled crystallization.²

In the composition $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$, Zhang et al.⁹ and Zhu et al.¹⁰ have showed the presence of a crystalline phase with a cell parameter close but smaller than that of the CsCl crystal. They suggested a substitution of Cl[−] by S^{2−} or/and Cs⁺ by Ge²⁺. They also highlighted the presence of a second crystal morphology (needle shape) after 31 h of annealing at 290 °C. These needles, whose composition is not identified, seem to improve mechanical properties.

Received: November 2, 2020

Revised: January 24, 2021

Thus, as demonstrated in the literature, the addition of CsCl is a key parameter for the production of chalcogenide glass-ceramics, for the improvement of mechanical properties, and for the optical properties concerning the transmission in the visible range. This resulted in the great interest for the understanding of the nanoscaled mechanisms of the CsCl crystallization process.^{8,12–22}

In this work, focused on the specific composition mentioned above, a full range of characterization methods has been applied to clarify the exact morphology and composition of nucleated crystals.^{9,10} In situ X-ray diffraction (XRD) data were combined with transmission electron microscopy (TEM), atom probe tomography (APT), classical differential scanning calorimetry (DSC), and modulated temperature DSC (MT-DSC) analyses to study the crystallization process in terms of the crystallinity degree, phase identification, and kinetic. Besides, an emphasis was also given on the relationship between structural evolutions and mechanical or optical properties. This experimental study performed from macro to nanoscale brings crucial new information about the crystallization dynamic when 25% (molar) of CsCl is inserted inside the glass matrix.

2. EXPERIMENTAL SECTION

A chalcogenide $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$ glass was prepared using the classical melt-quenching technique with high-purity raw materials (99.999%: Ge, Sb, Ga, and S and 99.9% CsCl) weighed in stoichiometric proportions in a glovebox and introduced inside a silica tube.

The silica tube was evacuated down to 10^{-5} Pa, sealed, and placed in a rocking furnace at 850 °C for 12 h to homogenize the melt. The melted glass was quenched in water at room temperature and then annealed 10 °C below the glass transition range in order to avoid mechanical stress.^{23–25}

The evolution of the crystallinity degree was measured by using XRD at 290 °C on a Bruker diffractometer with a Co target ($K = 1.79 \text{ \AA}$) equipped with a furnace. A step width of 0.04° was used for all the analyses with a scan speed of 1 s in a $\theta-2\theta$ mode, and the measurements are performed on powdered samples.

The DSC analyses were performed using the DSC STA F449 from NETZSCH. Isothermal experiments were performed under a 40 mL/min argon gas flow at 350 °C after a heating ramp at 5 K/min from room temperature, with sample masses between 5 and 10 mg inside the aluminum pans. The calibration in energy and temperature has been performed with five different standards: CsCl, In, Sn, Zn, and Au.

The MT-DSC analyses were performed on a Q100 from the TA instrument with a heating rate of 5 K/min, a modulation amplitude of ± 0.796 K, and an oscillation period of 60 s under a 50 mL/min nitrogen gas flow. This protocol corresponding to a “heat-only mode” (i.e., the best mode to analyze samples with an ability to crystallize during a heating ramp²⁶) has been optimized through few experiments, the goal being to highlight the signature of the glass transition. The apparatus has been calibrated in temperature and energy using indium as the standard and in heat capacity using sapphire. All experiments were performed with sample masses between 2 and 6 mg inside aluminum pans. The reference and sample pans had identical masses within ± 0.05 mg to optimize the baseline. The MT-DSC experiments allow extracting all the quantities characterizing the glass transition domain, that is, T_g taken at the onset (T_{gonset}), T_g taken at the middle point (T_{gmid}), T_g

taken at the offset (T_{goffset}), the glass transition range ($\Delta T_g = T_{\text{goffset}} - T_{\text{gonset}}$), and the heat capacity step taken at T_{gmid} (ΔC_p).

The measurements in the mid and far IR for optical characterizations were performed on a Fourier transform spectrometer (transmission precision of 2%).

Amorphous and partially crystallized materials were characterized by TEM on a JEOL ARM 200F microscope operated at 200 kV. Bright-field (BF) images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded with a parallel beam. Additional data were also collected in scanning TEM (STEM) mode with a probe size of 0.2 nm and a convergence angle of 34 mrad. Images were recorded with both a BF detector (collection angles 0–45 mrad) and a high-angle annular dark-field (HAADF) detector (collection angles 68–280 mrad). X-ray energy-dispersive spectroscopy (EDS) was carried out with an Oxford Instruments X-max detector (solid angle of 0.7 sr). Samples were prepared with a three-step procedure: (i) mechanical crushing of the glass in a mortar, (ii) dispersion of crushed pieces in ethanol and sonication, and (iii) deposition of a droplet on a TEM grid with a carbon film. TEM observations were carried out in the thinnest areas of fragments that were transparent to electrons.

APT analyses were performed on a laser-assisted wide-angle tomographic atom probe.^{27–30} Samples were prepared by the lift-out method by coupling scanning electron microscopy and focused ion beam (SEM/FIB) and welded on a tungsten tip supported with a Pt–C beam deposition. In order to shape the sample as a needle with a nanometric apex diameter, the FIB annular milling was used.³⁰ More details on the APT, the analysis conditions, and the reconstruction parameters are given in [Supporting Information](#).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Macroscopic Scale Analyses. The glass transition has been studied by MT-DSC. This experiment allows separating the contributions linked to the heat capacity of the sample (such as the glass transition) from contributions linked to kinetic events (such as the relaxation phenomena, or the cold crystallization). Classical DSC analyses carried out on a similar glass³¹ was allowed to determine only the onset of the glass transition because of different thermal events superimposed in the glass transition range.

[Figure 1](#) shows the experimental results obtained by MT-DSC analyses. The normalized heat flow signal ([Figure 1a](#)) is equivalent to that obtained by classical DSC, and it clearly shows the difficulty to extract all quantities characterizing the glass transition from simple DSC data. [Figure 1b](#) shows the normalized nonreversing heat flow, thus contributions linked to kinetic events. This highlights the structural relaxation phenomenon (endothermic event) near 260 °C and the cold crystallization process (exothermic event associated with a dynamic crystallization during the heating) occurring in the glass transition range. [Figure 1c](#) shows the normalized reversing heat flow, that is, contributions linked to the heat capacity of the sample such as the glass transition. From this curve, all parameters characterizing the glass transition domain have been extracted: $T_{\text{gonset}} = 260$ °C, $T_{\text{gmid}} = 280$ °C, $T_{\text{goffset}} = 300$ °C, $\Delta T_g = 40$ °C, and $\Delta C_p = 0.36 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$. We note that the T_{gonset} value is in good agreement with the previous one obtained in ref 31.

Then, the crystallization process of this glass was studied at the temperature $T_{\text{gmid}} + 10$ °C, that is, 290 °C.^{9,10}

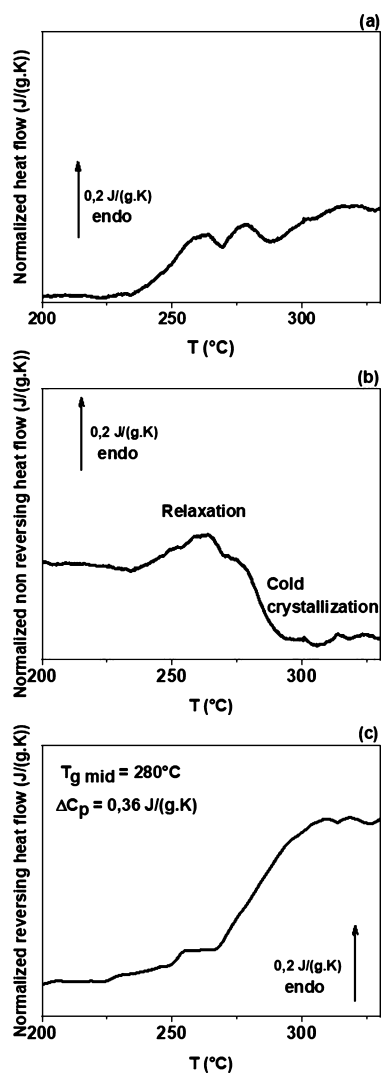


Figure 1. MT-DSC experiments on the amorphous glass. (a) Average heat flow (equivalent to the signal obtained by classical DSC). (b) Nonreversing heat flow. (c) Reversing heat flow. All spectra have been normalized to the sample mass.

Additionally, the crystallization process was pointed out by an isothermal study performed with classical DSC.

Figure 2 shows the isotherm curve obtained from this experiment. The glass transition occurs after approximately 40 min and a two-step crystallization process is highlighted: The first fast crystallization step (b) appears in the glass transition region (a) after approximately 50 min, and a second one (c) appears after approximately 100 min. We precise that the isotherm was performed at 350 °C in order to accelerate the second crystallization kinetic.

The crystallization process was also monitored by XRD to identify the structure of crystalline phases that have nucleated and to estimate the evolution of the crystallinity degree with annealing.

Figure 3 displays XRD patterns recorded for the glass after annealing at 290 °C for different durations. As expected, the initial material (0 h in Figure 3) exhibits an amorphous structure. For crystallization times shorter than 15 h, the main detected peak corresponds to the GeO₂ phase (indexed in blue and resulting from the sample surface oxidation during the

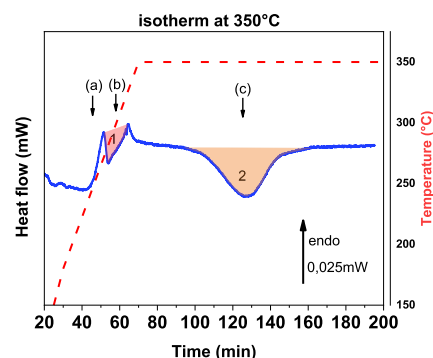


Figure 2. DSC curve obtained during the isothermal experiment on the amorphous glass annealed at 350 °C during 130 min; the first 70 min corresponding to the heating ramp. (1) Corresponds to the first crystallization occurring in the glass transition region and (2) to the second and slower crystallization process. (a) Glass transition, (b) first crystallization peak, and (c) second crystallization peak.

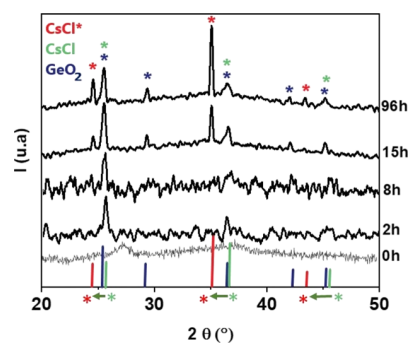


Figure 3. XRD patterns for glass crystallized at 290 °C and for different times with the representation of the GeO₂ phase, CsCl (cubic with $a = 0.411$ nm) from the database PDF-2 release 2003 from ICDD (International Centre for Diffraction Data), and CsCl* corresponding to the classical CsCl crystalline structure with a larger lattice parameter. The green arrows highlight the corresponding peak shifts toward smaller angles.

situ annealing in air). However, there is also a contribution of the CsCl phase (indexed in green) for the peaks at $2\theta \approx 26^\circ$ and $2\theta \approx 37^\circ$. The X_c measured for times shorter than 15 h corresponds to the GeO₂ and CsCl phase contributions. To confirm the contribution of the CsCl phase for times shorter than 15 h, TEM observations have been performed on a sample crystallized for 9 h at 290 °C and are discussed later.

For crystallization times longer than 15 h, peaks corresponding to the classical CsCl phase with a lattice parameter $a = 0.411$ nm clearly appear together with other peaks that could be attributed to the same crystallographic structure but slightly shifted to smaller angles, that is, with a larger lattice parameter. From the Bragg's law, this new lattice parameter has been estimated ($a' = 0.426$ nm) and corresponds to a 3.7% increase.

Such a dilatation of the crystalline structure may result from the insertion of the large solute atoms in the CsCl crystalline structure or by a substitution of Cl by another element.³²

To quantify the kinetic of the crystallization process, the crystallinity degree X_c has been estimated from XRD data (see Figure 4).

X_c is estimated by calculating the ratio between the peak area (associated with the CsCl and GeO₂ contributions) and the full area (crystals + amorphous part) of the spectra. Because of

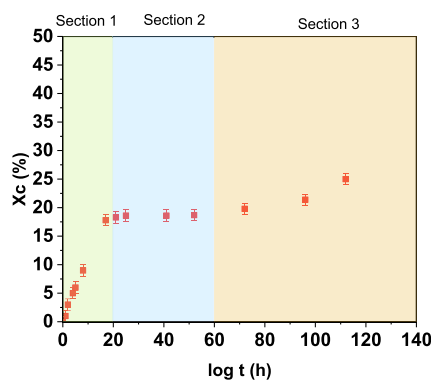


Figure 4. Evolution of the crystallinity degree (X_c) as a function of time for the glass annealed at 290 °C.

the contribution of the impurity phase (GeO_2), the measure is more qualitative than quantitative but allows identifying different steps for comparison with mechanical properties. Furthermore, we observed that there is no more GeO_2 formation after 15 h. In the first step, a fast crystallization process occurs up to 20 h (attributed to CsCl and GeO_2 , Section 1 in Figure 4). Then, a plateau with a constant crystallinity degree is exhibited between 20 and 60 h (Section 2 in Figure 4). Last, in the third step (duration longer than 60 h), the crystallinity degree increases again highlighting a second kinetic of crystallization (attributed to CsCl^* only, Section 3 in Figure 4).

