Caractérisation de nouvelles céramiques transparentes et verres nanostructurés par spectroscopie RMN haute résolution du solide

Amandine Ridouard

▶ **To cite this version:**

Amandine Ridouard. Caractérisation de nouvelles céramiques transparentes et verres nanostructurés par spectroscopie RMN haute résolution du solide. Autre. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1002 . tel-04224476

HAL Id: tel-04224476
https://theses.hal.science/tel-04224476

Submitted on 2 Oct 2023

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

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

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATERIAUX, SCIENCE DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

CEMHTI UPR 3079 CNRS

THÈSE présentée par :

Amandine RIDOUARD

soutenue le : **17 Janvier 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique / Chimie des matériaux

Caractérisation de nouvelles céramiques transparentes et verres nanostructurés par spectroscopie RMN haute résolution du solide

THÈSE dirigée par :

M. FAYON Franck	Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans
M. MASSIOT Dominique	Professeur émérite, CEMHTI, Orléans

RAPPORTEURS :

M. DELEVOYE Laurent	Directeur de recherche, UCCS, Lille
M. CHARPENTIER Thibault	Directeur de recherche, NIMBE CEA, Saclay

---

JURY :

Mme. DELAIZIR Gaëlle (Présidente)	Professeur des universités, IRCER, Limoges
M. DELEVOYE Laurent	Directeur de recherche, UCCS, Lille
M. CHARPENTIER Thibault	Directeur de recherche, NIMBE CEA, Saclay
Mme. TARDIVAT Caroline	Directeur de recherche, SGR Provence, Cavaillon
M. FAYON Franck	Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans
M. MASSIOT Dominique	Professeur émérite, CEMHTI, Orléans

INVITÉS :

M. ALLIX Mathieu	Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans
Mme. GENEVOIS Cécile	Ingénieur de recherche, CEMHTI, Orléans

Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) au campus CNRS d'Orléans sous la direction de Catherine Bessada, au sein de l'équipe MatRMag (Matériau et Résonnance Magnétique) dirigée par Valérie Montouillout. Je souhaite les remercier pour leur accueil chaleureux.

Je souhaite remercier tout d'abord mes directeurs de thèse. Je souhaite remercier très sincèrement, Franck Fayon pour m'avoir accompagné pendant ces trois ans, de m'avoir initiée à la RMN, pour toutes les discussions passionnées, les explications, les corrections, et encouragements. Je te remercie pour m'avoir fait progresser scientifiquement et humainement. Je veux aussi remercier Dominique Massiot pour sa disponibilité, ces conseils pertinents, et sa bienveillance.

Je voudrais aussi remercier mes encadrants du côté de l'équipe CERAM : Mathieu Allix pour sa bonne humeur, sa disponibilité, les discussions, et ses conseils, et Cécile Genevois pour tout le temps passé ensemble, dans le noir, à discuter et échanger, pour enfin arriver à obtenir toutes ces magnifiques images de microscopie sur nos échantillons, qui se sont montrés assez coriaces, préparation et acquisitions comprises.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des ingénieurs de l'équipe MatRMag : Vincent Sarou-Kanian, Pierre Florian et Aydar Rakhmatullin, pour m'avoir accordé de leur temps, pour leurs conseils, pour m'avoir dépannée en cas de problèmes en tout genre aux spectros, sans oublier aussi Benjamin. Merci aussi à Emmanuel Veron, pour le coté diffraction pour m'avoir aidé et conseillé durant mes travaux. Je veux aussi remercier Sandra Ory, pour toutes les analyses DSC, tes précieux conseils et ta disponibilité pour nettoyer ma farandole de creuset.

J'aimerais aussi remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis de passer trois années de thèse dans la joie et la bonne humeur notamment à tous les doctorants/Post-doc rencontrés au laboratoire. Merci pour toutes ces soirées passées ensemble à rire, boire, manger, jouer, discuter et à se serrer les coudes. En particulier, je tiens à remercier Marianna, Ludivine, Benji, Maxime, Antonii, les deux Cyril(le), Yassine, et j'en oublie encore…

Je voudrais aussi dire merci à Laura pour m'avoir été d'un grand soutient au début de ma thèse, de tous les moments que l'on a partagé ensemble au bureau et en dehors, que ce soit sur un mur d'escalade, à la jardinerie, ou autour d'une raclette (Suisse bien sûr ☺). Merci aussi à Erwan, à César et Alessio, pour leurs nombreux conseils dans leur domaine respectif, pour leur bonne humeur, blagues et rire mémorables. Ensuite, je souhaite remercier Maureen, Nadia et Ruth ma

partenaire de rédaction, et collègues du bureau 17 sur lesquelles on peut toujours compter, merci d'avoir apporté de la bonne humeur et de la positivité malgré les moments moins fun rencontrés notamment pendant la fin de thèse. Enfin, je ne veux pas oublier l'équipe des permanents sportifs du laboratoire, Sandra, Rachelle, Lionel, Didier, Séverine avec qui j'ai passé de très bon moments lors de nos nombreuses sessions de natation et en dehors ;), merci à vous.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille, mes parents, ma petite sœur, pour m'avoir soutenue tout au long de ces années d'études et d'avoir supporté mes choix que je ne regrette pas. Vous avez très largement contribué à ce que j'en arrive là aujourd'hui, et j'en serai toujours reconnaissante.

L'aventure de la thèse se termine mais un nouvel arc s'apprête à commencer… place à la science maintenant ! ☺

Table des matières

Introduction générale 7

Chapitre I : Du verre à la cristallisation, tout un art…. 11

I. Le verre matériau historique 13

I.1. Définition 13

I.2. Les différents rôles des précurseurs 13

I.2.1. Les formateurs de réseaux 14

I.2.2. Les modificateurs de réseaux 14

I.2.3. Les intermédiaires 15

I.2.4. La structure des verres : une approche multi-échelle 15

I.2.4.1. La longue distance 16

I.2.4.2. L'ordre local 16

I.2.4.3. Les distances intermédiaires 17

I.3. Propriétés et applications du verre 17

I.3.1. Température de transition vitreuse : T_g 17

I.3.2. Généralités sur les propriétés et applications du verre 19

I.4. La cristallisation du verre : vitrocéramiques ou céramiques transparentes 19

I.4.1. Les mécanismes de cristallisation 19

I.4.1.1. La nucléation homogène 20

I.4.1.2. La nucléation hétérogène 23

I.4.1.3. Croissance cristalline 24

I.4.1.4. Limites de la CNT 26

I.4.2. Les verres à séparation de phase 26

I.4.3. L'origine de la transparence dans les vitrocéramiques et céramiques 28

I.4.4. Vitrocéramiques transparentes 32

I.4.4.1. Élaboration de vitrocéramiques transparentes 32

I.4.4.2. Le cas particulier de l'opalescence dans les vitrocéramiques 34

I.4.4.3. Applications des vitrocéramiques 35

I.4.5. Céramiques polycristallines transparentes 36

I.4.5.1. Les techniques d'élaboration et applications 37

I.4.5.1.1. Frittage sans charge 37

I.4.5.1.2. Frittage sous charge 38

I.4.5.1.3. Une méthode non conventionnelle : La cristallisation complète d'un verre .. 40

Références 42

Chapitre II : Approches expérimentales et théoriques 49

II. Les outils essentiels à la l'élaboration et la caractérisation des verres, des vitrocéramiques et des céramiques transparentes 51

II.1. Élaboration d'un verre 51

II.1.1. Four de trempe (T≤1750°C) 51

II.1.2. Lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage laser CO_2 52

II.2. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) 53

II.3. La Diffraction des Rayons X (DRX) 54

II.3.1. La diffraction des rayon X sur poudre : détermination des phases cristallines 54

II.3.2. Mesure en température *in situ* sur poudre 54

II.3.3. La préparation des échantillons 55

II.3.4. Quantification de phase et détermination structurale : la méthode de Le Bail et Rietveld 55

II.4. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) 57

II.4.1. Les différents modes d'imagerie 57

II.4.2. La préparation des échantillons 58

II.5. La Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) 59

II.5.1. Principe générale de la RMN 59

II.5.2. Les différentes interactions en RMN 63

II.5.2.1. Le déplacement chimique 64

II.5.2.2. L'interaction dipolaire 65

II.5.2.3. Le couplage indirect J 66

II.5.2.4. L'interaction quadripolaire 67

II.5.3. RMN du solide 70

II.5.3.1. RMN MAS (Magic Angle Spinning) 71

II.5.3.2. La préparation des échantillons et mise en œuvre expérimentale 72

II.5.4. Séquences impulsionnelles utilisées 73

II.5.4.1. Excitation directe par impulsion simple 73

II.5.4.2. Séquence d'écho de Hahn 75

II.5.4.3. MQMAS et STMAS 77

II.5.4.4. Séquences de recouplage dipolaire homonucléaire 79

II.5.4.4.1. Séquence POSTC7 79

II.5.4.4.2. Séquence S3 80

II.5.4.5. Séquences de recouplage dipolaire hétéronucléaire : REDOR et PM-REDOR 81

II.5.4.6. Verrouillage de l'aimantation transverse (spin-lock) 82

II.5.4.7. INADEQUATE refocalisée 83

II.5.4.8. Train d'écho CPMG et PROJECT 84
Références 86

Chapitre III : Verres et vitrocéramiques nanostructurés dans le système SiO_2-Ga_2O_3-Nb_2O_5-Na_2O 89

III. Verres de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O et séparation de phase 91
III.1. Introduction 91
III.2. Synthèse des verres parents 93
III.2.1. Températures caractéristiques 94
III.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission et analyse de la composition chimique 96
III.4. Caractérisation des verres et étude de la séparation de phase à l'échelle locale par RMN du solide 99
III.4.1. Etude par RMN MAS de ^{29}Si 99
III.4.2. Etude par RMN MAS de ^{23}Na 102
III.4.3. Etude par RMN MAS de ^{71}Ga 107
III.4.4. Etude par RMN MAS de ^{93}Nb 110
III.4.5. Etude des proximités interatomiques par RMN double résonance 112
III.4.5.1. Proximités spatiales ^{29}Si-^{23}Na 113
lll.4.5.2. Proximités spatiales ^{29}Si-^{93}Nb 114
lll.4.5.3. Proximités spatiales ^{29}Si-^{71}Ga 115
III.4.6. Proximités spatiales homonucléaire ^{29}Si-^{29}Si 116
III.5. Vitrocéramiques nanostructurées du système $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O 121
III.5.1. Elaboration des vitrocéramiques 122
III.5.2. Synthèse et caractérisation de $GaNbO_4$ 122
III.5.3. Etude par diffraction des RX *in situ* en fonction de la température 124
III.5.4. Etude par microscopie électronique en transmission et analyses chimiques EDX 127
III.5.5. Etude par RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb : la cristallisation d'un point de vue local 129
III.6. Conclusion 136
III.7. Paramètres d'acquisitions des expériences RMN 138
Références 141

Chapitre IV : La cristallisation congruente pour l'obtention de nouvelles céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$ 145

IV. Nouvelles céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$ 147

IV.1. Introduction 147

IV.2. Synthèse et cristallisation du verre parent $SrGa_2Si_2O_8$ – détermination des températures caractéristiques 154

IV.2.1. Synthèse 154

IV.2.2. Températures caractéristiques 154

IV.2.2.1. Cristallisation de $SrGa_2Si_2O_8$ 154

IV.3. Détermination structurale des phases cristallines 158

IV.3.1. Diffraction des rayons X - synchrotron 158

IV.3.2. Microscopie haute résolution TEM (STEM-HAADF/SAED) 163

IV.3.3. Exploration à l'échelle locale : RMN du solide et calcul GIPAW 165

IV.3.3.1. Structure locale des polymorphes HT et LT : RMN ^{29}Si et ^{71}Ga 165

IV.3.3.1.1. Etude par RMN du ^{29}Si et ^{71}Ga du polymorphe HT 165

IV.3.3.1.2. Etude par RMN de ^{29}Si du polymorphe LT 168

IV.3.3.1.3. Etude par RMN de ^{71}Ga du polymorphe LT 174

IV.3.3.1.4. Etude RMN de double résonance ^{29}Si-^{71}Ga du polymorphe LT 177

IV.4. Caractérisation par RMN du verre $SrGa_2Si_2O_8$ parent et comparaison avec les phases LT et HT 179

IV.4.1. Etude de l'ordre local dans le verre par RMN de ^{29}Si et ^{71}Ga 179

IV.4.2. Quantification du désordre chimique dans le verre par spectroscopie RMN ^{29}Si multi-quanta 181

IV.4.3. Echelle intermédiaire – sonder à travers l'espace (couplage dipolaires) : proximités ^{29}Si-^{29}Si 184

IV.4.4. Etude par RMN de ^{87}Sr 186

IV.4.5. Exploration des compositions $Sr_{1+x/2}Ga_{2+x}Si_{2-x}O_8$ 189

IV.5. Dopage aux terres rares de la céramique transparente $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$ 191

IV.5.1. Synthèse des verres $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$ 191

IV.5.2. Luminescence des verres $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$ 192

IV.5.2.1. Verres au dysprosium : Dy^{3+} 192

IV.5.2.2. Verres au Thulium : Tm^{3+} 193

IV.5.2.3. Verres dopés à l'europium : Eu^{3+} 194

IV.5.2.4. Verres co-dopés TR^{3+} 194

IV.5.3. Températures caractéristiques 195

IV.5.4. Céramiques transparentes $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:TR^{3+} LT 196

IV.5.5. Luminescence des céramiques $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:xTR^{3+} et des verres parents 200

IV.6. Conclusion 201
IV.7. Paramètres d'acquisition des expériences RMN 203
Références 205

Conclusion générale et perspectives 211
Références 216

Annexes 217

Introduction générale

Ce travail de thèse, a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, dans le but d'explorer la structure locale de nouveaux matériaux désordonnés par RMN du solide.

Le verre est un matériau utilisé par les hommes depuis des milliers d'années, dont les premières traces remonterai au moins jusqu'à l'Égypte ancienne où les premiers objets vitreux ont été découverts [1]. Le verre a su traverser l'histoire et est aujourd'hui un matériau incontournable du quotidien, y compris dans des applications de haute technologie (vitrage, fibre optique, art de la table, isolants…) [1]. Ces avancées technologiques permettent au verre de s'installer durablement comme un matériau d'avenir, notamment pour l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques et céramiques transparentes par cristallisation du verre parent, en remplacement de matériaux plus couteux et difficile à produire [2]–[6]. Bien qu'il soit très largement exploité, le verre reste un matériau très complexe, associé à un état hors équilibre de la matière, qu'il est encore à l'heure actuelle difficile de caractériser complètement.

Les verres silicatés représentent aujourd'hui la plus grande part de verre fabriqué par l'homme et sont utilisés dans une très grande majorité d'applications technologiques [1], tel que les écrans de smartphones en passant par le confinement de déchets radioactifs [7], [8]. Cette famille de verre est aussi présente dans la nature (verre géologiques : basaltes, obsidiennes, pierre ponces…), et sont de grand intérêts notamment dans la compréhension de l'histoire géologique de la Terre [9]. La structure de ce verre, à base d'un réseau polymérisé de tétraèdre SiO_4 peut être modifié par l'introduction de cations modificateurs de réseau permettant d'obtenir de grandes variations de la composition chimique, associées à de grandes différences de propriétés, comme la température de transition vitreuse T_g, la densité, la dureté, la durabilité chimique, et la transparence macroscopique [1]. Ainsi, comprendre la relation entre la structure du verre et ces propriétés macroscopiques, qu'elles soient optiques, mécaniques, ou bien lors de la cristallisation est d'un enjeu scientifique majeur. Du fait de l'absence d'ordre à longue distance, la résolution de la structure des verres est impossible par les techniques conventionnelles, comme la diffraction des rayons X utilisées dans le cas de matériaux cristallins.

C'est pour cela qu'au cours de ces dernières années, les développements méthodologiques et instrumentaux (très haut champs magnétiques) en Résonance Magnétique Nucléaire du solide ont permis des avancées significatives dans la description de l'ordre et du désordre à l'échelle nanométrique dans les verres et autres milieux amorphes. Ces techniques de pointes basées sur l'utilisation des couplages entre spins nucléaires (à travers les liaisons chimiques ou à travers

l'espace) ont conduit à proposer une description de la structure du réseau de verres d'oxydes sur la base de motifs moléculaires étendus, et de distinguer un désordre de nature purement géométrique, d'un désordre de nature chimique [10].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressée à l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques nanostructurées et de nouvelles céramiques polycristallines, à partir du traitement thermique de verres parents. Nous nous sommes attachés à décrire en détail l'organisation structurale des verres parents et des nouvelles vitrocéramiques et céramiques obtenues.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre du manuscrit rappelle les grandes caractéristiques de l'état vitreux, les propriétés du verre et les différents mécanismes de cristallisation qui interviennent lors du traitement thermique de ces derniers. On discutera aussi des nouvelles technologies employées dans la synthèse de vitrocéramiques et céramiques transparentes et leurs principales applications.