These data are in good agreement with DSC analyses that show two crystallization peaks (labeled (a) and (b) in Figure 2), and thus indicating also a two-step crystallization process.

The evolution of the mechanical properties (fracture toughness K_c and the critical load for crack initiation P_c) as a function of the annealing time at 290 °C has been reported by Zhu et al. for a similar glass (Figure 5, ref 10).

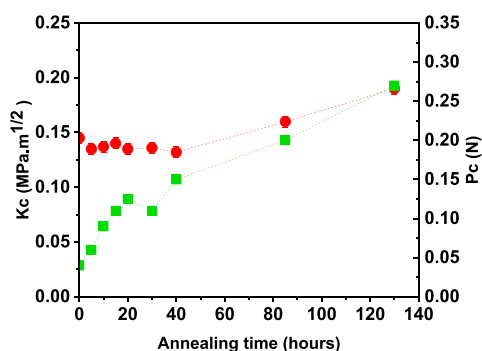


Figure 5. Fracture toughness K_c (red circles) and critical load for crack initiation P_c (green squares) of glass-ceramics obtained by the crystallization of the $62.5\text{GeSe}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$ glass at 290 °C as a function of annealing time. (adapted from ref 10).

At first, there is a fast increase of the critical load for crack initiation up to 20 h together with a relatively constant fracture toughness. Then, after 40 h both mechanical properties increase linearly up to 140 h. This two-stage evolution seems fully consistent with the two-step crystallization process revealed by XRD (Figure 4) and DSC (Figure 2). The first increase of the critical load for crack initiation is related to the X_c increase in the same time range. Then, a more stable behavior between 20 and 40 h is observed. The second

increase after 40 h, where the fracture toughness and the critical load for crack initiation also increases, can be related to the second X_c increase observed after 50 h of annealing.

The optical transmission can also be impacted by the crystallization,³³ therefore, IR transmission spectra were recorded to check if a two-stage behavior could also be detected during annealing at 290 °C (Figure 6).

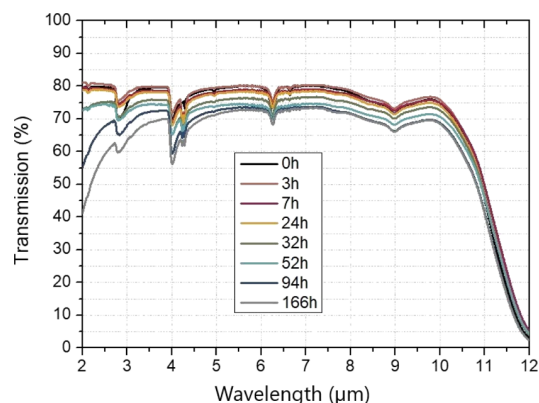


Figure 6. IR transmission spectra of the glass-ceramic crystallized at 290 °C for different times ranging from 0 h up to 166 h.

During the first hours of crystallization (<24 h), the optical transmission is relatively constant, but for annealing times longer than 32 h, transmission losses due to Rayleigh scattering progressively appear for short wavelengths, indicating significant structural changes such as the crystallinity degree exhibited by XRD analyses (Figure 4).

Thus, we can conclude that it is possible to improve the mechanical properties of the $62.5\text{GeSe}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$ -based glass-ceramics by generating particles without affecting the mid-IR transparency, meaning the 8–12 μm region, and slightly modifying the second band between 3 and 5 μm .

3.2. Nanoscale Analyses. To visualize crystals that have nucleated in the amorphous phase during annealing at 290 °C, TEM observations were carried out (Figure 7).

As expected for the initial amorphous material, the SAED pattern only exhibits a typical diffuse ring (Figure 7a). After 9 h and 96 h of annealing at 290 °C, nanoscaled crystals that have homogeneously nucleated within the amorphous matrix clearly appear on the HAADF STEM image (Figure 7b). Because the CsCl crystalline phase is expected to nucleate, these crystals should be brightly imaged on HAADF images (high atomic number of Cs); however, some crystals with a dark contrast clearly appear, especially near the edge (top right corner of Figure 7b). In fact, these dark contrasts (shown in orange circles) are holes because of the dissolution of the CsCl crystal in the solvent used for the sample preparation, and crystals embedded in the matrix hardly appear with a bright contrast in the matrix (shown in green circles). The small cavities left by dissolved crystals are also clearly seen on the TEM BF image, as shown in Figure 7c, near the sample edge located on the left side. Anyway, in these samples, two very specific morphologies could be identified, namely, discs and rods (represented in red and blue, respectively, in Figure 7c). These images are two-dimensional (2D) projections of three-dimensional (3D) features, and depending on its specific orientation, a plate-shaped particle, for example, could appear as a disc or as a rod. In the present material, crystals should have a random

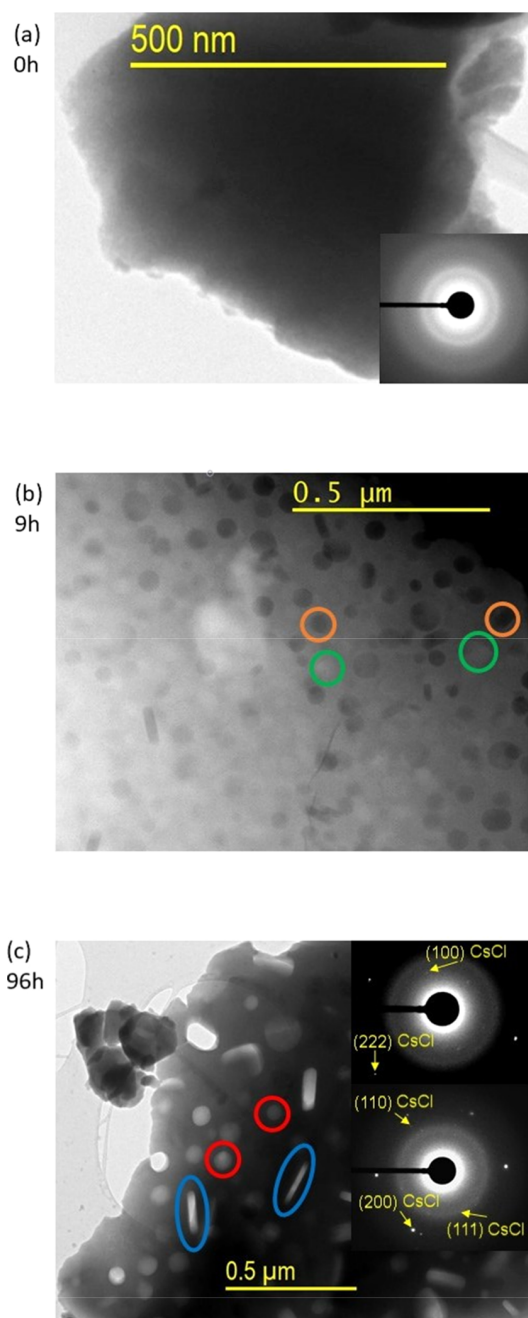


Figure 7. TEM images on the glass-ceramics crystallized for different times at 290 °C. (a) TEM BF image and corresponding SAED pattern (inset) of the initial amorphous glass, (b) STEM–HAADF image of the glass-ceramic crystallized 9 h at 290 °C (dissolved crystals exhibiting dark contrasts are circled in orange and remaining crystals with a bright contrast are circled in green, see text for details), (c) TEM BF image and two typical SAED patterns (inset) of the glass-ceramic crystallized during 96 h at 290 °C (with spherical crystals in red circles and plate shaped crystals in blue ellipses). All spots on SAED patterns could be indexed with interplanar spacings corresponding to the CsCl phase, few of them have been arrowed.

orientation and because a very large proportion of discs could be observed (especially for short annealing times), it is believed that two kinds of crystal morphology have grown during the crystallization, namely, spheres and plate shaped. In agreement with XRD analyses, the diffraction spots that appear

on SAED patterns could only be attributed to the CsCl phase (Figure 7c), indicating that all crystals have the same crystalline structure. It should be, however, noted that the lattice parameter changes of CsCl revealed by XRD are too small to be accurately measured on SAED patterns.

The mean crystal size has been measured for each morphology for different annealing times (see Supporting Information for TEM data after 10 min and 1 h of annealing at 290 °C) to plot the evolution of the respective volume fraction and average equivalent diameter (Figure 8). For plate-shaped

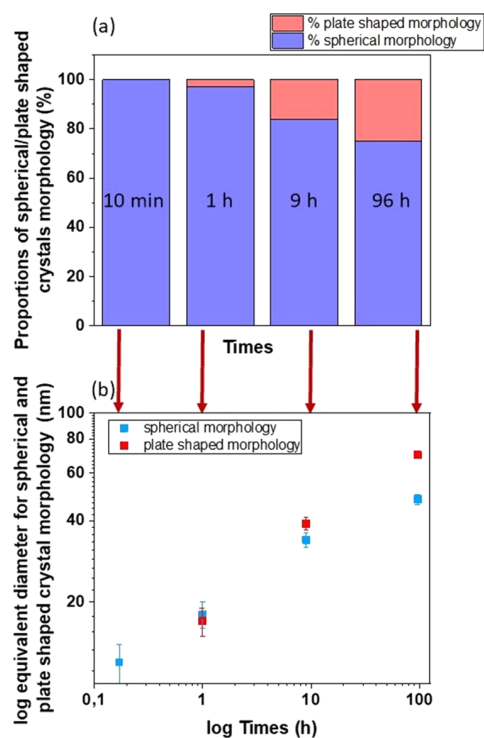


Figure 8. Comparison between spherical and plate-shaped morphologies. (a) Proportions of crystals in each morphology and (b) diameter of spherical crystals and equivalent diameter (see text for details) of plate-shaped crystals measured.

crystals, the equivalent diameter corresponds to that of a sphere with the same volume. It clearly shows that for short time annealing, only spheres have grown, while an increase of the annealing time leads to a progressive increase of the volume fraction of plate-shaped crystals (Figure 8a).

The mean sizes of spherical and plate-shaped crystals are relatively similar and they both increase with the annealing time (Figure 8b). This indicates that the overall volume fraction of the crystalline phase increases as observed by in situ XRD (Figure 4). At 96 h, the equivalent diameter of the plate-shaped crystals becomes, however, significantly larger than spheres, indicating a less favorable growth rate for this latter morphology.

The composition of crystals was measured using EDS for a crystallization time of 9 h (Figure 9).

Figure 9a shows an HAADF-STEM image of the glass-ceramic crystallized for 9 h at 290 °C. Dark discs are dissolved CsCl crystals, and an EDS line profile analysis was carried out along the yellow line that intercepts two crystals embedded in the matrix (purple circles). The collected profile (Figure 9b) exhibits a local increase of Cs and Cl concentrations as

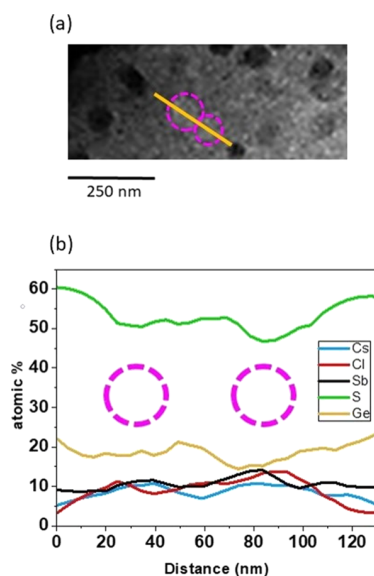


Figure 9. Glass-ceramic crystallized 9 h at 290 °C: (a) STEM HAADF image, EDS line profile analysis was carried out along the yellow line crossing two spherical crystals (purple circles). (b) EDS line profile along the yellow line in (a) showing an increase of the local concentration of Cs, Cl, and Sb where the crystals are met (purple circles).

expected for CsCl crystals, and also an increase of the Sb concentration (this evolution is discussed later). Then, it demonstrates that even if not detected thanks to XRD (Figure 3), CsCl crystals start to nucleate in the first hours of annealing at 290 °C.

Similar measurements were performed across crystals with different morphologies in the glass-ceramic crystallized for 96 h at 290 °C (Figure 10).

The EDS line profile (Figure 10b) demonstrates that for both morphologies, as expected, there is a local increase of the Cs and Cl concentrations in crystalline regions. Because of the overlap with the surrounding matrix, it is difficult to conclude

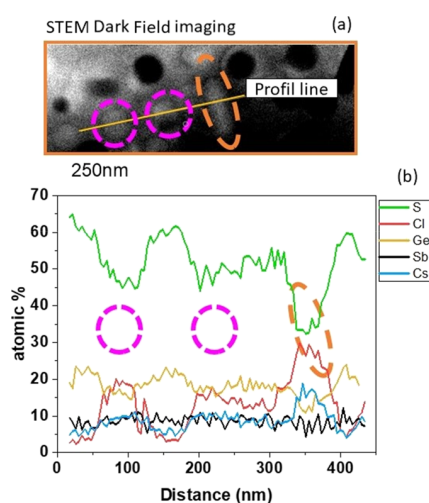


Figure 10. (a) STEM HAADF image of the glass-ceramic crystallized during 96 h at 290 °C. Two “spherical” crystals are circled in purple and a “disc-shaped” crystal is circled in orange. (b) EDS line profile showing composition fluctuations along the yellow line plotted in (a) across crystals.

about the exact composition of these crystals and this is also why the Cs/Cl ratio is not close to one as expected for the CsCl stoichiometry. However, it clearly appears that the matrix contribution (mostly conveyed by the S signal) is smaller for the plate-shaped crystal (circled in orange). This feature confirms that it is a disc-shaped crystal and not a rod. Indeed, in this later case, the overlap with the matrix contribution should be similar to the spherical-shaped crystals, which is obviously not the case.