L'ensemble des techniques de synthèse et de caractérisation utilisées (DSC, DRX, MET, RMN) seront abordés dans un deuxième chapitre. La RMN du solide étant l'outil de caractérisation principal au cours de ces travaux, les aspects fondamentaux de cette technique seront plus particulièrement détaillés. Les séquences d'impulsions RMN utilisées au cours de ces travaux de thèse seront décrites.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude d'une nouvelle famille de verre nanostructuré de la famille des silicates : $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ($2.5 \leq x \leq 15$). Ces compositions chimiques permettent de synthétiser des verres opalescents présentant une séparation de phase de type nucléation croissance avec des nano-domaines de taille variable (10 à 100 nm) en fonction du taux d'oxyde de sodium introduit dans la composition. La cristallisation de ses verres conduit à des vitrocéramiques transparentes contenant des nano-cristaux de $GaNbO_4$, phase connue dans la littérature pour présenter des propriétés mécaniques, électriques, et optiques prometteuses lorsqu'elle est dopée par des métaux de transition [11]–[13]. On utilisera des techniques avancées en RMN du solide, dont notamment des expériences de double résonnances hétéronucléaires (REDOR), couplées à la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie haute résolution (MET) afin caractériser les évolutions structurales locales associées aux mécanismes de séparation de phase et de cristallisation dans ces verres.

Ensuite, dans le quatrième chapitre, nous décrirons la synthèse et la caractérisation structurale d'une nouvelle céramique polycristalline transparente de composition $SrGa_2Si_2O_8$ élaborée à partir de la cristallisation congruente du verre parent. La possibilité d'élaborer de tel matériaux

dans ce système a été explorée au laboratoire à la suite des travaux réalisés sur la phase aluminosilicate $SrAl_2Si_2O_8$ analogue [14]. La caractérisation structurale des différents polymorphes du système $SrGa_2Si_2O_8$ et du verre parent de même composition a été menée avec une approche multi-échelle combinant expériences avancées en RMN du solide, DRX, MET haute résolution et calculs DFT. Nous verrons que lorsque que cette composition est dopée par des ions de terre-rare, les propriétés de luminescence sont affectées par la présence ou non d'un désordre chimique dans la structure.

Références

[1] J. D. Musgraves, J. Hu, et L. Calvez, Éd., *Springer Handbook of Glass*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1.

[2] A. Bertrand *et al.*, « Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications », *Advanced Optical Materials*, vol. 4, nº 10, p. 1482-1486, oct. 2016, doi: 10.1002/adom.201600230.

[3] M. Allix *et al.*, « Highly Transparent $BaAl_4O_7$ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass », *Adv. Mater.*, vol. 24, nº 41, p. 5570-5575, nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201202282.

[4] K. Al Saghir *et al.*, « Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 27, nº 2, p. 508-514, janv. 2015, doi: 10.1021/cm5037106.

[5] A. Nordmann et Y.-B. Cheng, « Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 glass derived from spodumene mineral », p. 7.

[6] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, et M. Allix, « Long-lasting luminescent $ZnGa_2O_4$:Cr^{3+} transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, nº 46, p. 10002-10010, 2014, doi: 10.1039/C4TC02081B.

[7] A. Tandia, K. D. Vargheese, J. C. Mauro, et A. K. Varshneya, « Atomistic understanding of the network dilation anomaly in ion-exchanged glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, nº 2, p. 316-320, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.034.

[8] D. Caurant, O. Majerus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, et J. L. Dussossoy, « Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 354, nº 1-3, p. 143-162, août 2006, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.03.014.

[9] C. P. De Campos et K. Hess, « Geological Glasses », in *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 1re éd., P. Richet, R. Conradt, A. Takada, et J. Dyon, Éd. Wiley, 2021, p. 815-829. doi: 10.1002/9781118801017.ch7.2.

[10] D. Massiot *et al.*, « Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials: Insights from Solid-State NMR », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, nº 9, p. 1975-1984, sept. 2013, doi: 10.1021/ar3003255.

[11] G. K. B. Costa, A. López, I. C. S. Carvalho, O. Nakamura, N. Cella, et L. P. Sosman, « Optical and structural properties of chromium impurities in niobium–gallium oxide », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, nº 3, p. 764-771, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.046.

[12] H. Yang, S. Zhang, Z. Xiong, Z. Fang, et B. Tang, « A new low-loss microwave dielectric ceramic $GaNbO_4$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 759, p. 80-84, août 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.151.

[13] L. Perfler *et al.*, « Mechanical Properties, Quantum Mechanical Calculations, and Crystallographic/Spectroscopic Characterization of $GaNbO_4$, $Ga(Ta,Nb)O_4$, and $GaTaO_4$ », *Inorg. Chem.*, vol. 55, nº 11, p. 5384-5397, juin 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00386.

[14] K. Al Saghir, « Transparent ceramics by full crystallization from glass: application to strontium aluminosilicates », PhD, Université d'Orléans, 2015.

Chapitre I :
Du verre à la cristallisation, tout un art….

Chapitre I : Du verre à la cristallisation, tout un art…

I. Le verre matériau historique

Le verre est un matériau très ancien dont les premières traces remontent à l'Égypte ancienne où les premiers objets vitreux ont été découverts [1]. Le verre a su traverser les âges et est aujourd'hui un matériau incontournable du quotidien y compris dans des applications de haute technologie (vitrage, fibre optique, art de la table, isolants…)[1]. Bien qu'il soit très largement utilisé, le verre reste un matériau très complexe associé à un état hors équilibre de la matière, qu'il est encore difficile de caractériser complètement. Comprendre la relation entre la structure du verre et ces propriétés, qu'elles soient optiques, mécaniques, ou bien lors de la cristallisation est d'un enjeu majeur aujourd'hui.

I.1. Définition

Le verre est un matériau dont la définition a beaucoup évolué au fil du temps. Au siècle dernier la définition du verre était celle d'un matériau ou alliage dur, fragile et transparent à base d'oxyde de silicium et de fondants. Cette définition a cependant très vite atteint ses limites et la plus utilisée de nos jours est celle donnée par Zarzycki [2], Zanotto et Mauro [3]. Ils définissent le verre comme « un état de la matière condensé non équilibré et non cristallin qui présente une transition vitreuse. La structure des verres est similaire à celle de leurs parents, les liquides surfondues (SCL), et ils se relaxent spontanément vers l'état SCL. Leur destin ultime, dans la limite du temps infini, est de cristalliser. » Ainsi, les atomes du système n'ont pas le temps de se réorganiser lors du passage de l'état liquide à solide et se figent dans un état métastable adoptant certaines propriétés du liquide sous forme d'un solide. Le verre n'a donc pas d'ordre structural à grande distance, comme c'est le cas dans les solides cristallins, mais un ordre demeure aux courtes et moyenne distances. En théorie, il est possible de former un verre à partir de n'importe quel élément du tableau périodique, même des métaux, du moment que la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée. Ainsi il est possible d'inclure dans la composition des verres de nombreux éléments pouvant conduire à des formulations très complexes.

I.2. Les différents rôles des précurseurs

Les précurseurs sont la matière première à partir desquels les verres sont synthétisés. Les précurseurs sont généralement des poudres d'oxydes (ou carbonates ou nitrates qui se décomposent en oxydes) mélangées intimement puis portées à la fusion à haute température avant de subir une trempe thermique. D'autres verres à base de précurseurs non oxydes existent, comme les fluorures ou bien les chalcogénures, cependant nous nous concentrons uniquement sur le cas des verres d'oxydes dans le cadre de nos travaux. La nature des précurseurs utilisés lors

de la synthèse des verres va jouer un rôle très diffèrent au sein de la structure. Zachariasen [4] a proposé en 1932 de classer les oxydes utilisés pour synthétiser les verres en trois catégories : les oxydes formateurs, modificateurs de réseaux et les intermédiaires.

I.2.1. Les formateurs de réseaux

Les formateurs de réseau sont les oxydes qui vont former le réseau vitreux désordonné et qui suffisent à eux-mêmes pour former un verre. Zachariasen [4] a établi des règles qui régissent la formation du réseau vitreux. Les oxydes formateurs forment des unités AO_n où A est le cation central, O l'oxygène et n le nombre de coordination. Ces unités formant le réseau doivent avoir une faible coordinance (typiquement entre 3 et 4) et forment dans la plupart des cas des polyèdres (tétraèdres, triangle plan…) liés entre eux par leurs sommets définis, constitués d'atomes d'oxygènes (jamais par les arêtes ni les faces). Ces oxygènes ne sont pas liés à plus de deux cations A et sont appelés oxygènes « pontants » ou BO (Bridging oxygen). De ce fait, ces règles permettent un très grand degré de liberté au niveau des angles de liaison. Le réseau formé par ces polyèdres est généralement appelé réseau polymérisé (pour faire le parallèle avec les matériaux polymères). Les oxydes formateurs de réseaux classiquement utilisés sont SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, As_2O_3… Dans notre étude nous nous intéresserons aux verres formés à base d'un réseau silicaté SiO_2.

I.2.2. Les modificateurs de réseaux

Les oxydes modificateurs de réseaux sont des oxydes qui ne vont pas participer à la formation d'un réseau vitreux, contrairement aux formateurs. Les oxydes modificateurs appartiennent généralement à la famille des alcalins et des alcalino-terreux (Na_2O, CaO, K_2O, MgO…) possédant des rayons ioniques et des coordinances plus élevées que les formateurs. Lorsqu'ils sont ajoutés dans la composition d'un verre formé par un réseau silicaté, les oxygènes supplémentaires introduits par l'oxyde modificateur (Na_2O par exemple) vont s'introduire dans le réseau en provocant la rupture des liaisons formatrices du réseau vitreux. Ils dépolymérisent alors le réseau formé par les oxydes formateurs. Dans le cas le plus connu, par exemple, en présence de Na_2O, les liaisons iono-convalentes Si-O-Si sont rompues par le cation modificateur Na^+. La liaison rompue forme alors une paire $Si\text{-}O^-$ où les deux charges négatives de ces oxygènes sont compensées par Na^+. Ces liaisons rompues sont alors appelés oxygènes non-pontants (Non Brindging Oxygen : NBO). Un schéma représentant l'effet des cations modificateurs sur la structure d'un verre est donné à la Figure I-1.c. L'ajout de modificateurs a donc pour conséquence de diminuer l'énergie nécessaire pour former le réseau vitreux et par conséquence de diminuer la température de transition vitreuse, mais pas seulement. Ces modificateurs de réseaux sont aussi appelés « fondants » car ils permettent de diminuer aussi la température de fusion lors de la

synthèse. Les modificateurs peuvent aussi avoir un rôle de compensateur de charge, où la charge négative d'un polyèdre formateur de réseau est compensée par le cation modificateur afin de stabiliser la structure.

Le rôle des modificateurs, dans la structure des verres est donc complexe. Plusieurs auteurs proposent différents modèles de répartition dans le réseau polymérisé : une répartition aléatoire dans le réseau (modèle de Zachariasen-Warren [4], [5]), une répartition dans des zones avec des canaux riches ou pauvre en cations modificateurs (Modified random network : Greaves [6]).

I.2.3. Les intermédiaires

Les oxydes intermédiaires peuvent jouer à la fois le rôle de formateurs et de modificateurs de réseaux. C'est-à-dire que suivant la composition du verre et la coordinance des cations, ils vont adopter l'un ou l'autre comportement ou bien les deux à la fois. Les oxydes intermédiaires couramment rencontrés sont : Al_2O_3, Ga_2O_3, ZnO, PbO, TiO_2… Par exemple pour l'aluminium Al_2O_3 il est admis que les tétraèdres AlO_4 sont formateurs de réseau tandis que l'octaèdre AlO_6 sera plutôt modificateur. Dans le cadre de ces travaux, l'étude du comportement des oxydes intermédiaires Ga_2O_3 [7], Nb_2O_5 [8] et Al_2O_3 [9], sera d'un grand intérêt.

I.2.4. La structure des verres : une approche multi-échelle

La structure des matériaux vitreux est communément comparée à celle des matériaux cristallins. Pour cela il est nécessaire d'avoir un point de vue global sur ces structures impliquant plusieurs échelles : locale, moyenne et longue distance.

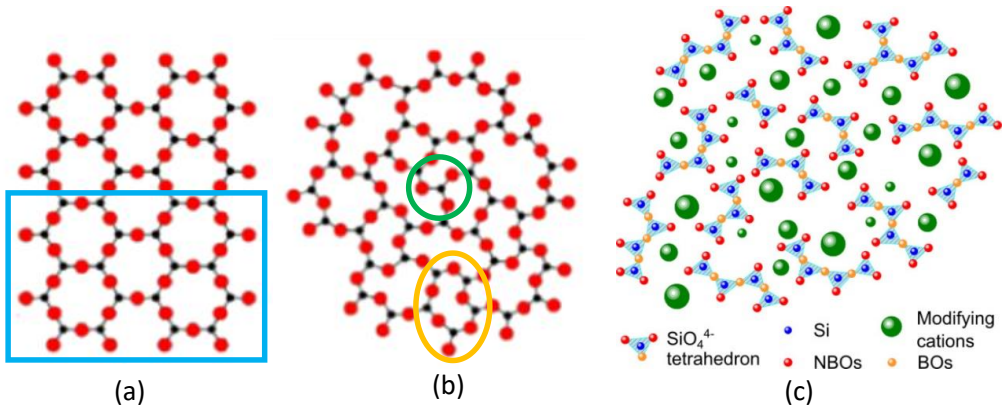


Figure I-1. Comparaison schématique des structures (a) d'un cristal et (b) d'un verre [10], cercle vert ordre à courte distance (local), en orange ordre intermédiaire, en bleu ordre à grande distance, (c) Schéma de la structure d'un verre contenant des NBO liés à la présence d'un modificateur de réseau, repris de Calahoo *et al.* [11].

I.2.4.1. La longue distance

Les matériaux cristallins sont par définition des matériaux bien ordonnés, avec un motif atomique qui se répète par translation dans les trois directions de l'espace (maille cristalline). De ce fait, l'ordre dans ces matériaux est qualifié d'ordre à grande distance dont la signature est notamment mise en évidence par la présence de pics fins en diffraction des rayons X (DRX).

Cette mise en ordre à grande distance est complétement absente dans les matériaux vitreux comme expliqué dans la partie I.1. En effet, le verre est obtenu par une trempe du liquide surfondu, il correspond à un état hors équilibre piégeant un désordre structural et dynamique qui conduit à une très grande distribution des paramètres géométriques (angles, longueurs de liaisons, coordinances des polyèdres…) par rapport aux cristaux. Ce désordre à grande distance peut être mis en évidence par l'absence de pics de diffraction en DRX et la formation de ce que l'on appelle un dôme amorphe comme illustré à la Figure I-2.

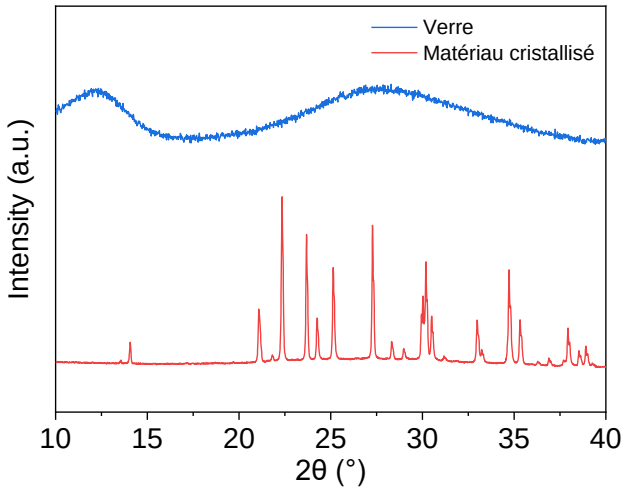


Figure I-2. Comparaison d'un diffractogramme (DRX) d'un matériau amorphe avec un matériau cristallin.

I.2.4.2. L'ordre local

En opposition avec l'ordre à longue distances, les verres possèdent un ordre à courte distance ou local (Short Range Order : SRO en Anglais). Dans les verres, les distances interatomiques sont suffisamment faibles pour que les atomes interagissent entre eux et donc s'ordonnent à courte distance. Cette courte distance correspond à la sphère de coordinance des premiers voisins comme indiqué sur la Figure I-1 cercle vert. Cet ordre local dans les verres s'apparente à celui que l'on observe dans les liquides tout en ayant des longueurs de liaisons interatomiques plus faibles, et comparables à celles que l'on retrouve dans l'état solide.

C'est en regardant cet ordre local qu'il a été possible de classifier les différents rôles des oxydes dans les compositions de fontes verrières. De plus, l'ordre à courte distance permet notamment

de mettre en évidence les différents types de coordination des polyèdres formant le réseau vitreux. La résonance magnétique nucléaire du solide (RMN du solide) est une des techniques permettant d'avoir accès aux informations à l'échelle locale dans les matériaux.

I.2.4.3. Les distances intermédiaires

Les matériaux vitreux peuvent aussi présenter un ordre à moyenne distance ou IRO (Intermediate Range Order). Celui-ci semble plus ou moins présent en fonction des familles de verres. L'ordre de grandeur de l'ordre à moyenne distance est généralement compris entre 1 et quelques nanomètres, voir la Figure I-1 entouré en jaune.

Il est important de considérer cette échelle de distance pour la description de la structure des systèmes vitreux car il est possible que certaines propriétés découlent de la présence de motif structuraux étendus dans le réseau vitreux.

I.3. Propriétés et applications du verre

Les propriétés d'un verre dépendent bien sûr de sa composition chimique, mais elles sont aussi liées en grande partie à son histoire thermique. Le phénomène de transition vitreuse est donc un point clé, voir incontournable, dans la compréhension de son comportement thermique.

I.3.1. Température de transition vitreuse : T_g

Deux paramètres jouent un rôle crucial dans l'obtention d'un verre : la nature chimique des composés, ainsi que la vitesse de trempe. La température de transition vitreuse usuellement notée T_g correspond au moment où le verre passe de l'état de liquide surfondu à un état vitreux solide sans présenter de cristallisation. Cette température n'est pas unique pour un même verre car elle diffère suivant la vitesse de trempe appliquée lors du refroidissement. Plus la vitesse de trempe est lente et moins la T_g sera haute et inversement [1], [12] comme illustré à la Figure I-3. On parle alors plutôt d'un intervalle de transition vitreuse où la T_g donnée est considérée comme une température fictive. Afin de s'affranchir de l'influence de la vitesse de trempe sur la T_g on la définit plutôt comme la température pour laquelle le verre possède une viscosité de 10^{13} Pa.s. Cette viscosité ne permet plus aux atomes de s'organiser, le matériau devient solide. Cette situation particulière permet au système d'être dans un état désordonné, hors équilibre thermodynamique et donc métastable.

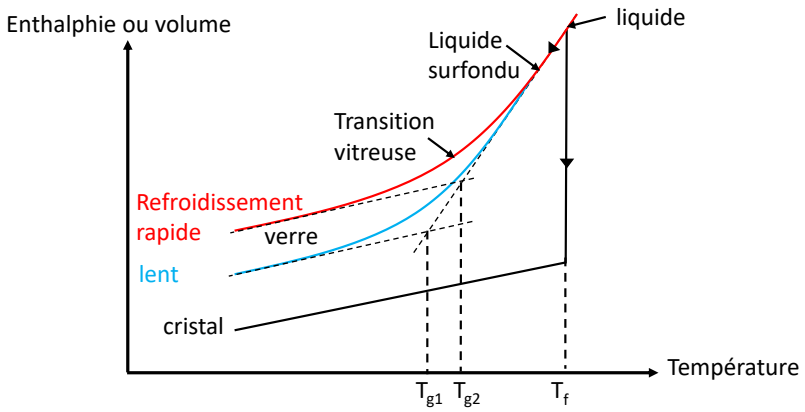


Figure I-3. Evolution de l'enthalpie libre ou du volume en fonction de la température de l'état liquide jusqu'au verre en comparaison avec le cas d'un cristal [1].

Cette transition vitreuse dans les verres est généralement mise en évidence grâce à une analyse de calorimétrie différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry), mesurée lors du chauffage, dont le principe sera détaillé dans le prochain chapitre. La transition vitreuse T_g se traduit alors par une distorsion de la ligne de base de la DSC comme indiqué sur la Figure I-4.

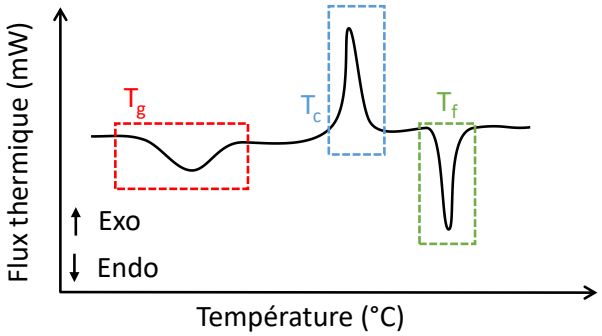


Figure I-4. Exemple d'allure classique d'un thermogramme DSC qui peut être obtenu sur un verre.

La transition vitreuse peut également être mise en évidence par la mesure de la capacité calorifique C_p du verre (mesure ATD : Analyse Thermique Différentielle). Où là encore une discontinuité de la ligne de base est présente dans l'intervalle de température de la T_g (voir Figure I-5).

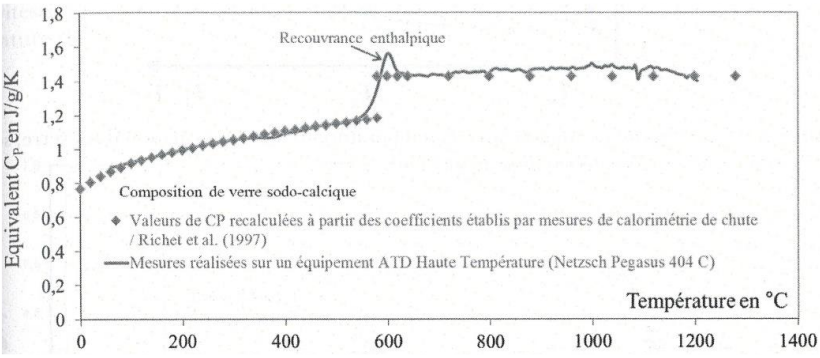


Figure I-5. Capacité calorifique C_p mesurée pour un verre sodo-calcique avec une rampe de montée en température de 20°C/min [12].

I.3.2. Généralités sur les propriétés et applications du verre

Le verre est un matériau incontournable dans de très nombreux secteurs que ce soit dans l'industrie du bâtiment (vitrage, isolation…), l'électronique (semi-conducteur, isolant...), le nucléaire, l'environnement (gestion des déchets) et bien sûr l'optique (télécommunication, laser…).

Chaque famille de verre possède une très large gamme de propriétés comme les verres de chalcogénures (transmission dans l'IR, semi-conducteurs), les verres métalliques (résistance à la corrosion, ductile), ou bien les verres d'halogénures (laser grande puissance…) [1]. Ces multiples propriétés font de lui aujourd'hui, et dans le futur, un matériau à haute valeur ajoutée incontournable.

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux verres d'oxydes et plus particulièrement aux verres à base de silice SiO_2. Ce type de verre est très largement connu pour ses propriétés optiques, notamment de transparence dans le visible. Un ajustement de la composition peut permettre de les rendre transparents aux infra-rouges en décalant leur bande d'absorption [13], ou bien aussi d'avoir des propriétés en optique non linéaire [14] ou de luminescence [15].

I.4. La cristallisation du verre : vitrocéramiques ou céramiques transparentes

Synthétiser une vitrocéramique ou bien une céramique transparente à partir du verre requiert un parfait contrôle des processus de cristallisation mis en jeu lors du traitement thermique appliqué. C'est pourquoi il est essentiel d'en comprendre les tenants et aboutissants. Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux alliant à la fois les propriétés d'un verre et d'une céramique [9], [16], [17].

I.4.1. Les mécanismes de cristallisation

D'après W. Höland et G.H. Beall l'influence de la microstructure sur les propriétés générales, dans une vitrocéramique, est aussi importante que la composition chimique en elle-même [18]. A partir de là, contrôler le processus de cristallisation du verre afin d'optimiser les propriétés physiques uniques des vitrocéramiques, comme par exemple celles développées par D. Stookey à Corning en 1953 est devenu un sujet de recherche à part entière. Depuis ce jour une multitude de nouvelles vitrocéramiques aux propriétés très variées ont vu le jour, de nos plaques de cuisson, en passant par des applications plus techniques, dans le domaine de l'optique, du biomédical et de l'aérospatial, etc [19]. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes de cristallisation mis en jeu, ils sont décrits dans cette partie.

La théorie classique de la nucléation (CNT) est la théorie qui décrit les phénomènes de nucléation et de croissance des cristaux s'effectuant dans les verres. Elle a tout d'abord été proposée par Gibbs 1876 [20], puis développée par Volmer en 1926 [21], puis modifiée par Becker et Döring en 1935 [22]. La CNT repose sur deux hypothèses fondamentales :

- Les germes, quel que soit leur taille, et la phase cristalline qui va se former, auront les mêmes propriétés thermodynamiques, la même structure, la même composition et enfin la même densité.
- Le germe initial est de forme sphérique et de rayon r afin de minimiser l'énergie de surface.

Le processus de cristallisation peut être séparé en deux étapes. D'abord, la nucléation qui s'effectue généralement à une température légèrement supérieure à la transition vitreuse T_g. Puis la croissance cristalline, qui s'effectue à plus haute température en fonction de la composition. La nucléation et la croissance des cristaux peuvent s'effectuer en deux étapes bien séparées mais peuvent aussi se chevaucher. Deux types de nucléation sont décrites dans la théorie CNT : la nucléation homogène et hétérogène.

I.4.1.1. La nucléation homogène

La nucléation homogène est un processus au cours duquel la probabilité de formation d'un germe cristallin est équiprobable dans tout le volume du verre. La nucléation est activée thermiquement et se produit de manière spontanée lors de fluctuations locales de densité, de composition ou d'entropie.

Afin de décrire les transformations de phase engendrées par les mécanismes de cristallisation, la CNT utilise la variation d'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre notée G). Une transformation de phase s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre G, de manière à la minimiser. Lors du refroidissement du liquide surfondu autour de la température de fusion T_f, plusieurs phénomènes se produisent (Figure I-6.):

- Lorsque la température du système T est supérieure à T_f la phase d'équilibre correspond à l'état liquide et à l'enthalpie libre G la plus faible. Dans ce cas l'état cristallin n'est pas stable.
- Quand $T<T_f$ la phase solide cristalline est la plus stable et possède une enthalpie libre inférieure à celle du liquide surfondu.

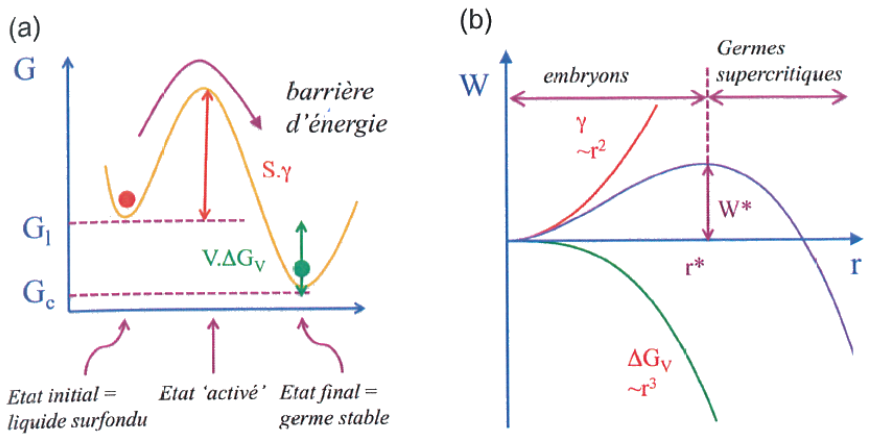


Figure I-6. (a) Schéma énergétique qui illustre le passage à l'état liquide surfondu à celui de germe (b) Variation du travail de formation d'un germe sphérique de rayon r, d'après Neuville *et al.* [12].

On définit alors la variation d'enthalpie libre volumique ΔG_V comme la différence entre l'énergie libre du cristal G_C et l'énergie libre du liquide surfondu G_l, par unité de volume de cristal. Dans le liquide surfondu ΔG_V représente la force électromotrice qui va conduire à la formation du cristal. Plus l'écart de température ΔT entre le système et la surfusion est grand et plus ΔG_V sera important. ΔG_V peut s'exprimer en fonction de la variation d'enthalpie volumique (ΔH_V) mais aussi en fonction de la variation de l'entropie (ΔS_V) [12] :

$$\Delta G_V = G_C - G_l < 0 \; avec \; T < T_f \; et \; \Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \tag{I-1}$$

A $T=T_f$, $\Delta G_V = 0$ car le liquide surfondu et le cristal ont la même enthalpie libre. On peut alors écrire que :

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T_f \Delta S_V = 0 \Rightarrow \Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_f} \tag{I-2}$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\frac{\Delta H_V}{T_f} = \Delta H_V \left(\frac{T_f - T}{T_f}\right) \tag{I-3}$$

d'où :

$$\Delta G_V = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f} \tag{I-4}$$

La variation d'enthalpie libre pendant la nucléation dépend de trois termes thermodynamiques : la diminution de l'énergie volumique, l'augmentation de l'énergie de surface et l'augmentation de l'énergie élastique (négligée dans le cas d'une transformation liquide-solide). L'énergie libérée par la formation d'un germe de rayon r s'exprime par une grandeur de travail W, où γ est la tension de surface germe/liquide [12]:

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \; ; \; \Delta G_V < 0 \tag{I-5}$$

La barrière thermodynamique nécessaire à surmonter lors de la nucléation pour former des germes est le terme $4\pi r^2\gamma$ dans l'équation I-5, tandis que le terme volumique $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ est favorable à la nucléation lorsque $\Delta G_V < 0$. Il est alors possible d'exprimer la taille critique r* d'un germe sphérique et le travail W nécessaire à son apparition. La condition critique d'existence d'un germe est donnée par l'extremum de la courbe W=f(r), $\frac{\partial W}{\partial \mathrm{r}} = 0$, représentée en Figure I-6, où le rayon minimum de germe r* pour qu'il reste stable et le travail à fournir W* sont :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \; et \; W^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{{\Delta G_V}^2} \tag{I-6}$$

Tant que le rayon du germe r<r*, le travail W est dominé par l'énergie de surface. Le germe n'est alors pas stable et peut se dissoudre après son apparition diminuant son enthalpie libre. Quand r>r*, le germe supercritique peut croitre car une augmentation de son rayon fait diminuer le travail W. La croissance des germes est donc favorable à la diminution de l'enthalpie libre et donc à sa stabilisation.

Le point de vue thermodynamique ne suffit pas à décrire la nucléation homogène, il est également nécessaire de regarder ce qui se passe d'un point de vue cinétique. De ce côté, la nucléation des germes cristallins dépend du nombre d'atomes qui viennent se déposer sur la surface du germe en fonction du temps. Pour diffuser, les atomes doivent franchir une barrière énergétique : l'enthalpie libre d'activation notée ΔG_D. Cette énergie d'activation est liée au coefficient de diffusion par la relation suivante [12]:

$$D = \frac{k_B T d_\lambda}{h} exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \tag{I-7}$$

avec k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck, d_λ la distance de saut (environ 2 fois le rayon ionique). En appliquant la relation de Stokes-Einstein, on peut exprimer la diffusion en fonction de la viscosité η :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d_\lambda \eta} \tag{I-8}$$

Ainsi, cela permet d'accéder expérimentalement au coefficient de diffusion D par la mesure de la viscosité η. D est inversement proportionnel à η et donc, plus la viscosité sera élevée et moins les atomes seront mobiles.

Le taux de nucléation noté I_{st} est une grandeur qui permet une quantification de la nucléation dans un verre. Il correspond au nombre de germes critiques qui apparaissent par unité de volume et de temps [12] et est représenté en Figure I-7. I_{st} est composé d'un terme pré-exponentiel contenant les facteurs cinétiques et un autre lié au aspect thermodynamique.

$$I_{st} \propto \frac{h}{3\pi {d_\lambda}^3 \eta} exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad \text{(I-9)}$$

Le taux de nucléation rend compte de la compétition entre les forces thermodynamiques et cinétiques. En effet, à fort degré de surfusion et forte viscosité (proche de la T_g), la mobilité des atomes est faible (haute viscosité), la diffusion pour venir former un cristal va donc devenir limitante, créant ainsi une barrière cinétique à la formation de germes critiques. A plus haute température (viscosité plus faible) les atomes sont plus mobiles, ΔG_V va diminuer à mesure que le degré de surfusion diminue, créant dans ce cas une barrière thermodynamique. Ainsi une nucléation homogène ne peut que conduire à une cristallisation volumique.