The EDS line profile (Figure 10b) shows a Sb atomic concentration almost constant. Considering that the sample thickness is constant between the different morphologies, a decrease of the Sb atomic concentration was expected through the disc-shaped morphology (less matrix overlapping). Thus, these data seem to indicate that plate-shaped crystals are enriched in Sb, which is consistent with XRD (Figure 3) data showing a lattice expansion for longer aging times, where the volume fraction of plate-shaped crystals is larger.

To localize more precisely Sb atoms in 3D, a sample crystallized during 96 h at 290 °C was analyzed by APT.

The APT analysis of ChG ceramics is challenging because they are highly sensitive materials. In particular, the use of FIB lift-out and annular milling for specimen preparation causes structural damages and chemical degradation, which strongly decreases the yield of the analysis and the quantitativity of the composition measurements.³⁴ Moreover, the possible field-evaporation of neutral and/or negative charged and/or too heavy molecules causes the loss of halides during the detection process.^{35,36}

More than 10 specimens of glass crystallized during 96 h at 290 °C were analyzed by APT eight of them fractured at the beginning of the analysis because of the huge electrostatic stress.³⁷ For two of them, about 2 million of ions were detected.

The mass spectrum associated with one of these successful analyses, reported in the Supporting Information, shows numerous peaks and confident assignment of chemical identity of all the peaks is extremely difficult. Therefore, quantitative composition measurements are impossible. However, the 3D distribution of the main elements can be performed, except for Cl and Ge. In fact, overlap exist between $^{35}\text{Cl}^+$ ($^{37}\text{Cl}^+$) and $^{70}\text{Ge}^{2+}$ ($^{74}\text{Ge}^{2+}$), respectively. Accounting for the natural abundance of Ge isotopes and assuming that peaks at 36 and 38 Da are associated only with Ge^{2+} , the relative amount of Cl and Ge can be calculated, but the two species will be mixed in the 3D representation.³⁸

Therefore, as shown in Figure 11a, we report only the 3D distribution of S coupled with an element envelope map (or iso-concentration surface) of 30 at. % Cs, which clearly reveals the inhomogeneities of Cs ion distribution. Moreover, the 2-D concentration plot of S on the (y,z) plane is used to highlight the inhomogeneities of the S distribution.

From the 2D-concentration plots of S and Cs, as reported in Figure 11b, c, respectively, the high-concentration regions of Cs appear to correspond to the low-concentration regions of S and can be associated with the crystalline phase. The 2D-concentration plots of Sb, as shown in Figure 11d, reveal a higher concentration close to the crystalline phase.

In order to study the Sb penetration inside this phase, Cs rich precipitates were selected using a cluster selection based on the “isoposition method” (IPM) with a concentration threshold of 15% at Cs,³⁹ then erosion concentration profiles

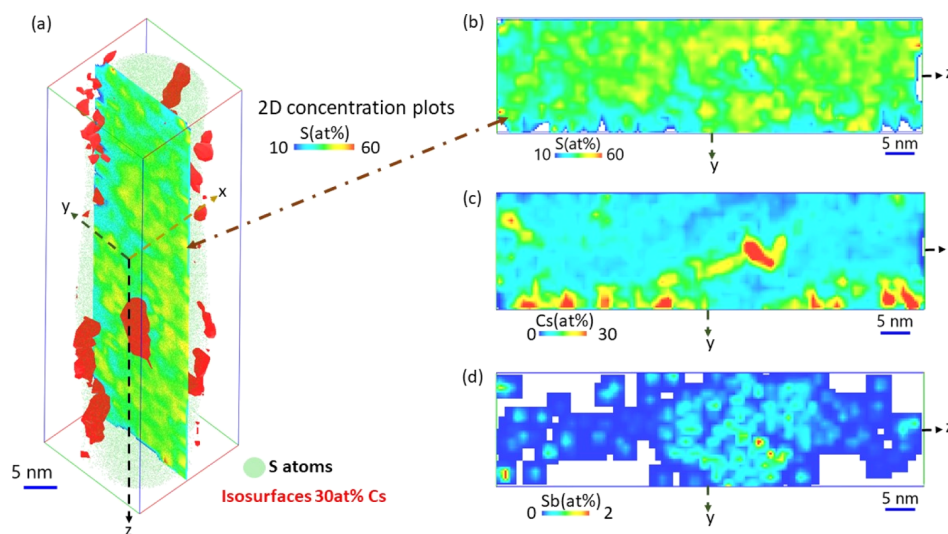


Figure 11. (a) APT 3D reconstruction of the glass-ceramic crystallized for 96 h at 290 °C showing the distribution of S (green dots), its inhomogeneity by the 2-D concentration plot in the (y,z) plane and the presence of high-concentration Cs regions by iso-concentration surfaces of 30 at. % Cs (red surfaces). 2D concentration plot in the (y,z) plane of S (b), Cs (c) and Sb(d).

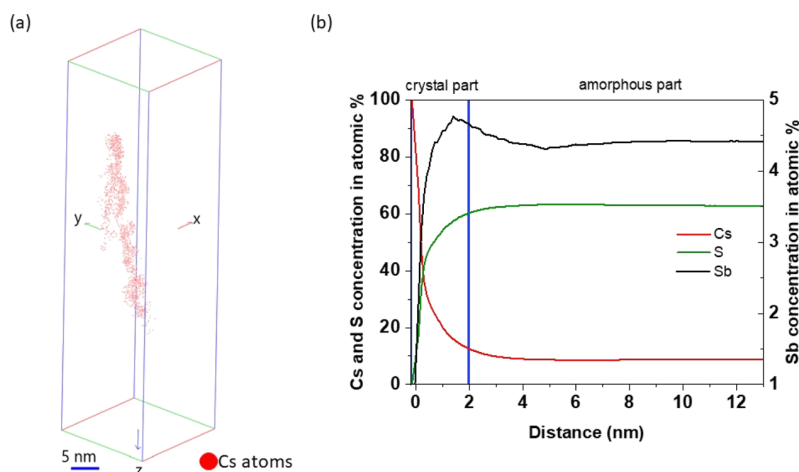


Figure 12. (a) 3D representation of one Cs-rich precipitate after the IPM cluster selection and (b) erosion profile on the Cs-rich precipitate represented in (a), showing the enrichment on Cs and Sb within the precipitate.

across the precipitate interfaces were plotted using the protocol, as presented in ref 40.

Figure 12a shows the 3D reconstruction of one of these Cs-rich precipitates. The shape of the precipitates is far from a spherical or a disc shape because of the image distortions introduced because of the local magnification effects.³⁸

Figure 12b shows the concentration profiles across the interface of the selected precipitate. Inside the precipitate the amount of Cs and Sb is higher than in the matrix, on the contrary, the S concentration is lower. Similar behavior was reported on other precipitates, as discussed in the Supporting Information.

These results confirm the presence of some Sb atoms close to the CsCl crystal and in inhomogeneous distribution in the matrix. More evidence is needed to conclude on the insertions of Sb atoms inside the CsCl crystals. These insertions can lead to an elastic anisotropy or an anisotropy of the surface energy, which could be at the origin of the growth of the original CsCl crystals in a disc-shaped morphology.

4. CONCLUSIONS

This study, focused on the glass-ceramics based on the $62.5\text{GeS}_2-12.5\text{Sb}_2\text{S}_3-25\text{CsCl}$ composition, has been divided into two parts. The first part concerns the macroscopic scale analyses by DSC, MT-DSC, and XRD. DSC analyses highlight a crystallization in two steps, the first one appearing during the glass transition and a second one appearing slowly with time at higher temperatures. XRD analyses allow determining the crystallinity degree evolution and the nature of the crystal phases. The early formations of the GeO_2 phase at the surface and the CsCl phase are observed for short crystallization times. After 15 h of annealing at 290 °C, the signature of CsCl peaks shifts to a smaller angle, highlighting the dilatation of the crystalline structure. These first results were correlated with the evolution of mechanical properties, which also exhibit evolutions in two steps.

The second part concerns the nanoscale analyses of the microstructure evolution during annealing by TEM and APT. Two morphologies of crystals were identified and TEM-EDS analyses confirm that both have a CsCl-based composition.

APT and TEM–EDS analyses show the insertion of some Sb atoms inside the crystalline structure, implying a structural anisotropy and leading to a disc-shaped morphology in opposition with the hypothesis of needle crystals in ref 10. The cell dilatation can be correlated to the Sb atoms inserted inside the crystalline structure (ionic radius of Sb atoms is bigger than the size of the interstitial sites of CsCl, so this insertion leads to an increase of the cell parameter) or to a Sb substitution with a smaller atom of the structure (which will also imply an increase of the cell parameter).

To resume, the first kinetic in the crystallization process corresponds to the growth of spherical- and disc-shaped crystals that improve the critical load for crack initiation. After 40 h of annealing at 290 °C, disc-shaped crystals grow faster than the spherical ones and, after 96 h of annealing, they exhibit a larger equivalent diameter than the spherical-shaped crystals. This second morphology is responsible for the second kinetic in the crystallization process and improves the fracture toughness of the glass-ceramic. The same evolution is observed for the optical properties between 2 and 3 μm with a slight decrease of the IR transmission during the first hours. The increase of the disc-shaped crystal size after 40 h induces larger scattering and loss transparency. In order to confirm the formation of CsCl/Sb crystals, more evidence by other characterization techniques is still needed such as Raman analysis for example.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c09889>.

APT and experimental condition analyses, TEM images of the glass-ceramic crystallized 10 min and 1 h at 290 °C, mass spectrum for the 62.5GeS₂–12.5Sb₂S₃–25CsCl glass-ceramic crystallized during 96 h at 290 °C with the identified ionic species, another example of ATP 3D reconstruction of a new volume of the glass-ceramic crystallized for 96 h at 290 °C, and 3D representation of one Cs-rich precipitate after the IPM cluster selection with an erosion profile on the Cs-rich precipitate represented showing the enrichment on Cs and Sb within the precipitate (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

A. Vella – Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen 76000, France; Institut Universitaire de France, <https://www.iufrance.fr/>; Email: angela.vella@univ-rouen.fr

A. Saiter-Fourcin – Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen 76000, France; orcid.org/0000-0001-9275-6865; Email: allison.saiter@univ-rouen.fr

Authors

A. Morvan – Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen 76000, France

E. Lavanant – Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR6226, Rennes F-35000, France

L. Arnoldi – Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen 76000, France

X. Sauvage – Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, Rouen 76000, France

L. Calvez – Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) UMR6226, Rennes F-35000, France

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c09889>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the European Union and the Normandy Region for the financial support given to the MAGMA project via the “Fonds Européens de Développement régional” (FEDER).

■ REFERENCES

- (1) Rogalski, A. Infrared Detectors: An Overview. *Infrared Phys. Technol.* **2002**, *43*, 187–210.
- (2) Ma, H.; Calvez, L.; Bureau, B.; Le Floch, M.; Zhang, X.; Jacques, L. Crystallization Study of Infrared Transmitting Glass Ceramics Based On GeS₂-Sb₂S₃-CsCl. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 968–971.
- (3) Lin, C.; Calvez, L.; Rozé, M.; Tao, H.; Zhang, X.; Zhao, X. Crystallization Behavior of 80GeS₂ · 20Ga₂S₃ Chalcogenide Glass. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, *97*, 713–720.
- (4) Xia, F.; Zhang, X.; Ren, J.; Chen, G.; Ma, H.; Adam, J. L. Glass Formation and Crystallization Behavior of a Novel GeS₂-Sb₂S₃-PbS Chalcogenide Glass System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2154–2157.
- (5) Zhang, X. H.; Calvez, L.; Seznec, V.; Ma, H. L.; Danto, S.; Houizot, P.; Boussard-Plédel, C.; Lucas, J. Infrared Transmitting Glasses and Glass-Ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 2411–2415.
- (6) Calvez, L.; Ma, H.-L.; Lucas, J.; Zhang, X.-H. Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 129–132.
- (7) Rozé, M.; Calvez, L.; Hubert, M.; Toupin, P.; Bureau, B.; Boussard-Plédel, C.; Zhang, X.-H. Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications: Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2011**, *2*, 129–136.
- (8) Ledemi, Y.; Bureau, B.; Calvez, L.; Floch, M. L.; Rozé, M.; Lin, C.; Zhang, X. H.; Allix, M.; Matzen, G.; Messaddeq, Y. Structural Investigations of Glass Ceramics in the Ga₂S₃-GeS₂-CsCl System. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14574–14580.
- (9) Zhang, X.; Hongli, M. A.; Lucas, J. A New Class of Infrared Transmitting Glass-Ceramics Based on Controlled Nucleation and Growth of Alkali Halide in a Sulphide Based Glass Matrix. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *337*, 130–135.
- (10) Zhu, S.; Ma, H.; Calvez, L.; Zhang, X.; Lucas, J.; Adam, J.-L.; Shang, H.; Rouxel, T. Optical and Mechanical Properties of Far Infrared Transmitting Glass-Ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1298–1301.
- (11) Petit, L.; Carlie, N.; Adamietz, F.; Couzi, M.; Rodriguez, V.; Richardson, K. C. Correlation between Physical, Optical and Structural Properties of Sulfide Glasses in the System Ge-Sb-S. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 64–70.
- (12) Lin, C.; Calvez, L.; Bureau, B.; Ledemi, Y.; Xu, Y.; Tao, H.; Zhang, X.; Zhao, X. Controllability Study of Crystallization on Whole Visible-Transparent Chalcogenide Glasses of GeS₂-Ga₂S₃-CsCl System. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2010**, *12*, 1684–1691.
- (13) Ledemi, Y.; Calvez, L.; Rozé, M.; Zhang, X. H.; Bureau, B.; Poulain, M.; Messaddeq, Y. Totally Visible Transparent Chloro –

Sulphide Glasses Based on Ga₂S₃ – GeS₂ - CsCl. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2007**, *9*, 3751–3755.

(14) Masselin, P.; Coq, D.; Calvez, L.; Petracovschi, E.; Lépine, E.; Bychkov, E.; Zhang, X. CsCl Effect on the Optical Properties of the 80GeS₂–20Ga₂S₃ Base Glass. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2012**, *106*, 697–702.

(15) Zhang, H.; Nie, Q.; Da, S.; Shen, S.; et al. CsCl Effected Ultrafast Third-order Optical Nonlinearities of GeS₂-Sb₂S₃ Chalcogenide Glasses. *J. Mater. Sci. Technol.* **2009**, *25*, 772–776.

(16) Tao, H.; Lin, C.; Chu, S.; Mao, S.; Gong, Y.; Zhao, X.; Wang, S.; Gong, Q. New Chalcohalide Glasses from the GeS₂–In₂S₃–CsCl System. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1303–1307.

(17) Xu, W.; Ren, J.; Chen, G. Glass Transition Kinetics and Crystallization Mechanism in Ge–Ga–S–CsCl Chalcohalide Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *398*–399, 42–47.

(18) Calvez, L.; Ma, H. L.; Lucas, J.; Zhang, X. H. Glasses and Glass-Ceramics Based on GeSe₂–Sb₂Se₃ and Halides for Far Infrared Transmission. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1123–1127.

(19) Lavanant, E.; Calvez, L.; Chevire, F.; Rozé, M.; Hingant, T.; Proux, R.; Guimond, Y.; Zhang, X.-H. Radial Gradient Refractive Index (GRIN) Infrared Lens Based on Spatially Resolved Crystallization of Chalcogenide Glass. *Opt. Mater. Express* **2020**, *10*, 860.

(20) Rozé, M.; Calvez, L.; Ledemi, Y.; Allix, M.; Matzen, G.; Zhang, X.-H. Optical and Mechanical Properties of Glasses and Glass-Ceramics Based on the Ge-Ga-Se System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3566–3570.

(21) Lin, C.; Li, Z.; Ying, L.; Xu, Y.; Zhang, P.; Dai, S.; Xu, T.; Nie, Q. Network Structure in GeS₂–Sb₂S₃ Chalcogenide Glasses: Raman Spectroscopy and Phase Transformation Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5862–5867.

(22) Calvez, L.; Rozé, M.; Ledemi, Y.; Ma, H.-L.; Lucas, J.; Allix, M.; Matzen, G.; Zhang, X.-H. Controlled Crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX Glasses for Infrared Applications. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2008**, *116*, 1079–1082.

(23) Adam, J.-L.; Zhang, X. *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*; Woodhead Publishing, 2014.

(24) Wang, X. F.; Zhao, X. J.; Wang, Z. W.; Guo, H. T.; Gu, S. X.; Yu, J. G.; Liu, C. L.; Gong, Q. H. Thermal and Optical Properties of GeS₂-Based Chalcogenide Glasses. *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *110*, 38–41.

(25) Zhang, X. H.; Guimond, Y.; Bellec, Y. Production of Complex Chalcogenide Glass Optics by Molding for Thermal Imaging. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *326*–327, 519–523.

(26) Saiter, A.; Delpouve, N.; Dargent, E.; Oberhauser, W.; Conzatti, L.; Cicogna, F.; Passaglia, E. Probing the Chain Segment Mobility at the Interface of Semi-Crystalline Polylactide/Clay Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2016**, *78*, 274–289.

(27) Gault, B.; Vurpillot, F.; Vella, A.; Gilbert, M.; Menand, A.; Blavette, D.; Deconihout, B. DSign of a Femtosecond Laser Assisted Tomographic Atom Probe. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 043705.

(28) Miller, M. K. *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*; Springer Science & Business Media, 2012.

(29) Tsong, T. T. *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution*; Cambridge University Press, 2005.

(30) Blum, I.; Cuvilly, F.; Lefebvre-Ulrikson, W. Atom Probe Sample Preparation. *Atom Probe Tomography*; Elsevier, 2016; pp 97–121.

(31) Zhu, S. Z.; Ma, H. L.; Matecki, M.; Zhang, X. H.; Adam, J. L.; Lucas, J. Controlled Crystallization of GeS₂–Sb₂S₃–CsCl Glass for Fabricating Infrared Transmitting Glass-Ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3309–3313.

(32) Kim, H.; Choi, J.; Sohn, H. J.; Kang, T. The Insertion Mechanism of Lithium into Mg₂Si Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4401.

(33) Zhao, X.; Long, N.; Sun, X.; Yin, G.; Jiao, Q.; Liu, X.; Dai, S.; Lin, C. Relationship between Composition, Crystallization, and Phase Separation Behavior of GeS₂–Sb₂S₃–CsCl Chalcogenide Glasses. *Infrared Phys. Technol.* **2019**, *102*, 102978.

(34) Rivas, N. A.; Babayigit, A.; Conings, B.; Schwarz, T.; Sturm, A.; Garzón Manjón, A.; Cojocar-Mirédin, O.; Gault, B.; Renner, F. U. Cryo-Focused Ion Beam Preparation of Perovskite Based Solar Cells for Atom Probe Tomography. *PLoS One* **2020**, *15*, No. e0227920.

(35) Greene, M. E.; Kelly, T. F.; Larson, D. J.; Prosa, T. J. Focused Ion Beam Fabrication of Solidified Ferritin into Nanoscale Volumes for Compositional Analysis Using Atom Probe Tomography. *J. Microsc.* **2012**, *247*, 288–299.

(36) Zanuttini, D.; Blum, I.; Rigutti, L.; Vurpillot, F.; Douady, J.; Jacquet, E.; Anglade, P.-M.; Gervais, B. Simulation of Field-Induced Molecular Dissociation in Atom-Probe Tomography: Identification of a Neutral Emission Channel. *Phys. Rev. A* **2017**, *95*, 061401.

(37) Rigutti, L.; Venturi, L.; Houard, J.; Normand, A.; Silaeva, E. P.; Borz, M.; Malykhin, S. A.; Obraztsov, A. N.; Vella, A. Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7401–7409.

(38) Lefebvre, W.; Vurpillot, F.; Sauvage, X. *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*; Academic Press, 2016.

(39) Hyde, J. M.; DaCosta, G.; Hatzoglou, C.; Weekes, H.; Radiguet, B.; Styman, P. D.; Vurpillot, F.; Pareige, C.; Etienne, A.; Bonny, G.; et al. Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data. *Microsc. Microanal.* **2017**, *23*, 366–375.

(40) Lefebvre, W.; Danoix, F.; Da Costa, G.; De Geuser, F.; Hallem, H.; Deschamps, A.; Dumont, M. 3DAP Measurements of Al Content in Different Types of Precipitates in Aluminium Alloys. *Surf. Interface Anal.* **2007**, *39*, 206–212.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Physical aging of selenium glass: Assessing the double mechanism of equilibration and the crystallization process

A. Morvan^a, N. Delpouve^a, A. Vella^{a,b}, A. Saiter-Fourcin^{a,*}

^a Normandie Univ, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

^b Institut Universitaire de France

ARTICLE INFO

Keywords:

Enthalpy of recovery
FSC, DSC
Chalcogenide glass

ABSTRACT

This work focuses on the study of the physical aging of a selenium glass by differential scanning calorimetry (DSC) and fast scanning calorimetry (FSC). Aged samples of 30 and 40 years old at room temperature were analysed by classical DSC, and their enthalpies of recovery were calculated, showing that the glass has reached its thermodynamic equilibrium and is stable over time. The study of accelerated physical aging by using FSC on a rejuvenated sample allows reproducing the way by which this glass has reached its thermodynamic equilibrium at the laboratory time scale. We evidence that the glass reaches its equilibrium state in one or two steps, depending on the gap between the aging temperature and the glass transition temperature, resulting from the difference in the mechanisms governing the relaxation process. Furthermore, a second phenomenon is evidenced, consisting in the crystallization of the glass once the equilibrium has been reached for aging temperatures close to the glass transition temperature.

1. Introduction

Physical aging is a natural phenomenon undergone by the amorphous phase when it is maintained during a certain time below its glass transition temperature. The thermal signature of this physical phenomenon is more or less intense, depending on the aging duration and on the gap between the glass transition temperature T_g and the aging temperature T_a . Knowing this signature is a common procedure to reveal the thermal history and the thermal stability of a glass as mentioned in literature [1]. Furthermore, knowing the physical aging process is essential for predicting the time-dependent behavior of glass-forming liquids. One of the main relevant parameters related to the physical aging is the enthalpy loss calculated by integrating the difference between aged and rejuvenated scans obtained by calorimetric investigations, and by using the following equation:

$$\Delta H(T_a, t_a) = \int_{T_1}^{T_2} [C_p^a(T) - C_p^r(T)] \cdot dT \quad (1)$$

Where $C_p^a(T)$ and $C_p^r(T)$ are the specific heat of aged and rejuvenated samples respectively, and T_1 and T_2 are arbitrary temperatures below and above the glass transition temperature T_g .

Under the assumption that the thermodynamic equilibrium (corre-

sponding to the extrapolated curve of the liquid like state presented by the blue dotted line in Fig. 1) is reached for an infinite aging time (red arrow in Fig. 1), the expected enthalpy loss noted ΔH_∞ depends on T_a , T_g and ΔC_p at T_g , and can be estimated according to the following relation:

$$\Delta H_\infty = \Delta C_p \cdot (T_g - T_a) \quad (2)$$

One way for checking if a glass has reached its equilibrium state is to compare the experimental enthalpy loss calculated from Eq. (1), to the theoretical value estimated from Eq. (2). Another way is to estimate the fictive temperature T_f , concept introduced by Tool in 1931², and defined as the temperature at which any property, related to the structural relaxation, is at the equilibrium state [2]. T_f is calculated from the heating curves obtained by calorimetric investigations, and by using the “equal area rule” method [3] based on the following equation:

$$\int_{T_1}^{T_f} (C_{p,liquid} - C_{p,glass}) \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_p(T) - C_{p,glass}) \cdot dT \quad (3)$$

Where T_f is the fictive temperature, $C_{p,liquid}$ and $C_{p,glass}$ are the specific heats in the liquid state and in the glassy state respectively, C_p is the specific heat at a given temperature, and T_1 and T_2 are arbitrary temperatures below and above the glass transition temperature.

* Corresponding author.

E-mail address: allison.saiter@univ-rouen.fr (A. Saiter-Fourcin).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121013>

Received 11 May 2021; Received in revised form 15 June 2021; Accepted 22 June 2021

0022-3093/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

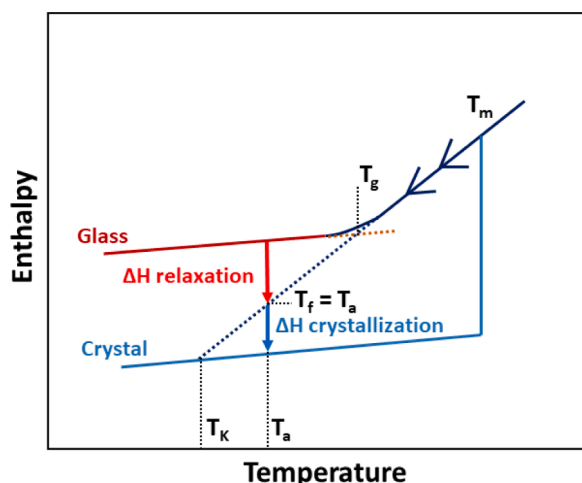


Fig. 1. Enthalpy of an initially liquid like state material as a function of temperature during cooling. T_m : melting temperature, T_g : glass transition temperature, T_a : aging temperature, T_K : Kauzmann temperature, T_f : fictive temperature, ΔH relaxation: enthalpy loss during the aging process, ΔH crystallization: enthalpy loss during the crystallization process occurring after reaching the equilibrium state.

According to this concept, the equilibrium state is reached when T_f is equal to T_a .

The way by which a glass reaches (or not) its equilibrium state after a very long aging time is still matter of debate in the scientific community [4]. Recently, it has been proven that this way is clearly dependent of the gap between T_g and T_a in different glass-forming liquids: polymeric systems [5–7], metallic glasses [8], and chalcogenide glasses [9–11]. When T_a is close to T_g , the kinetics of the enthalpy of recovery occur in one step, whereas for T_a far from T_g , multiple steps appear in the kinetics of the enthalpy of recovery.

Recently, the use of the fast scanning calorimetry has generated many studies [12–14] concerning the fact that the physical aging can accelerate the ability to crystallize by forming nuclei after the reaching of the equilibrium state, as illustrated in Fig. 1 by the blue arrow corresponding to the enthalpy loss related to the crystallization process. Indeed, this phenomenon well known from a theoretical point of view [15] is not easy to evidence experimentally because it appears after the complete structural relaxation. The use of the FSC has proven the possibility of reaching the equilibrium state in acceptable times on the experimental scale [14,16–18].