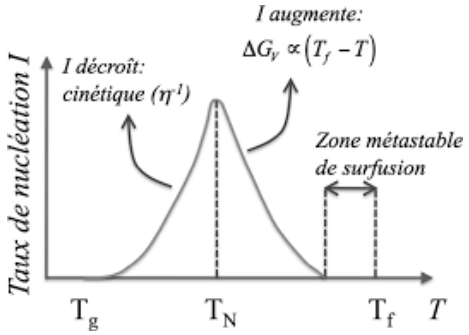


Figure I-7. Evolution du taux de nucléation avec la température (T_g : température de transition vitreuse, T_N : température maximale de nucléation, T_f : température de fusion). Comparé à la nucléation homogène, la nucléation hétérogène décale la courbe I(T) vers de plus basses températures avec une augmentation de l'intensité maximale [12].

Plusieurs compositions sont connues pour avoir une nucléation homogène, en voici une liste non exhaustive : Li_2O-SiO_2, Na_2O-SiO_2, CaO-SiO_2, Na_2O-2CaO-3SiO_2, 2BaO-TiO_2-2SiO_2 [1].

I.4.1.2. La nucléation hétérogène

La nucléation est dite hétérogène lorsque les cristaux apparaissent sur des sites préférentiels qui peuvent apparaitre à différents endroits :

- Aux interfaces préexistantes : par exemple sur les parois des creusets quand la cristallisation s'effectue lors de la trempe du verre
- Au niveau des phases cristallines préalablement nucléées, de défauts de surfaces, au niveau des impuretés, lors de l'utilisation d'agents nucléants par exemple, ou bien au niveau de bulles.

La cristallisation qui s'en suit peut avoir lieu aussi bien en volume qu'en surface. Toute cristallisation de surface est une nucléation hétérogène. Le modèle de nucléation hétérogène est basé sur une CNT adaptée. Les germes ne sont plus supposés sphériques mais leur forme et plutôt assimilée à une calotte sphérique qui peut se développer sur des surfaces supports. L'angle de

mouillage du liquide surfondu sur le support catalyseur aura donc son importance. Ensuite, tous les termes d'énergie de surface correspondant à toutes les interfaces germe-liquide possibles doivent être prises en compte.

Plusieurs systèmes sont connus pour présenter une nucléation hétérogène, en voici une liste non exhaustive : $CaO\text{-}MgO\text{-}2SiO_2$, $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}2SiO_2$ (système analogue à $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$ étudié dans ces travaux de thèse), $PbO\text{-}SiO_2$, $Na_2O\text{-}2SiO_2$ [1].

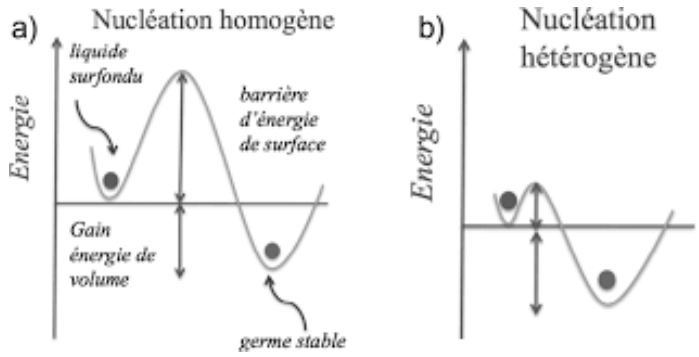


Figure I-8. Schéma représentant l'énergie d'activation pour la (a) nucléation homogène et (b) nucléation hétérogène [12].

I.4.1.3. Croissance cristalline

Une fois que les germes de taille critiques sont formés dans le liquide surfondus la croissance cristalline intervient. La croissance cristalline dépend de deux facteurs : la vitesse de croissance des cristaux, et la vitesse à laquelle l'énergie thermique du liquide surfondu est libérée. Si la croissance est continue alors tous les sites d'absorption à la surface du cristal sont équivalents. Ce phénomène d'absorption à la surface du cristal est supposé similaire à un saut diffusif dans le liquide. La vitesse de croissance effective V dépend de la vitesse d'absorption d'un atome notée v_{IC} et de la vitesse de désorption notée v_{CL} (Figure I-9). La vitesse de croissance s'exprime par la relation [12] :

$$V = v_{lc} - v_{cl} \tag{I-10}$$

$$V = \frac{D}{d_\lambda} exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right)\left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \tag{I-11}$$

Le taux de croissance, noté C, est alors donné par la relation [12], où f^* est la fraction de sites disponibles sur la surface du cristal:

$$C(T) = f^* \times V \tag{I-12}$$

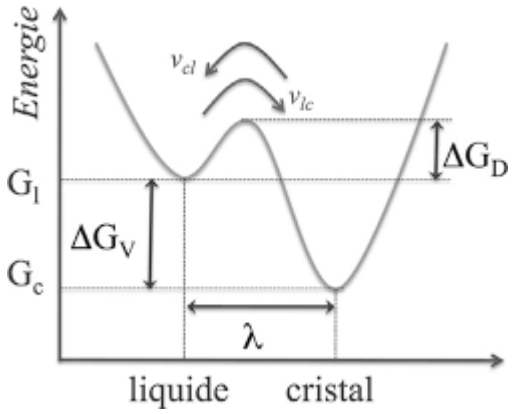


Figure I-9. Schéma énergétique lors du passage d'un atome de l'état liquide surfondu à l'état solide et inversement [12].

L'état cristallin est plus stable lors du passage des atomes de l'état liquide surfondu à l'état solide car l'enthalpie libre du cristal est plus faible dans ce cas. Le germe va donc pouvoir croitre dans ces conditions. On peut alors représenter le taux de nucléation I et le taux de croissance cristalline C en fonction de la température du système (Figure I-10). Ainsi, cela permet d'identifier différentes zones de températures qui vont être favorables ou non à l'apparition de germes et à leur croissance. Trois plages de température peuvent être différenciées :

- Quand T1<T<T3 : on forme des germes cristallins mais ils ne peuvent pas croître ;
- Quand T2<T<T_f : aucun germe ne peut se former, il n'y a donc pas de cristallisation possible ;
- Quand T_2<T<T_3 : on peut former des germes cristallins qui peuvent croître.

Ces courbes sont très utiles en plus des diagrammes TTT lors de l'élaboration de vitrocéramiques qui demande un contrôle précis de la température et de la durée du traitement thermique afin de maitriser le nombre et la taille des cristaux. Par la suite, le processus de mûrissement d'Ostwald [23], [24] va être mis en jeu lors de la croissance des cristaux.

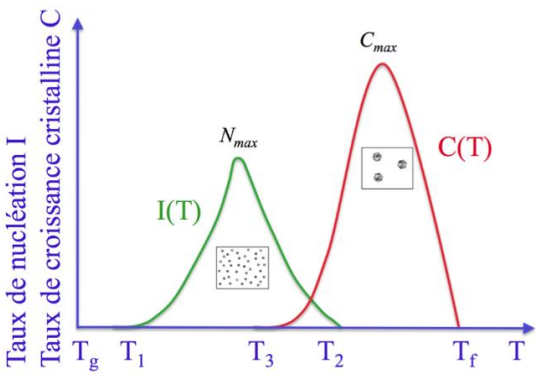


Figure I-10. Taux de nucléation I et de croissance C en fonction de la température [25].

I.4.1.4. Limites de la CNT

La CNT décrit qualitativement les phénomènes physiques complexes impliqués dans la nucléation et la cristallisation. De par sa « simplicité » elle reste la base de la plupart des études portant sur la nucléation. Cependant, en raison de ses nombreuses approximations, elle échoue de plusieurs ordres de grandeur à décrire quantitativement les phénomènes physiques. De plus, la CNT ne prend pas en compte la présence des cas particuliers de phases métastables qui vont présenter des propriétés différentes de celles de la phase cristalline plus stable. Il est donc apparu essentiel de proposer d'autres théories afin de rendre mieux compte des processus de nucléation, comme l'approche généralisée de Gibbs [26]–[28] et le modèle à deux étapes [29]–[31].

I.4.2. Les verres à séparation de phase

Les verres à séparation de phases ou démixtion résultent de l'immiscibilité du mélange à l'état liquide, phénomène qui a été tout d'abord considéré dans l'industrie comme source de problème. En effet, les hétérogénéités induites dans ces verres conduisent à des problèmes de mise en forme et détériorent la qualité du verre. Cependant, dans le domaine des vitrocéramiques, la séparation de phase dans le liquide (et les verres) est souvent recherchée afin d'avoir un contrôle de la microstructure et de la composition, ayant un impact directement sur ses propriétés. Obtenir une vitrocéramique à partir d'un verre présentant une démixtion est donc une voie d'élaboration très utilisée. Cette méthode sera employée dans le cadre de cette thèse et sera détaillé dans la partie suivante : I.4.4.1. C'est pourquoi il est important de comprendre comment peuvent se former les séparations de phase dans les verres.

Plusieurs théories ont été développées afin d'expliquer ce phénomène. Les toutes premières études ont été réalisées par Greig en 1927 [32], suivies par des descriptions s'appuyant sur les lois cinétiques par Volmer [21], Zarzycki [2], Borelius [33] et Cahn et Hilliard [34]. Cependant ces dernières reproduisent avec difficulté les phénomènes de diffusion aux interfaces de la séparation de phase. Des approches par des considérations structurales ont aussi été proposées par Warren et Pincus [35] , Levin et Block [36], Hess [37] et Hudon et Baker [38] où l'existence de lacunes de miscibilité dans les verres silicatés et borosilicatés est discuté mais peu de preuves expérimentales ont été rapportées pour valider ces concepts.

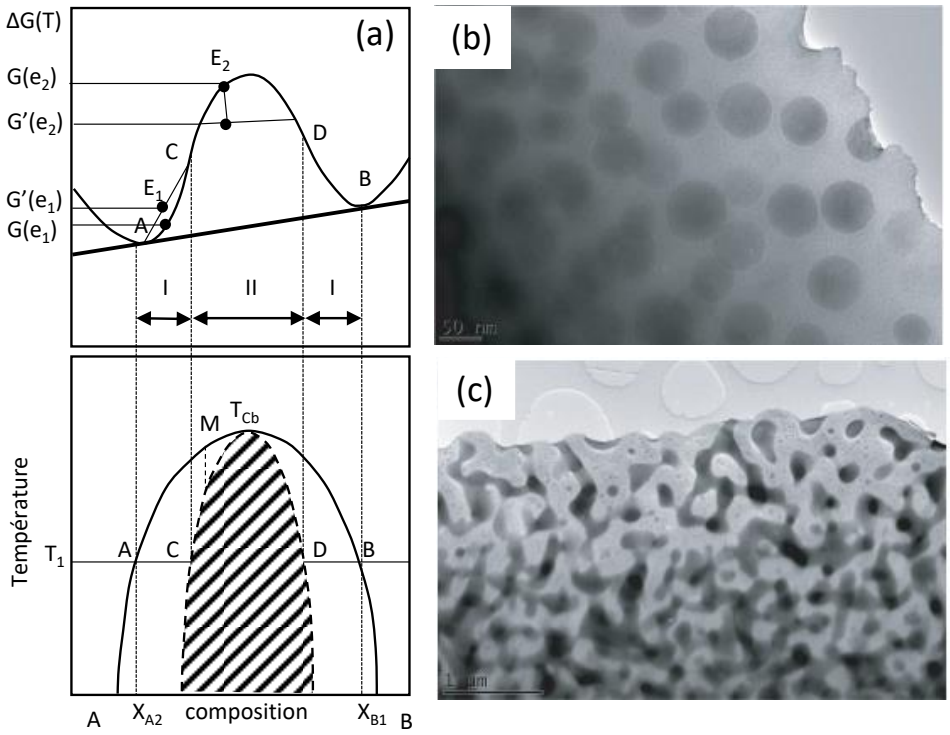


Figure I-11. (a) Evolution de la variation d'enthalpie libre et de la température en fonction de la composition. Morphologie de la séparation de phase ; Images en microscopie à transmission (MET) d'une démixtion de $ZnGa_2O_4$ dans une matrice GeO_2 (a) de type nucléation croissance (b) de type spinodale. [12], [19]

Ainsi, décrire la séparation de phase dans les verres par la thermodynamique est bien adapté dans notre cas car la démixtion s'effectue dans le liquide dans nos échantillons. C'est encore ici Gibbs [39] qui est l'un des premiers à avoir remarqué la signification particulière des points d'inflexion sur les courbes d'enthalpie libre des verres démixés. Suivre la variation d'enthalpie libre au cours de la séparation de phase permet de distinguer deux régions pour lesquelles deux différents types de mécanismes de séparation de phase s'opèrent : la décomposition spinodale et la nucléation croissance. C'est en regardant la variation de la dérivée seconde de l'enthalpie libre (G'') en fonction de la composition qui donne les conditions de stabilité de la séparation de phase (Figure I-11) :

- G''>0 : domaine stable
- G''=0 : points spinodaux C et D
- G''<0 : région métastable

Pour une température constante, si on considère une fluctuation de composition autour de la composition :

- E1 : l'enthalpie libre G(E1) augmente pour aller jusqu'à G'(E1)>G(E1) ; l'apport d'une énergie supplémentaire provoque une séparation phase de type nucléation-croissance
- E2 : l'enthalpie libre G(E2) diminue jusqu'à atteindre G'(E2)<G(E2), le système va évoluer spontanément vers l'état d'équilibre menant à une séparation phase de type décomposition spinodale.

La séparation de phase de type nucléation-croissance conduit à la formation de nodules de forme sphériques (droplets) dispersés dans une matrice résiduelle (Figure I-11.b). Ainsi, en jouant sur la composition du verre il est possible de contrôler la taille des nodules dans le but d'obtenir une nano-structuration au sein de la matrice vitreuse lors de l'élaboration d'une vitrocéramique transparente par exemple. C'est ce qui a été fait dans les verre gallo-germanate de zinc GeO_2-$xZnO$-yGa_2O_3 ($0<x\leq15$, $0\leq y\leq5$) par Chenu *et al.* [17], où augmenter la teneur en GeO_2 a pour effet de diminuer la taille des nodules dispersés dans la matrice vitreuse.

La décomposition spinodale forme des phases de fortes connectivités avec des compositions chimiques proches et séparées par des interfaces diffuses qui évoluent au cours du temps (Figure I-11.c). Ainsi, lorsqu'un traitement thermique est appliqué sur ces verres, la diffusion des atomes va permettre la formation de nano-cristaux dans la matrice vitreuse et former une vitrocéramique qui peut être transparente. C'est ce qui a été montré dans la solution solide du système $55SiO_2$-$5Na_2O$-$17ZnO$-$23Ga_2O_3$ [40] qui présente une séparation de phase spinodale où la phase cristalline initialement riche en Ga et Zn libère Ga et Si au cours de la cristallisation, à haute température, du spinelle afin d'atteindre la composition $ZnGa_2O_4$. En conséquence, la matrice vitreuse est enrichie en Si, tandis que l'excès de Ga conduit à la formation potentielle de gouttelettes vitreuses Ga-Si.

I.4.3. L'origine de la transparence dans les vitrocéramiques et céramiques

Induire de la transparence dans un matériau tel qu'une céramique polycristalline ou bien une vitrocéramique est un challenge où l'on doit s'affranchir des phénomènes de diffusion aux interfaces générées par des orientations différentes des cristaux et la présence de joints de grains. Sous quelles conditions peut-on obtenir la propriété de transparence tant recherchée, afin de bénéficier des avantages à la fois d'un matériau transparent et cristallin ?

Durant l'étape de cristallisation du verre parent, la transparence peut être totalement conservée ou bien perdue. Plusieurs facteurs impactent la transparence des matériaux

polycristallins. L'atténuation de l'intensité du faisceau de lumière incidente à travers un matériau peut avoir trois origines majeures: la réflexion sur les faces d'entrées ou de sorties, l'absorption atomique et pour finir la diffusion [41], [42] (Figure I-12). L'intensité lumineuse transmise par un faisceau indicent s'exprime suivant cette équation :

$$I = I_0(1 - R^2)exp[-(\beta + S)x] \; avec \; R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right) \qquad \text{(I-13)}$$

I_0 et I sont les intensités lumineuses incidentes et transmises, β est le coefficient d'absorption linéaire, S le coefficient de diffusion, x la longueur du chemin optique, R la réflexion et n l'indice de réfraction du matériau.