The aim of this work is to investigate by classical DSC and FSC the kinetics of the physical aging (in one or two steps, ability to crystallize or not, etc.) in selenium glass, well known as an excellent glass former. Furthermore, this material is often used as a model glass according to the simplicity of its structure [19–21]. Investigations have been performed on rejuvenated selenium glasses, but also on samples aged of 30 and 40 years.

2. Experimental

Amorphous selenium used in this work is a 40 years old glass (kept in a climatized room at 17 °C) and rejuvenated (after measuring the enthalpy of recovery for a duration of 40 years). 40 years ago, this selenium glass was classically prepared by quenching from the melt. Let us note that a run has been performed ten years ago, i.e. on a selenium glass of 30 years old. The value of the enthalpy of recovery obtained for this sample (never published), will be reported in this paper. The selenium sample is in form of a small marble, and a complete marble is used for the DSC study. Let us precise that a part of this marble has been used for FSC analyses.

DSC experiments were performed on a Q100 from TA instrument

coupled with a Refrigerated Cooling System (RCS). The experiments were conducted under an inert nitrogen flow of 50 mL/min and a heating rate of 10 K/min. The DSC has been calibrated in temperature and energy using a standard of indium. All the experiments were performed with sample masses around 5 mg inside aluminum pans. The reference and sample pans had identical masses within $\pm 0,05$ mg to optimize the baseline.

FSC (Fast Scanning Calorimetry) experiments were performed on a power compensation twin-type chip based fast scanning calorimeter Flash 1 DSC from Mettler Toledo. Samples were cut from the bulk sample used for DSC analyses and deposited on a MultiSTAR UFS 1 MEMS chip sensors. The use of a Huber TC100 intra cooler allows cooling the sample down to -90 °C and applying high cooling rates. The chamber is continuously flushed by 20 mL/min nitrogen gas flow (avoiding water condensation) [22]. The FSC calibration consists in conditioning and correction procedures. The conditioning checks the behavior of the sensor when heating it up to 400 °C, also erasing potential history. Besides, a correction procedure compares the response of the thermocouples with the temperature of the resistances. As proposed in the literature [17,23], the sample mass was estimated by comparing the heat flow step measured by FSC (at $\beta_h = \beta_c = 1500$ K/s) with the heat capacity step measured by DSC (at $\beta_h = \beta_c = 0,17$ K/s) equal to 0,14 J/(g.K), considering that the heat capacity step is the same for both techniques. The sample mass found is around 20 ± 5 ng. The glass transition temperature was extracted from the cooling scans, avoiding the thermal lag issues [17], and is equal to 45 °C for a rejuvenated selenium glass. As proposed by R. Pilar et al. [14], the sample was heated up to 277 °C to fully melt the glass in order to optimize the thermal contact.

In a first-time physical aging has been performed in-situ in the classical DSC by using the following protocol: the sample was heated up to 70 °C to erase thermal history, then cooled down to the aging temperature T_a for aging times t_{ag} . The cooling rate was taken equal to the heating one, i.e. 10 K/min. After the isothermal aging, the sample is cooled below T_a , at 10 K/min, and heated at the same rate above T_g , in regards to record the aged glass signal. The same thermal cycle is repeated to record the rejuvenated glass signal. The enthalpy of recovery is measured on normalized heat flow according to Eq. (1), by subtracting the rejuvenated glass signal to the aged one.

In a second time physical aging has been performed in-situ in the FSC by using the following protocol: sample was heated up to 150 °C to erase the thermal history, then cooled down to the aging temperature T_a for aging times t_{ag} and finally cooled down to -50 °C. The cooling rate is taken equal to the heating one i.e. $\beta_c = 1500$ K/s. As performed with the classical DSC, the enthalpy of recovery is estimated according to Eq. (1), by subtracting the rejuvenated glass signal to the aged one.

3. Results and discussions

Fig. 2a shows the evolution of the normalized heat flow (normalized to the sample mass and the heating rate) as a function of temperature obtained by classical DSC for a selenium amorphous glass aged at 17 °C for 10 h, 300 h and 40 years, in comparison with a rejuvenated sample. The glass transition temperature and the heat capacity step at this temperature have been estimated from the rejuvenated signal: $T_g = 40$ °C and $\Delta C_p = 0,14$ J/(g.K). These values are in good agreement with the literature [20,24], proving that the thermal signature of the glass is the same even after 40 years. This leads to assume that the glass is chemically stable. As classically observed, the longer the aging time, the greater the amplitude of the endothermic peak and the greater its shift to higher temperature.

Fig. 2b shows the values of the enthalpy of recovery determined for different aging durations. We note that the enthalpy of recovery measured on the 40 years old selenium is equivalent to the one measured on the 20 and the 30 years old selenium, showing that the glass seems to have reached its equilibrium state. To check this, the enthalpies of recovery obtained for 20, 30 and 40 years old samples were compared to

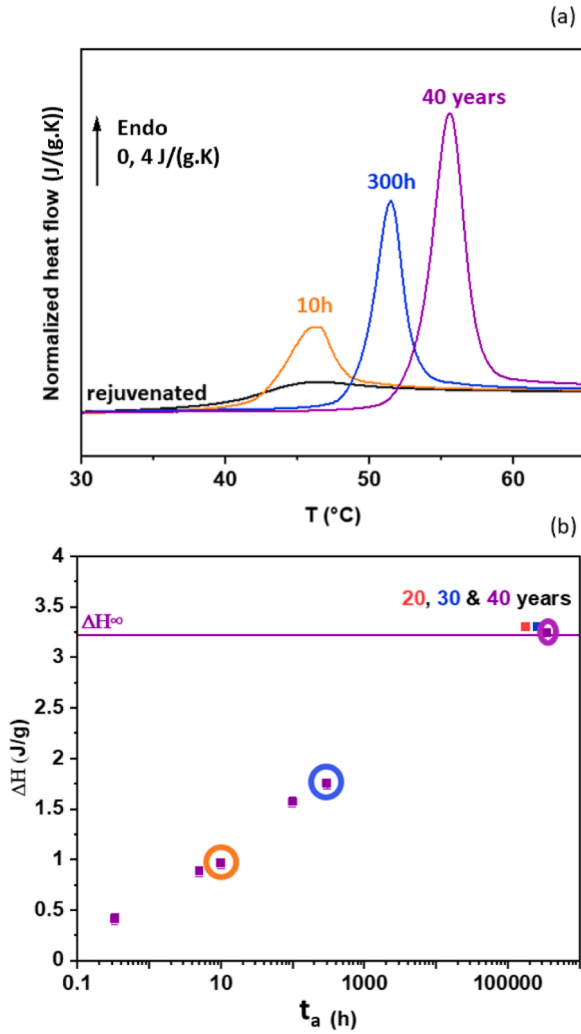


Fig. 2. (a) DSC curves obtained after aging time of 10 h (orange), 300 h (blue) and 40 years (purple) at 17 °C and the rejuvenated signal (black). (b) Enthalpy of recovery ΔH measured for selenium glasses aged of 20 (from ref [25]), 30 and 40 years and other aging duration (20 min, 5 h, 10 h, 20 h, 100 h and 300 h). The purple line represents the ΔH_{∞} value according to Eq. (1). The orange, blue and purple circles correspond to the ΔH values measured for aging of 10 h, 300 h, and 40 years respectively.

ΔH_{∞} corresponding to the theoretical enthalpy loss needed for a glass to reach its equilibrium state [26] and given by the Eq. (2) (see introduction).

By taking $\Delta C_p = 0,14 \text{ J}/(\text{g.K})$, $T_g = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_a = 17 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperature corresponding to the room temperature where the selenium has been stored during 40 years), ΔH_{∞} is equal to approximately 3,2 J/g. This value is similar to the one recorded for the long-time aged samples. Thus, we can conclude that selenium aged of 20, 30 or 40 years has reached its equilibrium state. Moreover, due to the consistence between this value of T_g and the one of the rejuvenated sample, we conclude that the selenium can be rejuvenated in order to obtain the thermal signature of the glass identical to the original one.

FSC analyses have been performed on rejuvenated selenium glass in order to compare with DSC analyses obtained on selenium glass having reached its equilibrium state. The first FSC experiments have been performed in order to investigate the aging temperature influence on the enthalpy of recovery measured for an aging duration of 10 minutes.

Fig. 3a represents the normalized heat flow evolution for aging of 10 min at different temperatures from $T_a = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ down to 6 °C. We observe that the peak of the enthalpy of recovery is shifted to higher

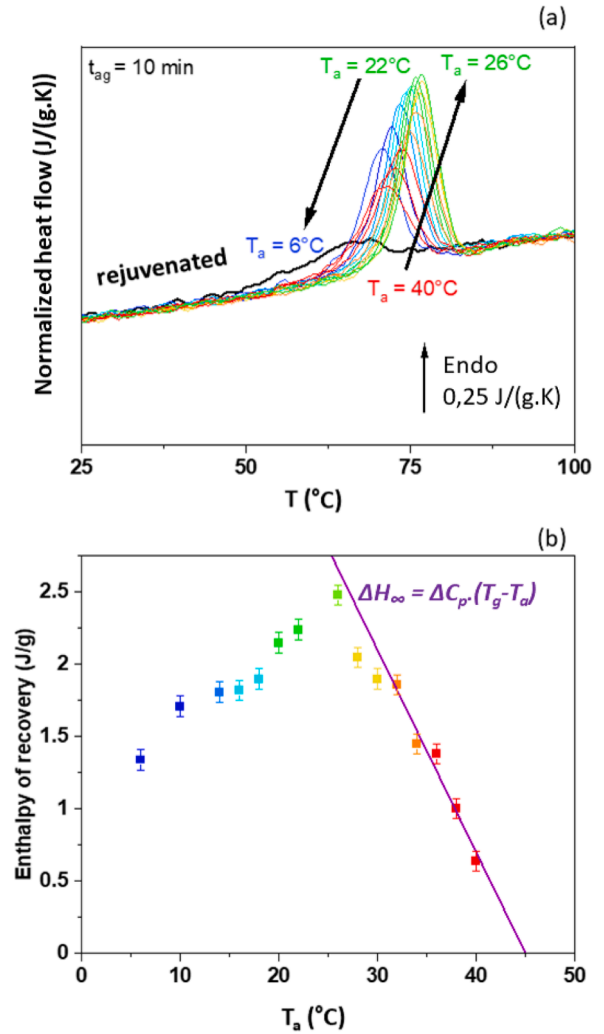


Fig. 3. FSC experiments on amorphous selenium glass. (a) Normalized heat flow curves for 10 min aging at different temperatures T_a (from 40 °C down to 6 °C) and the rejuvenated signal in black. The curves are normalized to the sample mass and to the heating rate. (b) Enthalpy of recovery measured for each aging temperature. The purple line represents the theoretical ΔH_{∞} as a function of T_a for $T_g = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

temperatures when T_a varies from 40 °C down to 26 °C, but the behavior is reversed for T_a varying from 22 °C down to 6 °C, i.e. when the gap between T_g and T_a is more and more important. This behavior has been already observed in literature [27–29]. We may note that the rejuvenated curve is perfectly superimposed to the others in both glass and liquid states, which is the expected calorimetric response when only physical aging occurs.

Fig. 3b shows the evolution of the enthalpy of recovery corresponding to the results presented in Fig. 3a. The purple line marks the theoretical evolution of ΔH_{∞} as a function of aging temperature with $\Delta C_p = 0,14 \text{ J}/(\text{g.K})$ and $T_g = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$. T_g is different from DSC result due to the faster cooling rate [30].

The values of the enthalpy of recovery highlight that the glass reaches the equilibrium state when the 10 min aging is performed at temperatures higher than 30 °C. Aging at temperatures between 6 °C and 26 °C highlight a second behavior with an enthalpy of recovery decreasing with the decrease of T_a . This behavior was first attributed to antagonist thermodynamic and kinetic effects on the structural relaxation, i.e., a competition between the driving force, which increases with reducing T_a (higher ΔH_{∞}), and the molecular mobility, which decreases with decreasing T_a . Not long ago, Righetti et al. [31] interpreted the

undercooling dependence of the recovery process in terms of relaxation mechanisms. For temperatures close to T_g , the structural relaxation is dominated by cooperative large-scale motions, whereas it is governed by small-scale localized rearrangements at higher undercooling.

The experimental results regarding the glass aged at 17 °C for 30 s up to 60 000 s and at 35 °C for 5 s up to 3000 s are presented in Fig. 4a and b respectively. The corresponding evolutions of the enthalpy of recovery are presented in Fig. 4c and d respectively.

One can notice that the structural relaxation proceeds in a one-step mechanism when the aging is performed at low undercooling ($T_a = 35$ °C). On the other hand, at high undercooling ($T_a = 17$ °C), a two-step evolution towards the equilibrium is observed. As already reported for polymer materials [32], glassy glycerol [33] or other chalcogenide glasses [9,34], for aging temperature well below T_g , the evolution of the enthalpy of recovery exhibits an intermediate plateau. Thus, the approach towards the equilibrium is bimodal. This behavior is also observed for aging at 22 °C and 24 °C. We may note that the bimodal process for reaching the equilibrium state is only observed for aging temperature below $T_a = 26$ °C, i.e. the temperature corresponding to the highest enthalpy loss (see Fig. 3b). This temperature range corresponds to the domain where the structural relaxation is governed by small-scale rearrangements (see Righetti et al. [31]). These results are in good agreement with the general interpretation of the double step recovery curves, i.e., the succession of localized then cooperative relaxation motions [7]. These results are also in good agreement with the

literature, where the bimodal aspect is only observed for aging temperature far from T_g [7,18]. At the opposite, for aging temperatures close to T_g (31 °C and 35 °C in our case), a one-step behavior is obtained [19,20]. To summarize, the presence of multiple steps in the structural relaxation process results from the coexistence of different mechanisms with different time scale evolution.