La diffusion, dans les vitrocéramiques est le mécanisme majeur qui intervient dans la diminution de la transparence. La réflexion et l'absorption (cas des chalcogénures [43]) sont généralement limitées et dépendant en grande partie de la composition chimique des systèmes étudiés. Deux types de diffusions élastiques de la lumière sont en général considérés et dépendent de la taille des cristallites dans la vitrocéramique : la diffusion de Mie [44] et la diffusion de Rayleigh [45].

La diffusion de type Mie :

Elle s'applique quand la taille des particules (cristallites) est plus grande que la longueur d'onde incidente. C'est le cas quand les cristallites ont une taille de l'ordre du micromètre, entrainant alors une diffusion aux interfaces cristaux/joints de grains qui peut faire diminuer la transparence. Cette théorie est relativement complexe et ne concerne que de très rares cas pour les vitrocéramiques transparentes. En effet, elles sont le plus souvent composées de cristallites de taille nanométrique [46]. Par contre dans le cas des céramiques polycristallines transparentes, les effets de biréfringence sont réduits si les cristaux présentent une isotropie structurale (et optique). Le plus important à retenir dans ce modèle c'est que la diffusion décroît avec l'augmentation de la taille des cristallites.

La diffusion de type Rayleigh :

La diffusion de type de Rayleigh est celle qui s'applique dans la majorité des vitrocéramiques transparentes, pour lesquelles les cristallites ont des tailles très inférieures à la longueur d'onde incidente (au moins 10x). L'intensité de la lumière diffusée I dans ce régime s'exprime par la relation suivante :

$$I = \frac{(1 + cos^2\theta)}{L^2}\frac{8\pi^4}{\lambda^4}r^6\left[\frac{M^2-1}{M^2+1}\right]^2 I_0 \qquad \text{(I-14)}$$

avec I_0 l'intensité de la lumière incidente, θ l'angle de diffusion, r le rayon des particules (cristallites), la distance L entre deux particules diffusantes et M le rapport entre l'indice de réfraction des particules et l'interface entre les cristallites (matrice résiduelle).

Sur la base de la relation I-14 ont peut en déduire que pour obtenir une intensité de diffusion minimale (i.e. une meilleur transparence), il faut qu'au moins une des deux conditions suivantes soit remplie :

- M≈1 : alors la différence d'indice de réfraction entre le verre (matrice) et la phase cristallisée doit être très proches et sans fluctuation d'indice de réfraction.

- $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$: qui implique que la taille des cristallites doit être beaucoup plus petite que la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Pour éviter les phénomènes de diffusion, par exemple dans le cas de céramiques transparentes, il faut éviter les sauts d'indices de réfractions au sein du matériau. Pour cela, limiter la présence de porosité, de phase secondaire, d'anisotropie structurale, le contrôle de la taille des grains et les phénomènes de biréfringence sont des facteurs à éliminer pour limiter la diffusion. Plusieurs de ces facteurs peuvent être assez facilement diminués, notamment en faisant attention aux conditions d'élaborations. Afin d'éviter les phases secondaires, le contrôle de la pureté des précurseurs est très important et requière l'utilisation de poudres ultra pures (>99.99%). La microstructure des grains, la présence de défauts de cristallisation peuvent être aussi contrôlées afin d'augmenter la transparence. Le polissage de la surface peut aussi permettre d'éliminer au maximum la diffusion à la surface de la vitrocéramique ou céramique. La porosité est la deuxième source de diminution de la transmission et elle est le plus souvent due à la technique de mise en forme utilisée.

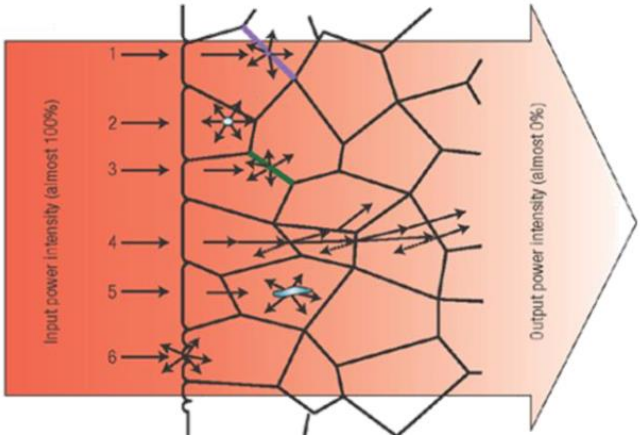


Figure I-12. Illustration des principaux centres de diffusion présents dans une céramique polycristalline transparente. Diffusion de la lumière incidente aux (1) joints de grains, (2) à la porosité, (3) et (5) du au phases secondaires, (4) double réfraction, (6) rugosités de surface [47].

Le paramètre RIT (Real In-line Transmission) est généralement utilisé afin de quantifier le taux de transmission dans une céramique dense et transparente. Ce paramètre est basé sur la théorie de Rayleigh (valable pour des microstructures à gros grains) où Apetz *et al*. [48] ont développé un modèle de diffusion de la lumière aussi valable dans le cas de microstructures présentant des grains fins. Dans le cas d'une céramique transparente complètement dense le paramètre RIT peut s'écrire de la manière suivante :

$$RIT = (1 - \mathrm{R}_s)\exp(-\gamma \mathrm{d}) = exp\left[-3\pi^2\left(\frac{\Delta n}{n}\right)\frac{rd}{\lambda^2}\right] \quad \text{(I-15)}$$

avec R_s les pertes en réflexion sur les deux surfaces de l'échantillon, γ le coefficient de diffusion aux joints de grains, $\Delta n=|n_1-n_2|$ la différence d'indice de réfraction aux joints de grains due à l'orientation aléatoire des grains (n_1 et n_2 indices de réfraction des grains voisins), n l'indice de réfraction moyen, r le rayon d'un grain, λ la longueur d'onde de la lumière incidente et d l'épaisseur de l'échantillon. La taille des grains étant un paramètre externe qui peut être contrôlé relativement facilement lors de la préparation des précurseurs. C'est pourquoi la majorité des synthèses de céramiques transparentes s'effectue à partir de poudres de taille nanométriques.

La composition des joints de grains, limite aussi la diffusion de la lumière dans une céramique. En effet, si la composition n'est pas homogène l'interface entre les grains peut avoir des indices de réfraction légèrement différents augmentant la diffusion. L'orientation des grains au sein de la céramique a aussi son importance. La majorité des céramiques transparentes étudiées présente des structures isotropes et le plus souvent d'une structure de symétrie cubique [49]. On peut cependant toutefois, observer de la transparence lorsqu'une céramique présente une anisotropie naturelle où l'orientation peut être contrôlée comme lors d'une cristallisation de surface par exemple, ou bien par la présence d'un désordre chimique dans la structure [50] (voir le cas étudié au Chapitre IV).

Il est donc nécessaire de choisir judicieusement la composition nominale du verre parent dont l'indice de réfraction va dépendre directement. Dans la plupart des vitrocéramiques transparentes les tailles de cristallites sont bien inférieures à 100 nm. De plus, pour s'assurer de la transparence dans ces matériaux il est utile de pouvoir prévoir la taille limite que peuvent atteindre les cristallites dans la matrice vitreuse. Pour cela des théories récentes de modélisation de la turbidité ont été rapportées afin de calculer la taille maximale des cristallites permettant de conserver la transparence [51]–[54].

I.4.4. Vitrocéramiques transparentes

Les vitrocéramiques transparentes sont réputées pour leurs combinaisons inhabituelles de propriétés qui donnent lieu à une multitude de produits de haute technologie destinés aux marchés grand public et plus spécialisés. La définition de la vitrocéramique a évolué au cours du temps pour aujourd'hui être définie comme : « Des matériaux inorganiques, non métalliques, préparés par la cristallisation contrôlée de verres via différentes méthodes de traitement thermique. Elles contiennent au moins un type de phase cristalline fonctionnelle et un verre résiduel. La fraction volumique cristallisée peut varier de quelques ppm à presque 100% » [55].

I.4.4.1. Élaboration de vitrocéramiques transparentes

La microstructure d'une vitrocéramique influence en très grande partie les propriétés de celle-ci. Ainsi, les méthodes d'élaborations ont aussi un impact sur la manière dont le verre va cristalliser pour former la vitrocéramique de manière générale. Plusieurs voies de synthèses permettent d'obtenir des vitrocéramiques à partir d'un verre. Celles-ci font intervenir les différents mécanismes de nucléation-cristallisation vus dans la partie I.4.1. La cristallisation peut être volumique (nucléation homogène auto initiée), ou bien amorcée en surface (hétérogène : ajout d'agent nucléants ou par micro/nano-immiscibilité) dans le second cas. Elle peut être favorisée par le broyage du verre parent. Lors du traitement thermique les nombreuses interfaces ainsi créées serviront alors de point de départ pour la cristallisation. La cristallisation de surface est souvent considérée comme « indésirable » mais peut quand même être utilisée comme « pseudo cristallisation en volume » en passant par un compactage puis frittage du broyat. Cependant, elle favorise la porosité qui est délétère à la transparence. Les vitrocéramiques sont traditionnellement élaborées par un traitement thermique (recuit), en une ou deux étapes, du verre parent [12].

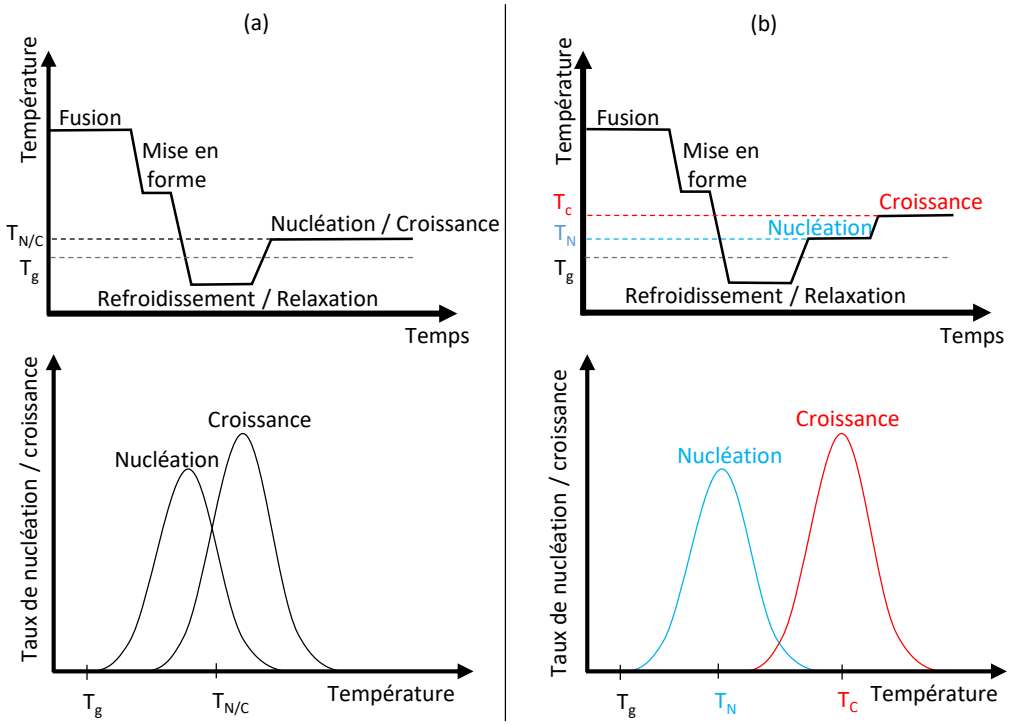


Figure I-13. Le processus de cristallisation schématisé en (a) une étape, (b) deux étapes [12], [19].

La **synthèse en deux étapes** est utilisée quand les courbes de vitesse de nucléation et de croissance ont un recouvrement limité. Le premier traitement thermique à T_N va être l'étape de nucléation qui est généralement juste au-dessus de T_g (maximum de la vitesse Figure I-13). La nucléation peut être aussi favorisée à cette étape par l'ajout d'agents nucléants. Ensuite la deuxième étape correspond à la phase de croissance des germes. Elle se passe à plus haute température, autour de la température de cristallisation T_c (maximum de la croissance cristalline Figure I-13), et est plus souvent restreinte si l'on cherche à maximiser la nano-cristallisation. Cette méthode de synthèse, bien qu'elle soit couteuse en énergie, et est utilisée quand une très forte densité de cristaux est souhaitée dans le matériau.

La **synthèse en une étape** est très adaptée quand les courbes de vitesse de nucléation et de croissance se recouvrent. Dans ce cas la nucléation et la croissance s'opèrent lors d'un unique traitement thermique (palier) à T_{NC} de durée variable. T_{NC} correspondra alors à la vitesse optimale de nucléation-croissance (croisement des courbes Figure I-13).

La **séparation de phase** dans le verre puis une cristallisation sélective est aussi un bon moyen de synthétiser une vitrocéramique. Lors de la cristallisation, la taille des cristaux formés sera alors au maximum égale à la taille de la zone démixée. La taille des nodules dépendant de la composition du verre et des conditions de synthèse, il est possible d'avoir un contrôle de la taille des cristaux. Cette méthode sera employée dans le cadre de cette thèse dans le système $55SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ($2.5 \leq x \leq 15$).

Plus récemment de nouveau procédés d'élaboration ont vu le jour. Le procédé **sol-gel** est utilisé lorsque que certaines compositions sont hautement réfractaires et donc difficiles à vitrifier. Cette méthode est intéressante car elle permet d'avoir le précurseur amorphe sous forme de poudre ou de monolithe [56]–[58]. Cette technique a pour limite le coût très élevé des précurseurs, des temps de synthèse très longs et souvent une porosité résiduelle qui limite les propriétés de transparence.

La **projection plasma** (ou pulvérisation pyrolytique) peut être aussi utilisée. Les précurseurs sont mis en suspension dans un liquide avant d'être fondus par pulvérisation dans un flux de gaz ionisé à très haute température. Les particules formées sont projetées sur un substrat (trempe) puis récupérées sous forme de poudre [59]. Elle a pour inconvénient de récolter de très petites quantités d'échantillons, ce qui limite les applications.

L'élaboration par **frittage** est aussi une solution pour obtenir des pièces denses à partir de poudres obtenues par projection plasma ou par sol-gel, ou bien lors que la cristallisation du système est connue pour s'amorcer en surface. La granulométrie des poudres va permettre un contrôle du nombre de centres de nucléation. Il est toutefois nécessaire de densifier le matériau (par pressage, à chaud ou non) avant la cristallisation pour éviter une porosité résiduelle dans la matrice. Maitriser les conditions de frittage reste complexe avec cette technique [60].

Pour finir, la **cristallisation par photothermie** (ou photogravure) a pour principe d'induire la nucléation sous l'exposition d'un rayonnement UV ou laser. La croissance des cristaux est ensuite réalisée lors d'un recuit au-dessus de T_g [61], [62]. Cette technique permet de contrôler la cristallisation de la vitrocéramique dans les trois directions de l'espace en contrôlant la profondeur et le balayage du laser [63]. La croissance des cristaux peut aussi se faire sans recuit lors de l'irradiation dans certain cas [64].

I.4.4.2. Le cas particulier de l'opalescence dans les vitrocéramiques

De manière générale, l'opalescence dans un matériau est une propriété optique qui le rend translucide avec un aspect laiteux en diffusant les longueurs d'ondes les plus courtes (bleu) du spectre visible et laissant les plus longues (rouges) transmises. Le matériau, en l'occurrence ici la vitrocéramique, présente un dichroïsme c'est-à-dire une coloration différente selon les conditions d'observation. En effet, on peut dans de nombreux cas observer une lumière brunâtre-rouge transmise et une couleur plutôt bleutée diffusée (Figure I-14). Dans les vitrocéramiques cette opalescence peut être obtenue par la présence de nanoparticules dispersées ou bien d'une séparation de phase bimodale à l'échelle nanométrique. Dans les deux cas la taille des particules avoisine généralement les 60-80 nm. Les propriétés d'opalescences sont principalement obtenues

dans les systèmes fluorés [65] , d'oxydes [66] et de phosphates [67], [68]. Elles sont aujourd'hui majoritairement utilisées dans le domaine de la réparation dentaire, avec des vitrocéramiques de leucite à haute résistance mécanique et à l'aspect de l'émail naturel (nacré) [69].

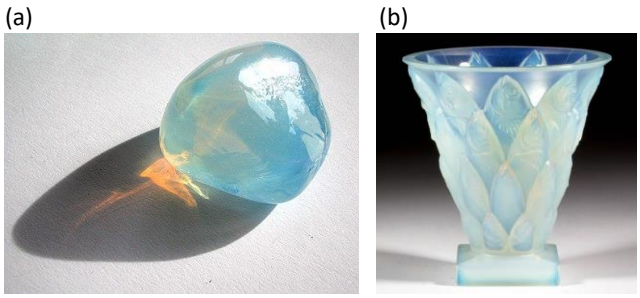


Figure I-14. (a) Exemple de verre opalescent diffusant le bleu et transmettant dans le rouge [12] (b) Vase en verre opalescent commercial Sabino [70].