Fig. 5a shows the evolution of the normalized heat flow curves obtained by FSC analysis on selenium aged at 31 °C from 5 s up to 60 000 s. Beyond the recovery signature, we clearly observe a second peak appearing at higher temperature than the one related to the structural relaxation. Schick et al. [14] previously observed a broad peak at higher temperatures than the peak of the enthalpy of recovery. They attributed it to the melt of some nuclei, generated once the sample reached the equilibrium state. Fig. 5b shows the evolution of the enthalpy of recovery and the enthalpy of melting (related to the second temperature peak). We observe first that the equilibrium is reached in one step after 500 s aging. Then, a plateau corresponding to the value of ΔH_∞ is reached. However, when the selenium is aged during 60 000 s, a second endothermic peak appears implying an artificial increase of the enthalpy calculation. It is unlikely that this result is linked to the structural relaxation since the total enthalpy change exceeds ΔH_∞ . Therefore, the most reasonable assumption is to relate it to a crystallization phenomenon occurring below the glass transition temperature, as evidenced by Schick et al. [14]. Thus, in our case we assume that when the equilibrium is reached, additional ordering proceeds, that progressively leads

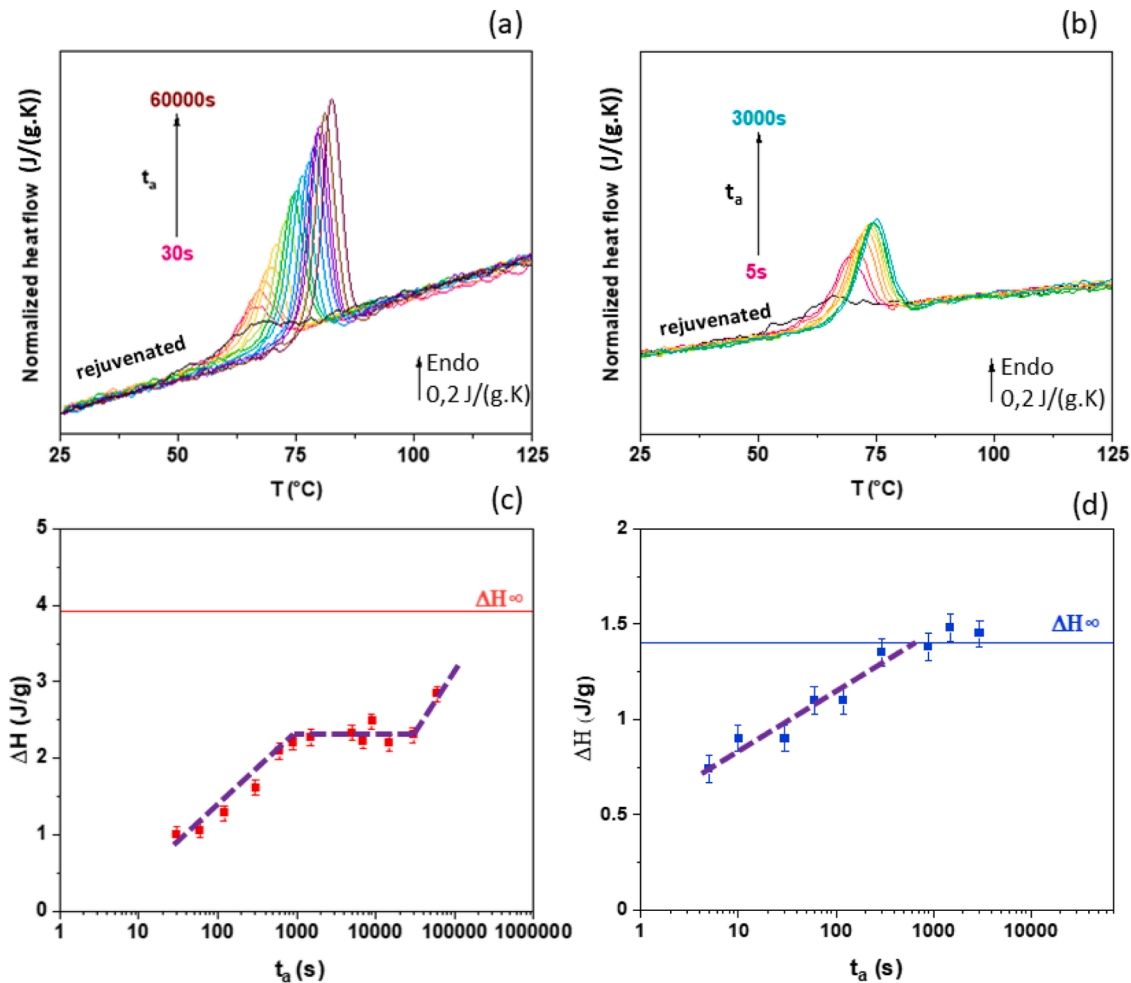


Fig. 4. (top) Normalized heat flow curves obtained after aging on selenium glass at: (a) 17 °C from 30 s up to 60 000 s and (b) 35 °C from 5 s up to 3000 s. In both cases, the signal of the rejuvenated material is given in black. (bottom) Enthalpy of recovery vs. aging time for aging temperatures of (c) 17 °C and (d) 35 °C. The solid line represents the ΔH_∞ value for these aging conditions. The dashed line is a guide for the eyes that marks the number of steps in the structural relaxation process.

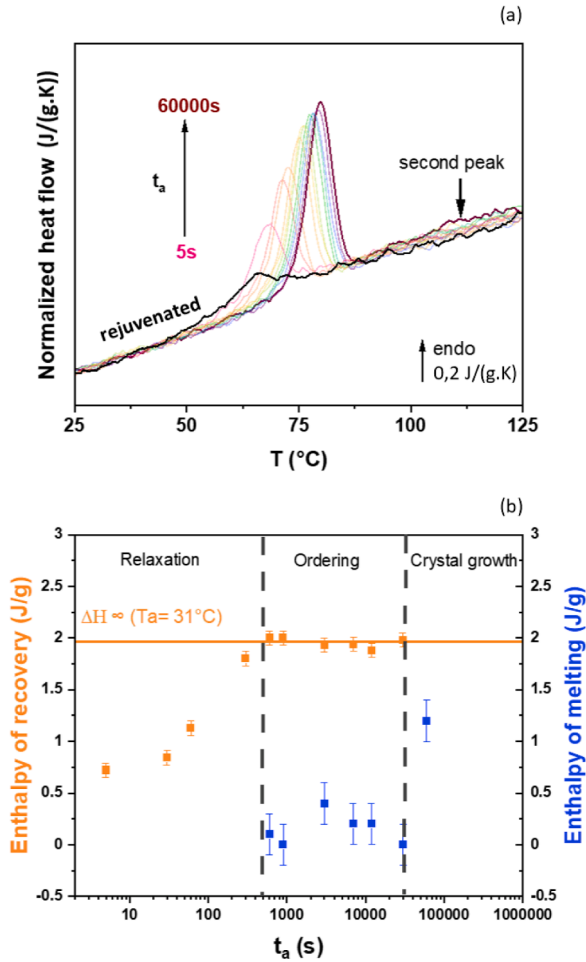


Fig. 5. (a) Normalized heat flow curves for the sample aged at 31 °C for different durations (from 5 s up to 60 000 s) with the rejuvenated signal in black. (b) Evolution of the enthalpy change for the enthalpy of recovery (in orange) and for the enthalpy of the second peak (in blue), three domains are indexed, corresponding to relaxation, ordering and crystal growth. The orange line represents the theoretical ΔH_∞ value.

to crystal growth.

Another behavior has been obtained for selenium glass aged at $T_a = 35^\circ\text{C}$ for aging times from 7000 s up to 60 000 s, as shown in Fig. 6a. A cold crystallization peak (circled in red) appears just after the peak of the enthalpy of recovery. The interpretation is slightly different there. The cold crystallization is the signature of the existence of nuclei that can grow into crystals above the glass transition. Fig. 6b presents both evolutions of the enthalpy of recovery and the enthalpy of cold crystallization. The evolution towards the equilibrium is clearly observed in a first step, then the enthalpy of the cold crystallization peak starts increasing (this peak being exothermic, the value of this enthalpy is considered as negative), due to the enhanced nucleation. Similar to the crystal growth reported in Fig. 5, we notice that the ordering process allowing the nucleation occurs consecutive to the structural relaxation. In other terms, this suggests that the aged system has to achieve its equilibration to start crystallizing. These FSC results evidence the evolution from the steady state towards the crystalline state as schematized in Fig. 1.

These results are in good agreement with those obtained for different polymeric materials [12,13,15,35] showing a crystallization process below T_g . For selenium glass, the crystallization following the reaching of the equilibrium is only possible for aging temperatures close to T_g , as evidenced in this work for $T_a = 31^\circ\text{C}$ and 35°C , and also by the fact that no crystallization is observed for a selenium glass maintained at 17°C

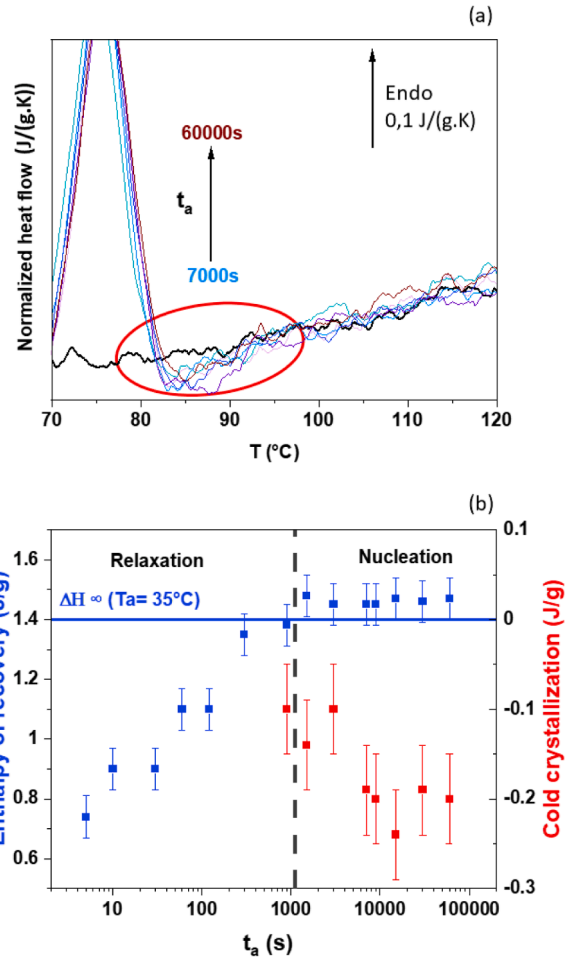


Fig. 6. (a) Normalized heat flow curves for the sample aged at 35 °C for different durations (from 7000 s up to 60 000 s) with the rejuvenated signal in black. (b) Evolution of the enthalpy of recovery (in blue) and for the enthalpy of cold crystallization peak (in red), domains indexed correspond to relaxation and nucleation. The blue line represents the theoretical ΔH_∞ value.

for a duration of 40 years. Thus, we can conclude that a selenium glass requires a minimum of energy to generate some nuclei when it is maintained far from T_g .

Fig. 7 summarizes all the aging experiments performed by classical DSC and FSC. In all cases, the aging performed with FSC occur faster than those performed with a classical DSC, allowing to reach the equilibrium state at the laboratory time scale. The obtained data can be compared in terms of aging temperature or distance to the equilibrium. For example, the purple line indicates the ΔH_∞ value associated with the aging at 17°C by DSC and 22°C by FSC, i.e. an identical ΔH_∞ value in order to compare both kinetics. For an equivalent distance to the equilibrium, the fact that the physical aging is accelerated by FSC is clearly evidenced. However, one could still interpret this result as the consequence of higher molecular mobility when performing aging at a temperature which is 5°C higher in FSC. To assess this question, we can compare the results obtained when aging in both FSC and DSC is performed at 17°C . Obviously, the aging kinetic in FSC is still faster (about less than ten days vs. more than ten years). Therefore, there is an additional effect that leads to an acceleration of the structural relaxation when performing aging experiments in FSC. This behavior is associated with the difference in the surface/volume ratio between samples analyzed by both techniques. In a 20 ng sample (typical FSC sample mass) the surface/volume ratio is superior to the one of classic bulk samples analyzed by standard DSC. This induces a faster diffusion of the free volume hole to the surface [17,36]. Such effect is comparable to

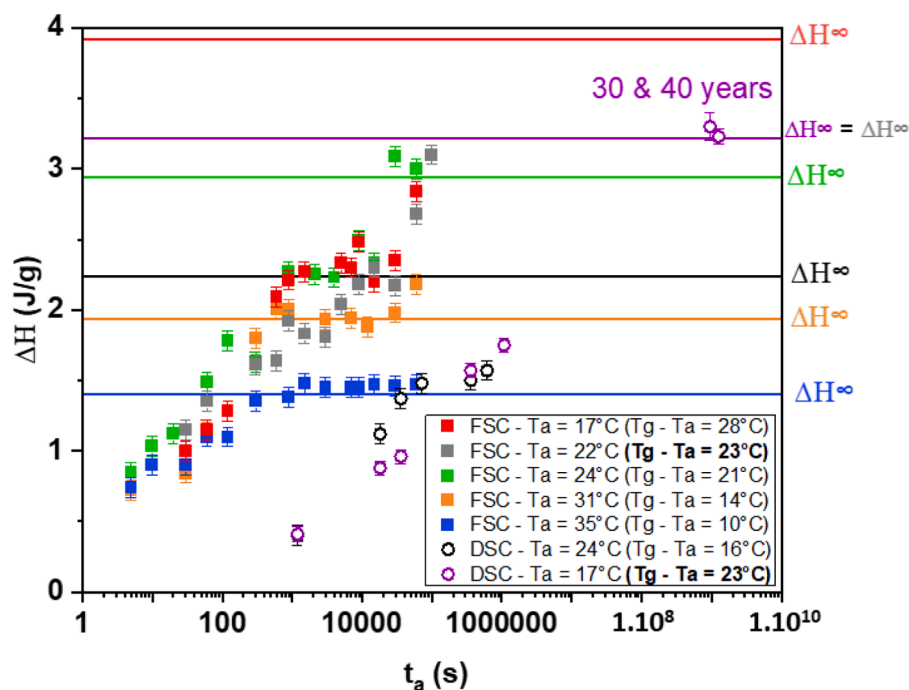


Fig. 7. Evolution of the enthalpy loss with time: Comparison between classical DSC (circles) and FSC (squares) analyses performed on selenium glass aged at different aging temperatures (FSC: 17 °C, 22 °C, 24 °C, 31 °C, 35 °C. DSC: 17 °C, 24 °C). The solid lines represent ΔH_{∞} values for each aging condition. For aging performed at 22 °C by FSC (gray squares) and at 17 °C by DSC (purple circles) the quantity $(T_g - T_a)$ is equivalent and equal to 23 °C.

reported confinement effects of the glass [7], that was also observed on polymer films [37,38] or nanocomposites [39,40].