I.4.4.3. Applications des vitrocéramiques

A l'origine, les vitrocéramiques ont été développées pour leurs propriétés thermomécaniques et de durabilité chimique, mais de nombreux travaux se sont rapidement penchés vers leurs propriétés de transparence (pour leur côté esthétique puis pour leurs propriétés optiques). Les premières vitrocéramiques transparentes ont d'abord été développées à des fins militaires dans les années 1960 afin de rendre les dômes de missiles transparentes aux ondes radar nécessaire pour le guidage. Puis sous l'impulsion en grande partie de Corning®, elles ont trouvé des applications de l'ordre du grand public comme : les plaques de cuisson, les vitres de cheminées ou de fours (faible coefficient linéaire de dilatation thermique et résistance aux hautes températures), prothèses dentaires (stabilité aux aliments et aux taches) etc. [1].

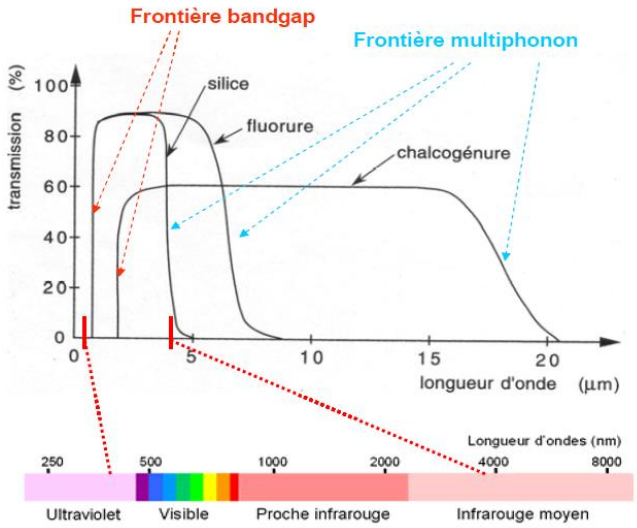


Figure I-15. Spectre de transmission des différentes familles de verre et vitrocéramiques transparentes [71].

Aujourd'hui, les vitrocéramiques transparentes sont utilisées pour des applications photoniques, notamment avec l'utilisation de dopage de terres rares et l'utilisation de compositions fluorées ou à base de chalcogénures. Ces derniers, contrairement aux vitrocéramiques à base d'oxydes, permettent de conserver une transparence jusqu'à l'infrarouge moyen (Figure I-15). Ainsi, une multitude d'applications s'ouvre pour les vitrocéramiques, en voici une liste non exhaustive (Figure I-16) :

- Les compositions de type LAS (Li_2O-Al_2O_3-SiO_2) : utilisées dans la fabrication de plaque de cuisson (par exemple Keraglass® chez Eurokera) ou en optique pour la fabrication de miroir de télescope (Zerodur®) avec une dilatation thermique nulle, une bonne conductivité thermique et de la transmission optique autour des 80-90% [72].

- Les oxyfluorures à base d'aluminosilicates pour les LASER (SiO_2-Al_2O_3-PbF_2-CdF_2) : dopés aux ions de terres rares (Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}) permettent d'obtenir des propriétés d'émission et de luminescence amplifiées [73], [74].

- Dans le médical : IPS e.max® (Ivoclar) utilisée pour la restauration dentaire en raison de ses propriétés mécaniques, biologiques et esthétiques.

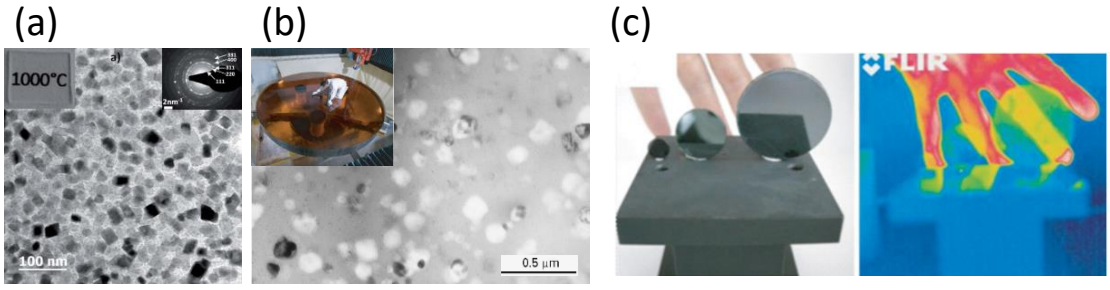


Figure I-16. Quelques exemples de vitrocéramiques transparentes et leur microstructures : cliché TEM en champ clair : (a) 55SiO_2-5Na_2O-17ZnO-23Ga_2O_3 [40] ; (b) vitrocéramique Zerodur® (Li_2O-AL_2O_3-SiO_2) [75] ; (c) Photographie dans le visible et l'infrarouge de la vitrocéramique 80$GeSe_2$-20Ga_2Se_3 [76].

I.4.5. Céramiques polycristallines transparentes

Au cours des dernières années, l'utilisation des céramiques transparentes a permis une amélioration technologique majeure notamment en alternatives aux matériaux monocristallins [77]. En effet, les monocristaux sont utilisés dans les domaines de la photonique comme pour la fabrication de LASER de haute énergie [47], [78], [79], des scintillateurs [80], [81], pour des applications d'éclairage [82] ou bien pour des blindages transparents [83], [84]. Ils requièrent des conditions de synthèse très couteuses et longues, et donc moins accessibles. Afin de répondre à la demande et pour remplacer ces monocristaux, la technologie des céramiques polycristallines transparentes s'est peu à peu développée. Elle a pour avantage d'être plus accessible au niveau de la mise en forme, de la synthèse et de présenter une plus large gamme de composition par

rapport aux monocristaux. Induire de la transparence dans une céramique n'est pas aussi simple qu'il n'y parait. Pour cela, il faut bien comprendre quelles sont les conditions particulières nécessaires pour obtenir de la transparence dans de tels matériaux.

I.4.5.1. Les techniques d'élaboration et applications

De nombreuses voies d'élaboration existent afin de réaliser des céramiques transparentes. L'objectif étant de diminuer au maximum les possibles « défauts » que ces méthodes de synthèses peuvent introduire. Le frittage de poudres (avec et sans charge) est la méthode d'élaboration majoritairement utilisées. La cristallisation congruente du verre parent est une alternative récemment proposée pour certaines compositions [85]. Dans tous les cas les deux méthodes restent très intéressantes suivant l'application visée.

I.4.5.1.1. Frittage sans charge

Frittage micro-ondes. Cette méthode est basée sur l'interaction d'une onde électromagnétique de fréquence voisine de 2.45 GHz à 30 GHz avec une pièce crue (généralement une pastille de poudres compactées). Ce mode de frittage permet d'atteindre des vitesses de chauffe très élevées, c'est-à-dire jusqu'à 1000°C/min, mais aussi d'éviter les phénomènes de grossissement d'Ostwald des grains. Cependant malgré la vitesse de chauffe très importante, des gradients de température et de densité ainsi que des points chauds dans l'échantillon peuvent être présents avec une possible fusion locale du matériau. Quelques exemples de céramiques transparentes ont été obtenues grâce à cette technique comme le YAG [86], le spinelle [87] ou encore de l'yttrine [88].

Frittage sous vide. Le frittage sous vide est une des techniques de synthèse les plus utilisées pour élaborer des céramiques transparentes. Ainsi, elle permet le frittage à haute température sans appliquer une charge supplémentaire. Le traitement thermique est réalisé dans une chambre sous haut niveau de vide (10^{-6} Torr) pour atteindre une densification maximale. C'est un procédé plutôt simple, peu couteux et qui permet d'élaborer des larges pièces de céramiques. Dans la littérature de nombreux exemples d'utilisation du frittage sous vide sont répertoriés [89]–[91]. Cette méthode a notamment été utilisée par Jin *et al.* [92] pour obtenir des céramiques transparentes d'yttrine dopées avec de la zircone. Une fois la composition optimisée, les céramiques obtenues peuvent atteindre une transmission optique jusqu'à 80% (Figure I-17).

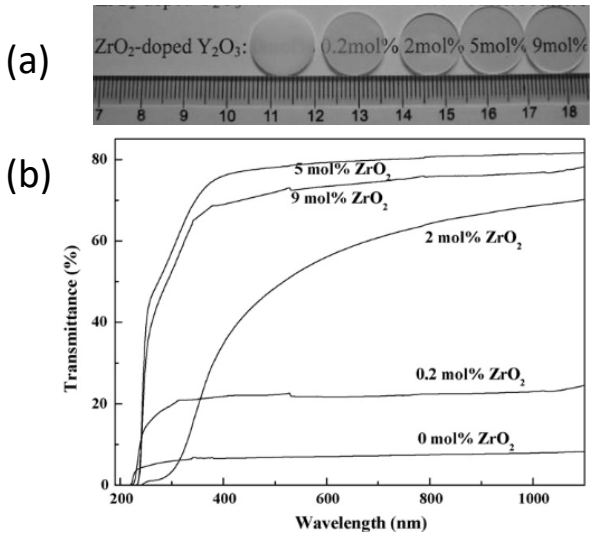


Figure I-17. (a) Echantillons d'yttrine dopées ZrO_2 a différent pourcentages frittées sous vide (b) mesures de transmission optique réalisées sur les échantillons correspondants [92].

I.4.5.1.2. Frittage sous charge

Les méthodes de frittage sous charge sont très largement utilisées pour synthétiser des céramiques transparentes. L'application d'une pression au cours d'un traitement thermique permet de diminuer la température de frittage mais surtout de limiter au maximum la porosité résiduelle néfaste à la transparence d'un matériau. Les méthodes citées ci-dessous sont souvent utilisées en complément avec une autre (HIP/HP, SPS/HP...) afin de limiter la porosité résiduelle qui peut rester lors d'un premier frittage, en réalisant un second traitement thermique sous pression.

Pressage à chaud uniaxial ou Hot pressing (HP). Lors de l'utilisation de cette méthode une pression uniaxiale est appliquée sur l'échantillon au cours d'un traitement thermique. Les pressions généralement utilisées sont de l'ordre de 10 MPa. Le frittage HP est bien adapté pour élaborer des céramiques denses, transparentes et avec des grains inférieurs à 2 µm. Cette technique est adaptée à l'obtention de larges pièces (de l'ordre de plusieurs dizaines de centimètres) mais les géométries restent très simples. Elle a été très largement utilisée et développée industriellement dans les années 70 pour la fabrication de céramiques transparentes à base de spinelle $MgAl_2O_4$ [93], de fluorures (CaF_2) [94] ou de sulfures (ZnS) [95]. Plus récemment, Yi *et al.* [96] ont utilisé cette technique sous vide afin d'élaborer des céramiques transparentes Pr-$CaGdF_2$. En jouant sur le cycle thermique des échantillons plus ou moins transparents ont été obtenus, atteignant jusqu'à 85% de transmission (Figure I-18).

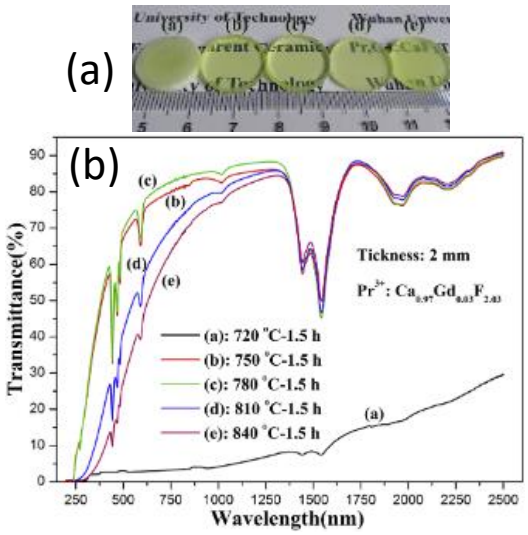


Figure I-18. (a) Echantillons de Pr^{3+}:$(Ca_{0.97}Gd_{0.03})F_{2.03}$ synthétisés à différentes températures 720°C, 750°C, 780°C, 810°C et 840°C. (b) Mesures de transmission optique effectuées sur les échantillons correspondants [96].

Pressage isostatique à chaud ou Hot isostatic pressing (HIP). Cette méthode repose sur le même principe que le frittage HP, cependant dans ce cas la pression (≈150 à 200 MPa) exercée sur l'échantillon est appliquée dans les trois directions de l'espace à l'aide d'un gaz neutre. Ainsi le frittage HIP permet de réduire au maximum la porosité inter-granulaire. Elle a pour avantage de pouvoir fritter en même temps un grand nombre de pièces d'assez grande taille et éventuellement avec des formes plus complexes. Les céramiques obtenues présentent alors une haute qualité optique et une microstructure très fine. Les céramiques transparentes sont très souvent mises en forme par cette méthode en première ou seconde étape de densification. Par exemple ce protocole a été utilisé pour obtenir des céramiques transparentes comme des Nd :YAG (Figure I-19) [97], [98], Al_2O_3 [99], et Lu_2O_3 :Eu [100].

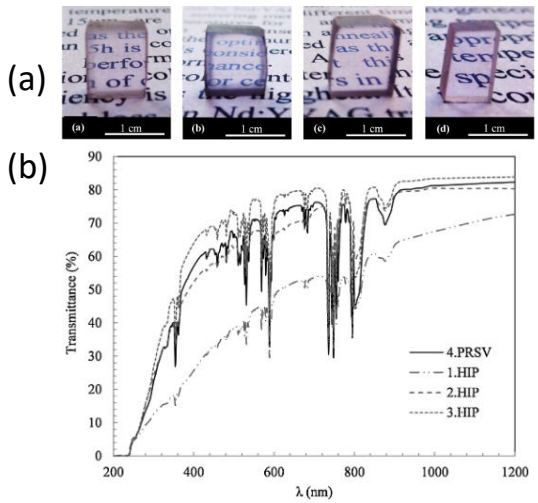


Figure I-19. (a) Echantillons de Nd:YAG de droite à gauche synthétisés par frittage sans pression sous vide (PRSV) à 1650°C 1h, ou par post frittage HIP à 1650°C, 1h, 6h, et sous argon à 150 MPa ; (b) Mesures de transmission optique obtenues sur les 4 échantillons [97].

Frittage SPS ou Spark Plasma Sintering. Ce protocole de frittage est l'une des méthodes les plus utilisées actuellement dans la littérature pour produire des céramiques transparentes [101]–[103] (Figure I-20). Elle utilise, comme le frittage HP, une pression uniaxiale à la différence près qu'ici la source de chaleur n'est pas externe. Elle provient d'un courant électrique appliqué via des électrodes qui passe à travers l'enceinte de pressage conductrice mais aussi dans certains cas directement dans l'échantillon s'il est conducteur. Le courant électrique peut être appliqué en continu, pulsé ou bien alternatif avec des tensions variables. Ce mode de chauffage permet d'obtenir des vitesses de chauffe importantes de l'ordre de 600°C/min et assure un bon transfert de chaleur à l'échantillon.

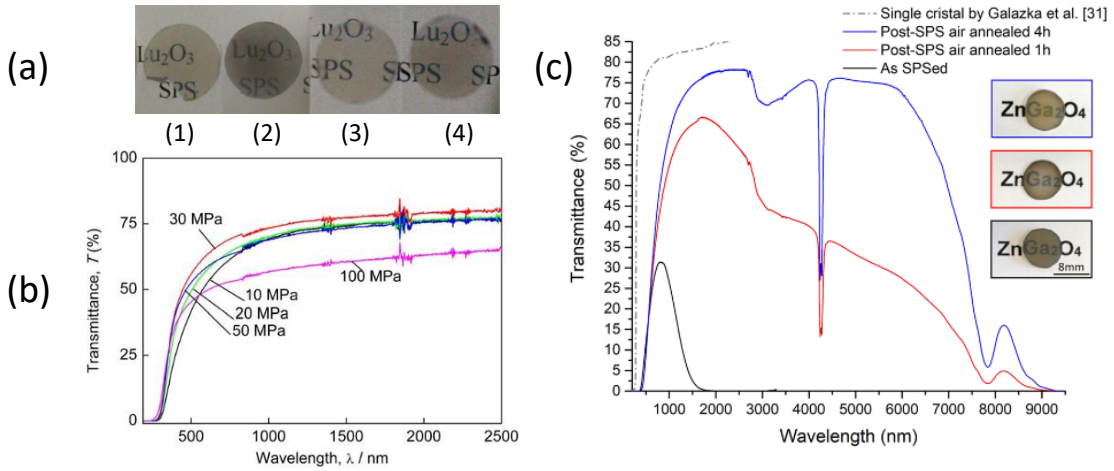


Figure I-20. (a) Céramiques transparentes Lu_2O_3 frittées par SPS à différentes pressions et montées en température (1) 10MPa, 0.17 $K.s^{-1}$(2) 100MPa 0.17 $K.s^{-1}$ (3) 10MPa, 0.03$K.s^{-1}$ (4)10MPa, 1.67$K.s^{-1}$; (b) Transmission optique mesurée pour différents échantillons de Lu_2O_3 à différentes pressions, pour une rampe de température constante de 0.17K.s-1 [102] ; (c) Mesure de transmission optique sur des céramiques transparentes $ZnGa_2O_4$ synthétisées par frittage SPS à 950°C : courbe noire, courbe bleue et rouge : après post traitement SPS dans l'air à 800°C, 1h et 4h respectivement [101].