Furthermore, we note that the intermediate plateau observed for aging at 17 °C, 22 °C and 24 °C is always detected for the same ΔH value, i.e. around 2,2 J/g. Our hypothesis is that this value might correspond to a state where the system exhibits a minimum of Gibbs free energy [41].

4. Conclusions

Selenium glass is a model material for studying the complex behaviors related to the structural relaxation occurring during aging. The enthalpy losses measured for glasses aged of 30 and 40 years at room temperature, allows to conclude on a stable glass once the equilibrium is reached from aging temperature well below the glass transition temperature. The fact that aging experiments performed by FSC imply the same ΔH_{∞} value than those obtained for selenium glasses naturally aged during 30 and 40 years at room temperature highlights that FSC measures are well representative of the bulk glass. Furthermore, FSC experiments highlight the bimodal approach of the structural relaxation towards the equilibrium state, for different aging temperatures far from T_g . Finally, for aging performed close to the glass transition temperature, FSC analyses allow to observe the crystallization phenomenon generated once the sample reached the equilibrium state. This phenomenon, thermally activated, is possible only if the aging process is performed not so far of the glass transition temperature. Indeed, despite an aging of 40 years at room temperature, a selenium glass remains fully amorphous.

Confirmation of authorship

Conceptualization N. Delpouve, A. Saiter-Fourcin
 Methodology N. Delpouve, A. Saiter-Fourcin
 Validation A.Morvan, N. Delpouve, A. Saiter-Fourcin
 Formal analysis A.Morvan
 Investigation A.Morvan
 Writing - Original Draft A.Morvan, N. Delpouve, A. Saiter-Fourcin
 Writing - Review & Editing A.Morvan, N. Delpouve, A. Saiter-

Fourcin, A. Vella

Supervision A. Saiter-Fourcin, A. Vella

Project administration A. Saiter-Fourcin, A. Vella

Funding acquisition A. Saiter-Fourcin, A. Vella

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] C. Ma, W.J. Koros, Physical aging of ester-cross-linked hollow fiber membranes for natural gas separations and mitigation thereof, *J. Memb. Sci.* 551 (2018) 214–221, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.049>.
- [2] I.M. Hodge, Adam-Gibbs formulation of enthalpy relaxation near the glass transition, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 102 (2) (1997) 195–205, <https://doi.org/10.6028/jres.102.015>.
- [3] C.T. Moynihan, P.B. Macedo, C.J. Montrose, C.J. Montrose, P.K. Gupta, M. A. DeBolt, J.F. Dill, B.E. Dom, P.W. Drake, A.J. Easteal, P.B. Elterman, R.P. Moeller, H. Sasabe, J.A. Wilder, Structural relaxation in vitreous materials*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 279 (1) (1976) 15–35, <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39688.x>.
- [4] L. Grassia, Y.P. Koh, M. Rosa, S.L. Simon, Complete set of enthalpy recovery data using flash DSC: experiment and modeling, *Macromolecules* 51 (4) (2018) 1549–1558, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02277>.
- [5] D. Cangialosi, V.M. Boucher, A. Alegría, J. Colmenero, Direct evidence of two equilibration mechanisms in glassy polymers, *Phys. Rev. Lett.* 111 (9) (2013), 095701, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.095701>.
- [6] D. Cangialosi, Dynamics and Thermodynamics of Polymer Glasses, *J. Phys.* 26 (15) (2014), 153101, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/15/153101>.
- [7] D Cangialosi, Chapter 8 - glass transition and physical aging of confined polymers investigated by Calorimetric techniques. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, in: S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick (Eds.), Chapter 8 - glass transition and physical aging of confined polymers investigated by Calorimetric techniques. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Recent Advances, Techniques and Applications 6 (2018) 301–337, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00013-9>.
- [8] I. Gallino, D. Cangialosi, Z. Evenson, L. Schmitt, S. Hechler, M. Stolpe, B. Ruta, Hierarchical aging pathways and reversible fragile-to-strong transition upon annealing of a metallic glass former, *Acta Mater.* 144 (2018) 400–410, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.060>.

- [9] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, V. Balitska, Crossover between cooperative and fractal relaxation in complex glass-formers, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (35) (2016), 355101, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/35/355101>.
- [10] O. Shpotyuk, L. Calvez, E. Petracovschi, H. Klym, A. Ingram, P. Demchenko, Thermally-induced crystallization behaviour of 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ glass as probed by combined X-Ray diffraction and PAL spectroscopy, *J. Alloy. Compd.* 582 (2014) 323–327, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.127>.
- [11] R. Golovchak, C. Brennan, J. Fletcher, T. Ignatova, H. Jain, Dynamics of Structural Relaxation in Bioactive 45S5 Glass, *J. Phys.* 32 (29) (2020), 295401, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab80f3>.
- [12] J.E.K. Schawe, C. Wrana, Competition between structural relaxation and polymer crystallization in the glass transition range of random copolymers, *Polymers (Basel)* 12 (8) (2020) 1778, <https://doi.org/10.3390/polym12081778>.
- [13] R. Androsch, E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, C. Schick, Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses, *Eur. Polym. J.* 102 (2018) 195–208, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.026>.
- [14] R. Pilar, P. Honcová, G. Schulz, C. Schick, J. Málek, Enthalpy relaxation of selenium observed by fast scanning calorimetry, *Thermochim. Acta* 603 (2015) 142–148, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.026>.
- [15] V.M. Fokin, A.S. Abyzov, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses, *Acta Mater.* 203 (2021), 116472, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.014>.
- [16] Y.P. Koh, L. Grassia, S.L. Simon, Structural recovery of a single polystyrene thin film using nanocalorimetry to extend the aging time and temperature range, *Thermochim. Acta* 603 (2015) 135–141, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.025>.
- [17] X. Monnier, A. Saiter, E. Dargent, Physical aging in PLA through standard DSC and fast scanning calorimetry investigations, *Thermochim. Acta* 648 (2017) 13–22, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.006>.
- [18] E. Lopez, S.L. Simon, Signatures of structural recovery in polystyrene by nanocalorimetry, *Macromolecules* 49 (6) (2016) 2365–2374, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02112>.
- [19] I. Echeverría, P.L. Kolek, D.J. Plazek, S.L. Simon, Enthalpy Recovery, Creep and creep-recovery measurements during physical aging of amorphous selenium, *J. Non Cryst. Solid.* 324 (3) (2003) 242–255, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00245-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00245-X).
- [20] P. Cortés, S. Montserrat, J. Ledru, J.M. Saiter, Enthalpy relaxation in GeSe chalcogenide glasses, *J. Non Cryst. Solid.* 235–237 (1998) 522–526, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00608-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00608-5).
- [21] R. Svoboda, P. Pustková, J. Málek, Relaxation Behavior of Glassy Selenium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (5) (2007) 850–854, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.12.032>.
- [22] V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Vanden Poel, E. van de Kerkhof, S. van Herwaarden, F. van Herwaarden, A. Leenaers, The flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based Fast Scanning Calorimeter (FSC): first findings on polymers, *Thermochim. Acta* 522 (1–2) (2011) 36–45, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.031>.
- [23] J.E.K. Schawe, Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades, *Thermochim. Acta* 603 (2015) 128–134, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.025>.
- [24] G. Belev, S.O. Kasap, Amorphous selenium as an X-Ray photoconductor, *J. Non Cryst. Solid.* 345–346 (2004) 484–488, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.070>.
- [25] J. Grenet, E. Bouthegourd, A. Esposito, A. Saiter, J.M. Saiter, Is the configurational entropic model able to predict the final equilibrium state reached by Se glasses after very long ageing durations? *Philosoph. Mag.* 93 (22) (2013) 2932–2946, <https://doi.org/10.1080/14786435.2013.793482>.
- [26] I.M. Hodge, Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials, *J. Non Cryst. Solid.* 169 (3) (1994) 211–266, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90321-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90321-2).
- [27] B. Atawa, N. Couvrat, G. Coquerel, E. Dargent, A. Saiter, Impact of chirality on the glass forming ability and the crystallization from the amorphous state of 5-Ethyl-5-Methylhydantoin, a chiral poor glass former, *Int. J. Pharm.* 540 (1–2) (2018) 11–21, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.01.050>.
- [28] Righetti, M. C.; Delpouve, N.; Saiter, A. *Physical Ageing of Semi-Crystalline PLLA: Role of the Differently Constrained Amorphous Fractions*; 2018; AIP Conference Proceedings 1981, 020082 (2018), doi:10.1063/1.5045944.
- [29] X. Monnier, S. Marina, X. Lopez de Pariza, H. Sardón, J. Martin, D. Cangialosi, Physical aging behavior of a glassy polyether, *Polymers (Basel)* 13 (6) (2021) 954, <https://doi.org/10.3390/polym13060954>.
- [30] X. Monnier, J.-E. Maigret, D. Lourdin, A. Saiter, Glass transition of anhydrous starch by fast scanning calorimetry, *Carbohydr. Polym.* 173 (2017) 77–83, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.042>.
- [31] M.C. Righetti, E. Mele, Structural relaxation in PLLA: contribution of different scale motions, *Thermochim. Acta* 672 (2019) 157–161, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.12.027>.
- [32] R. Wimberger-Friedl, J.G. de Bruin, The very long-term volume recovery of polycarbonate: is self-retardation finite? *Macromolecules* 29 (14) (1996) 4992–4997, <https://doi.org/10.1021/ma951625y>.
- [33] R.S. Miller, R.A. MacPhail, Ultraslow nonequilibrium dynamics in supercooled glycerol by stimulated Brillouin gain spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 106 (8) (1997) 3393–3401, <https://doi.org/10.1063/1.473068>.
- [34] R. Golovchak, A. Kozdras, V. Balitska, O. Shpotyuk, Step-wise kinetics of natural physical ageing in arsenic selenide glasses, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (50) (2012), 505106, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/50/505106>.
- [35] R. Androsch, C. Schick, J.W.P. Schmelzer, Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy polyamide 6, *Eur. Polym. J.* 53 (2014) 100–108, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.012>.
- [36] X. Monnier, J. Colmenero, M. Wolf, D. Cangialosi, Reaching the ideal glass in polymer spheres: thermodynamics and vibrational density of states, *Phys. Rev. Lett.* 126 (11) (2021), 118004, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.118004>.
- [37] V.M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, Enthalpy recovery in nanometer thick polystyrene films, *Macromolecules* 45 (12) (2012) 5296–5306, <https://doi.org/10.1021/ma300622k>.
- [38] Y.P. Koh, S.L. Simon, Structural relaxation of stacked ultrathin polystyrene films, *J. Polym. Sci. Part B* 46 (24) (2008) 2741–2753, <https://doi.org/10.1002/polb.21598>.
- [39] S. Amanuel, A.N. Gaudette, S.S. Sternstein, Enthalpic Relaxation of silica-polyvinyl acetate nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B* 46 (24) (2008) 2733–2740, <https://doi.org/10.1002/polb.21593>.
- [40] V.M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, Time dependence of the segmental relaxation time of Poly(Vinyl Acetate)-silica nanocomposites, *Phys. Rev. E* 86 (4) (2012), 041501, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.041501>.
- [41] V.M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, Enthalpy recovery of glassy polymers: dramatic deviations from the extrapolated liquidlike behavior, *Macromolecules* 44 (20) (2011) 8333–8342, <https://doi.org/10.1021/ma2018233>.



EIRCAP



ANALYSE PAR DRX EN TEMPERATURE ET MT-DSC DE VERRES DE CHALCOGENURES ET VITROCERAMIQUES ASSOCIEES

Alexandre MORVAN^a, Enora LAVANANT^b, Laurent CALVEZ^b, Angela VELLA^a, Allisson SAITER^a

^a Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

^b Laboratoire des Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

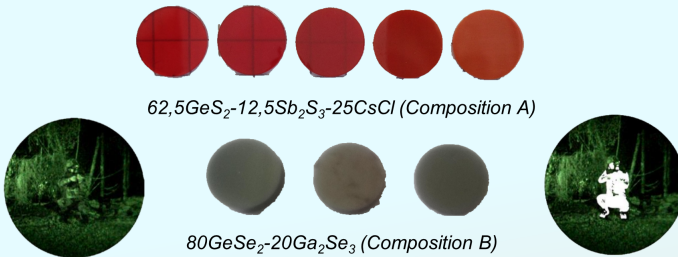
E-mail : alexandre.morvan@univ-rouen.fr

Matériaux

Les verres de chalcogénures possèdent des propriétés intéressantes pour des applications dans l'optique multi-spectrales:

- ✓ Transmission dans l'infrarouge
- ✓ Indice de réfraction élevé
- x Propriétés mécaniques

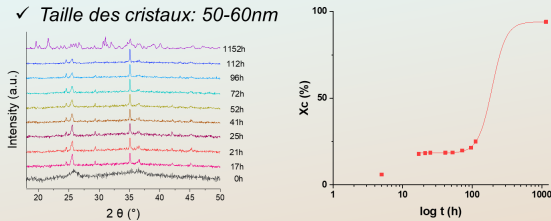
→ Vitrocéramiques



Identification de la microstructure par DRX en température

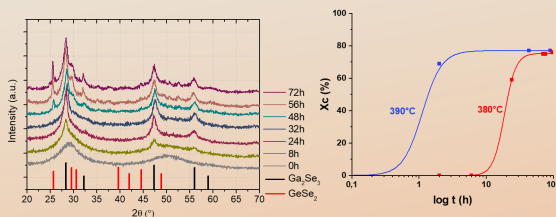
Cristallisation de la composition A à 290°C [1]:

- ✓ Phase cristalline: GeCsCl
- ✓ Taille des cristaux: 50-60nm



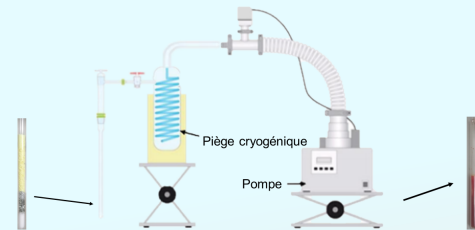
Cristallisation de la composition B à 380°C [2]:

- ✓ Phase cristalline: Ga₂Se₃
- ✓ Taille des cristaux: 5-10nm
- à 390°C: ✓ Ga₂Se₃ et GeSe₂
- ✓ 5-10nm



Synthèse

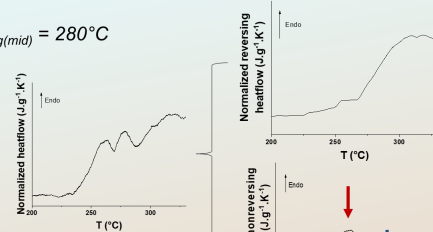
Méthode par fusion/trempe réalisée en ampoule de silice sous vide.



Caractérisation par MT-DSC

Etude de la composition A:

- ✓ $T_{g(mid)} = 280^{\circ}\text{C}$



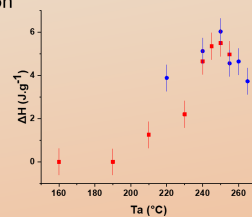
- ✓ Enthalpie de **relaxation** due au vieillissement physique
- ✓ Début de **cristallisation** dès la T_g

Cinétique du vieillissement physique:

Influence de la température de vieillissement T_a pour un temps de vieillissement $t_a = 5h$

Échantillon amorphe
Échantillon cristallisé à 290°C pendant 5h

- ✓ ΔH maximum $\approx 250^{\circ}\text{C}$
- ✓ $X_c = 5\%$ peu de variations



Conclusions et perspectives

Composition A:

- Evolution du X_c à 290°C déterminée.
- Matériaux complexe à étudier (Cristallisation dès T_g).
- Température de recuit idéal pour la synthèse = 250°C.
- T_g déterminée à 280°C.
- 5% de cristaux influence peu le vieillissement physique → étude à poursuivre

Composition B:

- Influence importante de la température de cristallisation sur la microstructure obtenue et sur le contrôle de la cristallisation.
- Evolution du X_c pour différentes températures de cristallisation déterminée.
- Etude de la cinétique de vieillissement physique en cours.

Références

[1] Hongli Ma et al. Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on GeS₂-Sb₂S₃-CsCl, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68 (2007) p. 968-971.

[2] H. Klym et al. "Cold" crystallization in nanostructured 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ glass, *Nanoscale Res Lett*, vol. 10 (2015) p. 49.

Remerciements

La Région Normandie (France) est remerciée pour son support financier via le projet FEDER MAGMA.



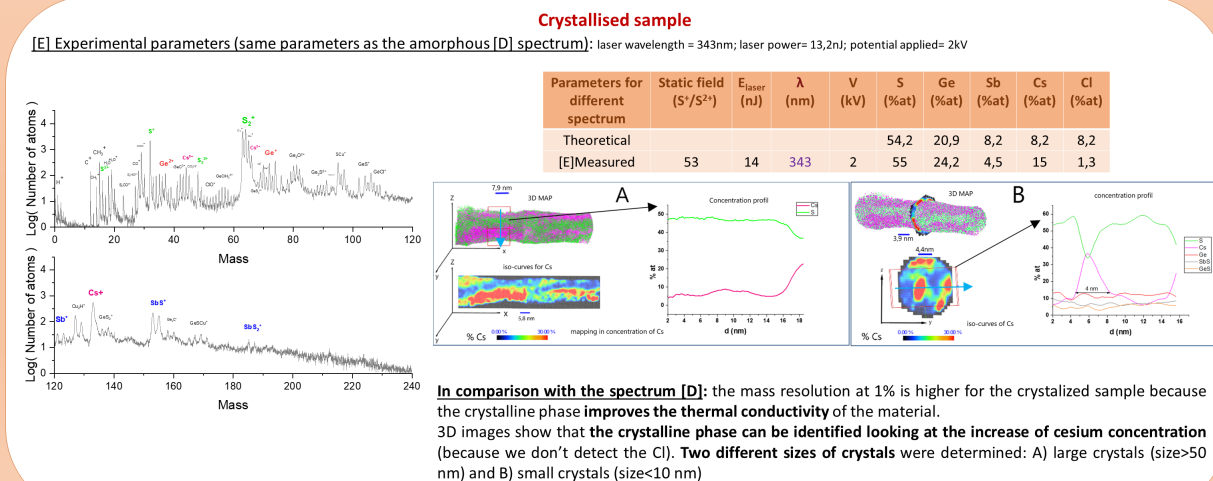
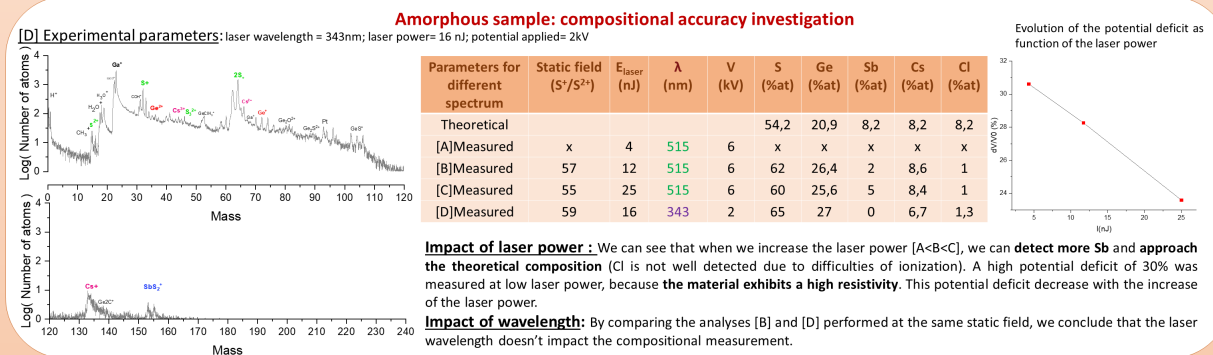
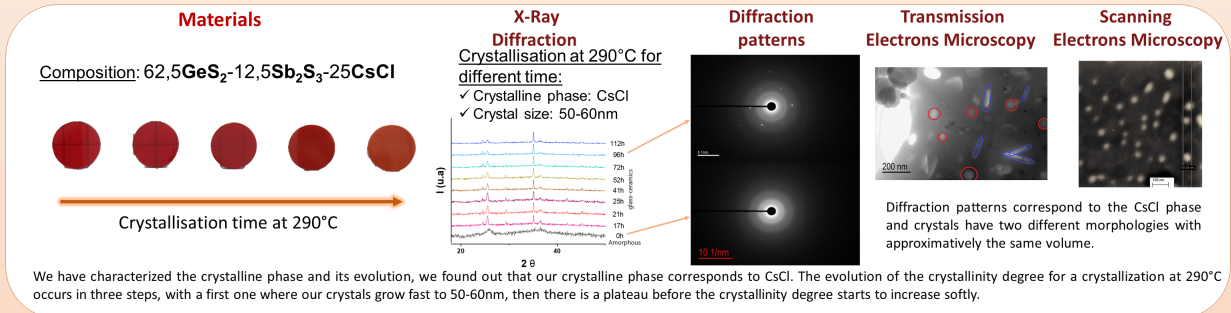
Characterization by laser assisted atom probe tomography of chalcogenide glass-ceramic materials.

Alexandre MORVAN^a, Laurent CALVEZ^b, Enora LAVANANT^b, Laurent ARNOLDI^a, Ivan BLUM^a, Xavier SAUVAGE^a, Fabien CUVILLY^a, Allisson SAITER^a, Angela VELLA^a

^a Normandie Univ, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

^b Laboratoire des Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France
E-mail : alexandre.morvan@univ-rouen.fr

Chalcogenide glasses exhibit interesting properties including a high transmission of infrared light, which allows many applications in optics and infrared spectroscopy [1]. In order to improve their mechanical behaviour, those glasses are thermally treated to promote the formation of nanocrystals and form the so-called glass-ceramics [2-3]. The properties of use for these glass-ceramics are related to their microstructures, so that it is essential to characterize them and to control the formation kinetics of nanocrystals. In this work we studied the system $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$, who is a good candidate for the production of infrared lenses of cameras for night vision.



Conclusions and perspectives:

In future work we will study the impact of the static field and laser energy on the compositional measurements, at the fixed wavelength of 343 nm. In order to detect the chlorine, those samples will be studied by THz-atom probe tomography.

References

- [1] J.-L. Adam et X. Zhang, *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, 2014.
- [2] Hongli Ma, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang, et L. Jacques, « Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, n° 5-6, p. 968-971, mai 2007.
- [3] J. Deubener et al., « Updated definition of glass-ceramics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 501, p. 3-10, déc. 2018.

Résumé

Les verres de chalcogénures sont utilisés depuis de nombreuses années et dans diverses applications. Ces verres sont notamment connus pour leur propriété de transmission dans l'infrarouge. Aujourd'hui les enjeux économiques avec l'évolution du marché de la sécurité, de la surveillance et des voitures autonomes nécessitant l'utilisation de caméras thermiques, poussent à la diminution des coûts et pour cela il est nécessaire de se tourner vers de nouveaux matériaux, moins chère et plus simple à réaliser. L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier un matériau qui peut répondre à cette demande, la composition $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$ a ainsi été sélectionnée. L'étude de l'évolution de la microstructure lors du vieillissement physique sous T_g et la cristallisation au-dessus de T_g est réalisée de l'échelle macro à l'échelle nano afin de mieux comprendre l'évolution du verre et de sa microstructure au cours du temps à différentes températures. Ces études ont été réalisées à l'aide de différentes techniques d'analyses : calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et avec modulation de température (MT-DSC), calorimétrie à balayage rapide (FSC), diffraction des rayons X (DRX), microscopie à transmission électronique (MET), sonde atomique tomographique (SAT). Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence que la cristallisation sous T_g était possible lorsque l'équilibre thermodynamique était atteint. L'étude de la cristallisation du verre a permis de mettre en relation la microstructure et l'évolution des propriétés optiques et mécanique, en observant et en caractérisant le développement de deux morphologies de cristaux de même composition.

Mots clefs : verres de chalcogénures, vieillissement physique, cristallisation, calorimétrie à balayage rapide, sonde atomique tomographique.

Abstract

Chalcogenide glasses have been used for many years and in various applications. These glasses are particularly known for their infrared transmission property. Today the economic stakes with the evolution of the market of security, surveillance and autonomous cars need the use of thermal cameras, pushing to the reduction of the costs, and for that new materials should be developed, cheaper and easier to make. The objective of this thesis work is to study a material that can answer this problem, the composition $62,5\text{GeS}_2\text{-}12,5\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$ has thus been selected. The study of the evolution of the microstructure during physical aging under T_g and crystallization above T_g is carried out from the macro scale to the nano scale in order to give a better understanding of the evolution of the glass and of its microstructure over time at different temperatures. These studies were carried out using different analysis techniques: differential scanning calorimetry (DSC) and with temperature modulation (MT-DSC), fast scanning calorimetry (FSC), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), atom probe tomography (SAT). The experimental results demonstrate that crystallization under T_g is possible when thermodynamic equilibrium is reached. The study of the crystallization of the glass made it possible to relate the microstructure and the evolution of its optical and mechanical properties, by observing and characterizing the development of two morphologies of crystals based on same CsCl structure.

Keywords: chalcogenide glass, physical aging, crystallization, fast scanning calorimetry, atom probe tomography