I.4.5.1.3. Une méthode non conventionnelle : La cristallisation complète d'un verre

Une autre technique d'élaboration de céramiques polycristallines transparentes a émergé récemment : la cristallisation complète d'un verre massif. Ce protocole de synthèse a été développé au CEMHTI (Orléans) et permet d'obtenir un matériau complétement dense et cristallisé à partir d'un verre parent soumis à un simple traitement thermique où la porosité est complétement absente lorsque le verre et la céramique possèdent la même densité. Cette technique a pour avantage d'être très peu couteuse en équipement et permet de réaliser de larges pièces pour une très large gamme de compositions. Elle permet aussi, grâce à un contrôle soigné des traitements thermiques, d'obtenir des nouvelles phases cristallines hors équilibre qu'il n'est pas possible d'atteindre par les synthèses en voie solide classique. Différentes compositions de céramiques transparentes ont pu être élaborées par ce procédé, telles que $BaAl_4O_7$ (Figure I-21.a.)

[16], $Sr_3Al_2O_6$ et $Sr_3Ga_2O_6$ [104], YAG-Al_2O_3 [105], ou bien la solution solide $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 < x \leq 0.4$) (Figure I-21.b.) [50]. Cette même approche a été utilisée au sein du laboratoire IRCER (Limoges) et a permis de développer des céramiques polycristallines transparentes à base de tellurite (TBN) de composition $75TeO_2$-$12.5Nb_2O_3$-$12.5Bi_2O_3$ (Figure I-21.c.) [106]. Cette technique va être utilisée dans le cadre de cette thèse, notamment pour obtenir une céramique transparente dans le système $SrGa_2Si_2O_8$ analogue à celui étudié par Al Saghir *et al.* au laboratoire [9].

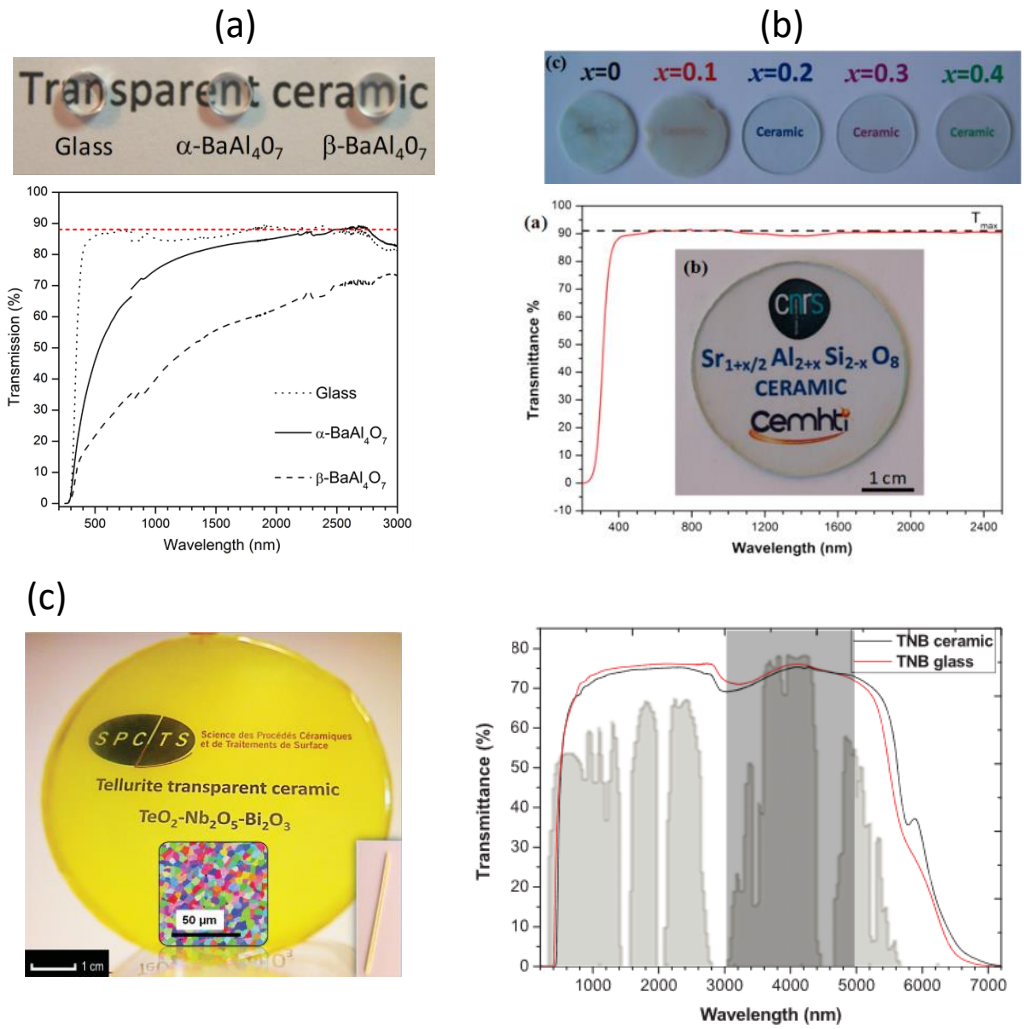


Figure I-21. Céramiques transparentes élaborées par cristallisation complète du verre parent (a) $BaAl_4O_7$ et mesures de transmission optiques du verre et des variétés polymorphiques de $BaAl_4O_7$ [16] ; (b) Céramiques transparentes de la solution solide $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$, pour x allant de 0 à 0.4 et la mesure de transmission optique pour l'échantillon x=0.2, e=1.5mm [50] ; (c) Céramiques transparentes du système $75TeO_2$-$12.5Nb_2O_3$-$12.5Bi_2O_3$ et les mesures de transmission optiques de la céramiques et du verre associé [106].

Références

[1] J. D. Musgraves, J. Hu, et L. Calvez, Éd., *Springer Handbook of Glass*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1.

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

[3] E. D. Zanotto et J. C. Mauro, « The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, p. 490-495, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.

[4] W. H. Zachariasen, « The Atomic Arrangement in Glass », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.

[5] B. E. Warren, H. Krutter, et O. Morningstar, « Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous SiO_2 and B_2O_3 », *J American Ceramic Society*, vol. 19, n° 1-12, p. 202-206, janv. 1936, doi: 10.1111/j.1151-2916.1936.tb19822.x.

[6] G. N. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, n° 1-3, p. 203-217, mai 1985, doi: 10.1016/0022-3093(85)90289-3.

[7] J. Ren et H. Eckert, « Intermediate Role of Gallium in Oxidic Glasses: Solid State NMR Structural Studies of the Ga_2O_3–$NaPO_3$ System », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 28, p. 15386-15403, juill. 2014, doi: 10.1021/jp504023k.

[8] T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva, et V. Dimitrov, « Structural role of Nb_2O_5 in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 581, p. 121414, avr. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121414.

[9] K. Al Saghir, « Transparent ceramics by full crystallization from glass: application to strontium aluminosilicates », PhD, Université d'Orléans, 2015.

[10] W. LaCourse, « «Structural theories» Lecture Introduction to Glass science ». Alfred University courses, 2017.

[11] C. Calahoo et L. Wondraczek, « Ionic glasses: Structure, properties and classification », *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, vol. 8, p. 100054, déc. 2020, doi: 10.1016/j.nocx.2020.100054.

[12] D. R. Neuville, L. Cormier, et L. Montagne, *Du verre au cristal*. Edp Sciences, 2013.

[13] R. Weber, J. Tangeman, K. Hiera, R. Scheunemann, et J. Kim, « New infrared transparent oxide glasses », présenté à Defense and Security, Orlando, Florida, USA, mai 2005, p. 272. doi: 10.1117/12.606914.

[14] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, et G. Weinreich, « Generation of Optical Harmonics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, n° 4, p. 118-119, août 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.

[15] R. Liu, M. Chen, X. Zhu, Y. Zhou, F. Zeng, et Z. Su, « Luminescent properties and structure of Dy^{3+} doped germanosilicate glass », *Journal of Luminescence*, vol. 226, p. 117378, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117378.

[16] M. Allix *et al.*, « Highly Transparent $BaAl_4O_7$ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 41, p. 5570-5575, nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201202282.

[17] S. Chenu *et al.*, « Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics », *Advanced Optical Materials*, vol. 2, n° 4, p. 364-372, avr. 2014, doi: 10.1002/adom.201400007.

[18] W. Holand et G. H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, 3rd Edition. Wiley, 2019.

[19] M. Allix et L. Cormier, « Vitrocéramiques », *Verres et céramiques*, oct. 2013, doi: 10.51257/a-v1-n4802.

[20] J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, Transaction of the Connecticut Academy of Arts and Science., vol. 3, 16 vol. American Journal of Science, 1874.

[21] M. Volmer et A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 119, n° 1, p. 277-301, janv. 1926, doi: 10.1515/zpch-1926-11927.

[22] R. Becker et W. Döring, « Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen », *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 8, p. 719-752, 1935, doi: 10.1002/andp.19354160806.

[23] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, p. 35-50, 1961, doi: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.

[24] C. Wagner, « Theorie der Alterung von Niederschliigen durch Umlosen (Ostwald-reifung) », *Z. Elektrochem.*, vol. 65, p. 581-591, 1961, doi: 10.1002/bbpc.19610650704.

[25] L. Cormier, « La théorie classique de la nucléation », Ile d'Oléron, 2013. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf

[26] J. W. P. Schmelzer, A. R. Gokhman, et V. M. Fokin, « Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 272, n° 1, p. 109-133, avr. 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2003.08.038.

[27] J. W. P. Schmelzer, G. Sh. Boltachev, et 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, n° 19, p. 194503, mai 2006, doi: 10.1063/1.2196412.

[28] J. W. P. Schmelzer, V. G. Baidakov, et G. Sh. Boltachev, « Kinetics of boiling in binary liquid–gas solutions: Comparison of different approaches », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 12, p. 6166-6183, sept. 2003, doi: 10.1063/1.1602066.

[29] P. R. ten Wolde et D. Frenkel, « Enhancement of Protein Crystal Nucleation by Critical Density Fluctuations », *Science*, vol. 277, n° 5334, p. 1975-1978, sept. 1997, doi: 10.1126/science.277.5334.1975.

[30] V. Talanquer et D. W. Oxtoby, « Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 1, p. 223-227, juill. 1998, doi: 10.1063/1.476554.

[31] P. G. Vekilov, « Dense Liquid Precursor for the Nucleation of Ordered Solid Phases from Solution », *Crystal Growth & Design*, vol. 4, n° 4, p. 671-685, juill. 2004, doi: 10.1021/cg049977w.

[32] J. W. Greig, « Immiscibility in silicate melts », *American Journal of Science*, p. 44, janv. 1927, doi: 10.2475/ajs.s5-13.73.1.

[33] G. Borelius, « Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen », *Ann. Phys.*, vol. 412, n° 1, p. 57-74, 1934, doi: 10.1002/andp.19344120105.

[34] J. W. Cahn, « On spinodal decomposition », *Acta metallurgica*, vol. 9, n° 7, sept. 1961, doi: 10.1016/0001-6160(61)90182-1.

[35] B. E. Warren et A. G. Pincus, « Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems », *J American Ceramic Society*, vol. 23, n° 10, p. 301-304, oct. 1940, doi: 10.1111/j.1151-2916.1940.tb14194.x.

[36] E. M. Levin et S. Block, « Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: I, Analysis and Calculation of Immiscibility », *J American Ceramic Society*, vol. 40, n° 3, p. 95-106, mars 1957, doi: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12583.x.

[37] P. C. Hess, « Thermodynamic Mixing Properties And The Structure of Silicate Melts », *Rev. Mineral*, vol. 32, p. 145-189, 1995.

[38] P. Hudon et D. R. Baker, « The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 303, n° 3, p. 299-345, juin 2002, doi: 10.1016/S0022-3093(02)01043-8.

[39] J. W. Gibbs Bumstead, Henry Andrews, R. G. Van Name, et W. R. Longley, *The collected works of J. Willard Gibbs ...* New York: Longmans, Green and Co., 1928.

[40] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, et M. Allix, « Long-lasting luminescent $ZnGa_2O_4$:Cr^{3+} transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 46, p. 10002-10010, 2014, doi: 10.1039/C4TC02081B.

[41] S. C. Hendy, « Light Scattering in Transparent Glass Ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 7, p. 1171-1173, août 2002, doi: 10.1063/1.1499989.

[42] R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, John Wiley&Sons, Ltd. 2010. [En ligne]. Disponible sur: DOI: 10.1002/9780470974773

[43] A. Zakery et S. R. Elliott, « Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 330, n° 1-3, p. 1-12, nov. 2003, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064.

[44] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Ann. Phys.*, vol. 330, n° 3, p. 377-445, 1908, doi: 10.1002/andp.19083300302.

[45] J. W. Strutt, « On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky », *Phil. Mag.*, n° 47, p. 375-394, 1899, doi: 10.1080/14786449908621276.

[46] G. H. Beall et L. R. Pinckney, « Nanophase Glass-Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 1, p. 5-16, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x.

[47] A. Ikesue, Y. L. Aung, et V. Lupei, *Ceramic Lasers*, 1re éd. Cambridge University Press, 2013. doi: 10.1017/CBO9780511978043.

[48] R. Apetz et M. P. B. Bruggen, « Transparent Alumina: A Light-Scattering Model », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 3, p. 480-486, mars 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x.

[49] S. F. Wang *et al.*, « Transparent ceramics: Processing, materials and applications », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, n° 1-2, p. 20-54, mai 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

[50] K. Al Saghir *et al.*, « Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 2, p. 508-514, janv. 2015, doi: 10.1021/cm5037106.

[51] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, et M. A. Newhouse, « Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n° 11, p. 6367-6374, déc. 1995, doi: 10.1063/1.360518.

[52] M. Mattarelli, G. Gasperi, M. Montagna, et P. Verrocchio, « Transparency and long-ranged fluctuations: The case of glass ceramics », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 9, p. 094204, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.094204.

[53] A. Sakamoto et S. Yamamoto, « Glass-Ceramics: Engineering Principles and Applications: Glass-Ceramics: Engineering and Applications », *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 1, n° 3, p. 237-247, sept. 2010, doi: 10.1111/j.2041-1294.2010.00027.x.

[54] T. Suzuki, G. S. Murugan, et Y. Ohishi, « Optical properties of transparent Li_2O–Ga_2O_3–SiO_2 glass-ceramics embedding Ni-doped nanocrystals », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 13, p. 131903, mars 2005, doi: 10.1063/1.1891272.

[55] J. Deubener *et al.*, « Updated definition of glass-ceramics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 501, p. 3-10, déc. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.

[56] P. F. James, « Glass ceramics: new compositions and uses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 181, n° 1-2, p. 1-15, févr. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(94)00515-X.

[57] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science*. New York: Academic Press, 1990.

[58] T. Ban, Y. Ohya, et Y. Takahashi, « Low-Temperature Crystallization of Forsterite and Orthoenstatite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 1, p. 22-26, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01718.x.

[59] D. T. Weaver, D. C. Van Aken, et J. D. Smith, « The role of bulk nucleation in the formation of crystalline cordierite coatings produced by air plasma spraying », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 339, n° 1-2, p. 96-102, janv. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00119-3.

[60] O. R. K. Montedo, F. J. Floriano, J. de Oliveira Filho, E. Angoletto, et A. M. Bernardin, « Sintering behavior of LZSA glass-ceramics », *Mat. Res.*, vol. 12, n° 2, p. 197-200, juin 2009, doi: 10.1590/S1516-14392009000200014.

[61] V. M. Fokin, G. P. Souza, E. D. Zanotto, J. Lumeau, L. Glebova, et L. B. Glebov, « Sodium Fluoride Solubility and Crystallization in Photo-Thermo-Refractive Glass », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 3, p. 716-721, mars 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03478.x.

[62] J. Lumeau, A. Sinitskii, L. Glebova, et L. B. Glebov, « Spontaneous and photo-induced crystallisation of photo-thermo-refractive glass », *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 48, n° 4, p. 5, 2007.

[63] J. Kim, « Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers », *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*, vol. 3, n° 3, p. 478, juill. 2004, doi: 10.1117/1.1759330.

[64] R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, et T. Komatsu, « Writing of two-dimensional crystal curved lines at the surface of Sm2O3–Bi2O3–B2O3 glass by samarium atom heat processing », *Solid State Communications*, vol. 136, n° 5, p. 273-277, nov. 2005, doi: 10.1016/j.ssc.2005.08.004.

[65] G. Rothwell, « The Crystalline Phase in Fluoride Opal Glasses », *J American Ceramic Society*, vol. 39, n° 12, p. 407-414, déc. 1956, doi: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15614.x.

[66] L. Martel, D. Massiot, et M. Deschamps, « Phase separation in sodium silicates observed by solid-state MAS-NMR », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 390, p. 37-44, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.015.

[67] S. Liu, G. Li, Y. Yue, L. Hu, et W. He, « Effect of network modifiers on the opalescence and crystallization behaviour of opal glasses », *Glass Technology*, vol. 52, n° 3, p. 7, 2011.

[68] W. A. Weyl, « Phosphates in ceramic ware: I, in opal glasses », *J American Ceramic Society*, vol. 24, n° 7, p. 221-225, juill. 1941, doi: 10.1111/j.1151-2916.1941.tb14849.x.

[69] C. M. Primus, C. C. Y. Chu, J. E. Shelby, E. Buldrini, et C. E. Heckle, « Opalescence of dental porcelain enamels », *Quintessence Int*, vol. 33, n° 6, p. 439-449, juin 2002.

[70] « SABINO POISSONS OPALESCENT GLASS VASE », *LOT-ART*. https://www.lot-art.com/auction-lots/SABINO-POISSONS-OPALESCENT-GLASS-VASE/493-sabino_poisson-22.4.21-jeffreyevans (consulté le 2 novembre 2022).

[71] Y. A. G. Ledemi, « Verres et vitrocéramiques à base de chalco – halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible. », Université de Rennes, 2008.

[72] W. Pannhorst, *Low Thermal Expension Glass Ceramics 2nd edition- Chap. 4. Zerodur® - A Low Thermal Expansion Glass Ceramic for Optical Precision Applications*, Hans Bach Dieter Krause. Springer, 2005.

[73] M. Mortier et F. Auzel, « Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 256-257, p. 361-365, oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00475-5.

[74] V. Lavín *et al.*, « Stimulated and upconverted emissions of Nd^{3+} in a transparent oxyfluoride glass-ceramic », *Optical Materials*, vol. 25, n° 2, p. 201-208, mars 2004, doi: 10.1016/S0925-3467(03)00270-2.

[75] A. Nordmann et Y.-B. Cheng, « Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 glass derived from spodumene mineral », p. 7.

[76] M. Hubert *et al.*, « An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range », *Opt. Express*, vol. 19, n° 23, p. 23513, nov. 2011, doi: 10.1364/OE.19.023513.

[77] R. Boulesteix et A. Maitre, « Céramiques transparentes - Caractéristiques générales et procédés de fabrication », *Optique Photonique*, juill. 2018, doi: 10.51257/a-v1-e6418.

[78] J. Lu *et al.*, « Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 71, n° 4, p. 469-473, oct. 2000, doi: 10.1007/s003400000394.

[79] C. Greskovich et J. P. Chernoch, « Polycrystalline ceramic lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 10, p. 4599-4606, oct. 1973, doi: 10.1063/1.1662008.

[80] R. H. Bartram, A. Lempicki, L. A. Kappers, et D. S. Hamilton, « Hole traps in Lu_2O_3:Eu ceramic scintillators. II. Radioluminescence and thermoluminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 106, n° 2, p. 169-176, mars 2004, doi: 10.1016/j.jlumin.2003.09.008.

[81] T. Yanagida *et al.*, « Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to (YGd)3Al5O12(Ce) for gamma-ray detectors », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 579, n° 1, p. 23-26, août 2007, doi: 10.1016/j.nima.2007.04.173.

[82] G. C. Wei, « Transparent ceramics for lighting », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, p. 237-244, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.018.

[83] L. M. Goldman, R. Twedt, S. Balasubramanian, et S. Sastri, « ALON optical ceramic transparencies for window, dome, and transparent armor applications », présenté à SPIE Defense, Security, and Sensing, Orlando, Florida, United States, mai 2011, p. 801608. doi: 10.1117/12.886122.

[84] R. A. Beyer et H. Kerwien, « Evaluation of ALON for Cannon Window Application », p. 27.

[85] I. Milisavljevic, M. J. Pitcher, J. Li, S. Chenu, M. Allix, et Y. Wu, « Crystallization of glass materials into transparent optical ceramics », *International Materials Reviews*, p. 1-29, août 2022, doi: 10.1080/09506608.2022.2107372.

[86] L. Esposito, A. Piancastelli, Y. Bykov, S. Egorov, et A. Eremeev, « Microwave sintering of Yb:YAG transparent laser ceramics », *Optical Materials*, vol. 35, n° 4, p. 761-765, févr. 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2012.07.014.

[87] M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin, et B. Raveau, « Microwave Sintering of Spinel-Type Oxides », *J American Ceramic Society*, vol. 73, n° 8, p. 2515-2518, août 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb07623.x.

[88] J. Luo, Z. Zhong, et J. Xu, « Yttrium oxide transparent ceramics by low-temperature microwave sintering », *Materials Research Bulletin*, vol. 47, n° 12, p. 4283-4285, déc. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.09.017.

[89] A. J. Stevenson, E. R. Kupp, et G. L. Messing, « Low temperature, transient liquid phase sintering of B_2O_3 -SiO_2-doped Nd:YAG transparent ceramics », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 9, p. 1151-1158, mai 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.45.

[90] Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, et Z. Huang, « Sintering of Transparent Yttria Ceramics in Oxygen Atmosphere: Rapid Communications of the American Ceramic Society », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 10, p. 2964-2967, oct. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03940.x.

[91] R. Boulesteix, A. Maître, L. Chrétien, Y. Rabinovitch, et C. Sallé, « Microstructural Evolution During Vacuum Sintering of Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics: Toward the Origin of Residual Porosity Affecting the Transparency », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 6, p. 1724-1731, juin 2013, doi: 10.1111/jace.12315.

[92] L. Jin, G. Zhou, S. Shimai, J. Zhang, et S. Wang, « ZrO_2-doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 10, p. 2139-2143, août 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.004.

[93] C.-J. Ting et H.-Y. Lu, « Hot pressing of magnesium aluminate spinel-II. Microstructure developement », *Acta mater.*, vol. 47, n° 3, p. 831-840, 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00401-7.

[94] L. Mei, G. He, L.-L. Wang, G.-H. Liu, et J.-T. Li, « Fabrication of transparent $LaAlO_3$/t-ZrO_2 nanoceramics through controlled amorphous crystallization », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 9, p. 1603-1609, août 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.004.

[95] Y. Li et Y. Wu, « Transparent and Luminescent ZnS Ceramics Consolidated by Vacuum Hot Pressing Method », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 10, p. 2972-2975, oct. 2015, doi: 10.1111/jace.13781.

[96] G. Yi, B. Mei, W. Li, J. Song, Z. Zhou, et L. Su, « Microstructural and optical properties of Pr^{3+}:$(Ca_{0.97}Gd_{0.03})F_{2.03}$ transparent ceramics sintered by vacuum hot-pressing method », *Journal of Luminescence*, vol. 214, p. 116575, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116575.

[97] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, et A. Brenier, « Influence of hot isostatic pressing on sintering trajectory and optical properties of transparent Nd:YAG ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 8, p. 2035-2042, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.021.

[98] W. Zhang *et al.*, « Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics », *Optical Materials*, vol. 34, n° 4, p. 685-690, févr. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.10.001.

[99] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. P. B. Bruggen, et R. Apetz, « Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 1, p. 12-18, janv. 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03270.x.

[100] Z. M. Seeley, J. D. Kuntz, N. J. Cherepy, et S. A. Payne, « Transparent Lu_2O_3:Eu ceramics by sinter and HIP optimization », *Optical Materials*, vol. 33, n° 11, p. 1721-1726, sept. 2011, doi: 10.1016/j.optmat.2011.05.031.

[101] C. Mével *et al.*, « First $ZnGa_2O_4$ transparent ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n° 9, p. 4934-4941, août 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.038.

[102] L. An, A. Ito, et T. Goto, « Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 9, p. 1597-1602, août 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.014.

[103] R. Chaim, Z. Shen, et M. Nygren, « Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 9, p. 2527-2531, sept. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0334.

[104] S. Alahraché *et al.*, « Perfectly Transparent $Sr_3Al_2O_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 20, p. 4017-4024, oct. 2013, doi: 10.1021/cm401953d.

[105] X. Ma *et al.*, « Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 1175, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03467-7.

[106] A. Bertrand *et al.*, « Scalable and Formable Tellurite-Based Transparent Ceramics for Near Infrared Applications », *Advanced Optical Materials*, vol. 4, n° 10, p. 1482-1486, oct. 2016, doi: 10.1002/adom.201600230.

Chapitre II :
Approches expérimentales et théoriques

Chapitre II : Approches expérimentales et théoriques

II. Les outils essentiels à la l'élaboration et la caractérisation des verres, des vitrocéramiques et des céramiques transparentes

Dans cette partie sont décrits les moyens expérimentaux employés afin de synthétiser des verres et des nouvelles vitrocéramiques et céramiques transparentes réalisées dans le cadre de mes travaux de thèse. Le but étant par la suite de caractériser leur structure et leur propriété en ayant une approche multi-échelle.

II.1. Élaboration d'un verre

II.1.1. Four de trempe (T≤1750°C)

La méthode la plus conventionnelle pour élaborer un verre est d'utiliser un four de trempe classique permettant de faire fondre, un mélange vitrifiable préalablement déposé dans un creuset adapté, puis de le tremper à l'air ou bien à l'eau. Afin de réaliser cette fusion, le mélange vitrifiable doit être soigneusement préparé. Les poudres d'oxydes (ou carbonate…) précurseurs utilisés sont séchés puis pesés à la stœchiométrie désirée, puis mélangés intimement dans un mortier en agate avec un peu d'éthanol afin d'homogénéiser au maximum le mélange de poudre. Le mélange est alors placé dans un creuset, généralement en platine rhodié (10%), puis décarbonaté ci-besoin avant d'être porté au point de fusion dans un four de trempe. La température est alors maintenue le temps nécessaire à ce que le mélange vitrifiable soit complément fondu et homogène.

Pour finir, le creuset est retiré du four pour être trempé à l'air ou bien dans de l'eau pour augmenter la vitesse de refroidissement en fonction de la vitrifiabilité. Plus la trempe est rapide plus les chances de vitrifier le mélange sont grandes, mais augmente aussi le risque d'introduire des contraintes lors de la solidification pouvant conduire à des fissurations, voire un éclatement de la pièce. Généralement, un recuit de l'échantillon en dessous de T_g (T_g-20°C) permet de relaxer les contraintes macroscopiques et d'obtenir de grosses pièces usinable.

Les fours utilisés au laboratoire pour réaliser la plupart des fusions de verre permettent d'atteindre des températures maximales de 1750°C. Pour aller plus haut en température d'autres techniques de synthèse existent comme la lévitation aérodynamique développée au laboratoire et décrite brièvement dans la partie suivante.

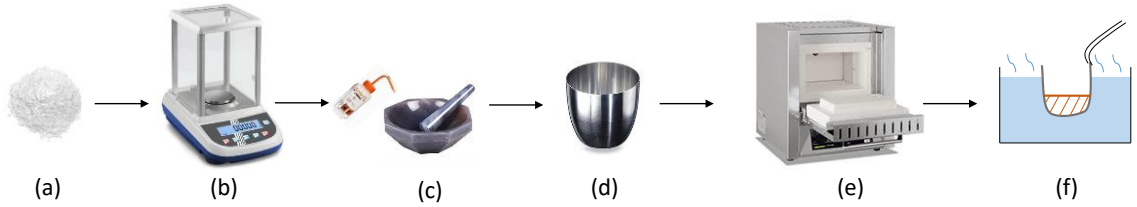


Figure II-1. Schéma des étapes de synthèse classique d'un verre au laboratoire, (a) les précurseurs sous forme de poudres sont (b) pesés à l'aide d'une balance de haute précision, puis (c) mélangés avec de l'éthanol dans un mortier en agate, et ensuite déposés (d) dans un creuset en platine rhodié pour être (e) décarbonatés si nécessaire puis fondus dans un four haute température, et finalement (f) trempés à l'air ou à l'eau.

II.1.2. Lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage laser CO_2

Elaborer un verre dans un four dit classique n'est pas toujours possible si les précurseurs possèdent de très hautes températures de fusion (>1750°C). Un système innovant a alors été mis en place au CEMHTI : la lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage laser CO_2 (ADL) voir le dispositif en Figure II-2. Cette méthode de synthèse consiste à placer dans une buse un morceau d'échantillon de précurseurs préalablement pressé sous forme de pastille. L'échantillon est alors ensuite mis en lévitation par un flux de gaz de nature variable (Ar, O_2, He, …), puis chauffé à l'aide de deux lasers CO_2 placés en haut et en bas de la buse assurant un chauffage homogène. L'échantillon fondu forme alors une bille de liquide en fusion qui n'est pas en contact avec la buse et donc limite les contaminations et phénomènes de cristallisation de contact. Les deux lasers CO_2 sont ensuite éteints afin d'effectuer la trempe de la bille. Cette méthode a donc pour avantage d'atteindre des températures de fusion très hautes (jusqu'à 3000°C environ) et des vitesses de trempe supérieures à la méthode de synthèse classique en four.

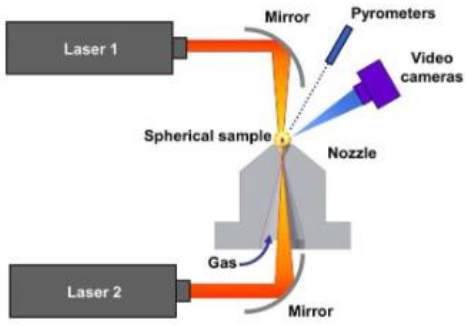


Figure II-2. Schéma du système de lévitation aérodynamique couplée à un double chauffage par laser CO_2. Le contrôle de la température est faite à l'aide d'un pyromètre et l'échantillon est observé in situ via une caméra

Cette méthode de synthèse a été testée au cours de ma thèse dans le cadre de l'élaboration de verres à séparation de phase du système SiO_2-Ga_2O_3-Nb_2O_5-Na_2O difficilement vitrifiable, mais n'a pas fonctionné. En effet les billes obtenues avec cette technique sont devenues noires au lieu

de transparentes sans doute dû au changement de composition intervenant lors de l'évaporation des précurseurs les plus volatiles (Na_2O ou Ga_2O_3).

II.2. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet à partir d'un échantillon vitreux de déterminer les différentes températures caractéristiques telles que : la transition vitreuse, les températures de cristallisation, la température de fusion ou bien éventuellement des changements de phase.

Le principe de la DSC consiste à faire varier linéairement la température de l'échantillon d'étude et un échantillon de référence. La différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillons au cours des différentes transformations qu'il va subir est mesurée, et se traduit par des pics endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (libération de chaleur). Les deux creusets en platine rhodiés, contenant dans l'un la référence (vide) et dans l'autre l'échantillon de verre à analyser, sont placés dans un capteur flux-métrique en alumine. L'appareil utilisé au cours de mes travaux est un Setram MULTI HC 1600, pouvant atteinte une température de 1600°C. Les rampes de chauffage et de refroidissement typiquement utilisées sont de 10°C/min. L'échantillon est placé sous atmosphère inerte (argon). Les échantillons peuvent aussi bien être introduits sous forme de poudre ou bien massif. La masse des échantillons doit être de l'ordre de quelques centaines de milligrammes afin d'avoir une bonne signature thermique.

La Figure II-3 représente un thermogramme typiquement obtenu lors d'une mesure effectuée sur un verre. La cristallisation et la fusion se traduisent respectivement par un pic exothermique et endothermique. La température de transition vitreuse T_g se traduit par une discontinuité marquée de la ligne de base.

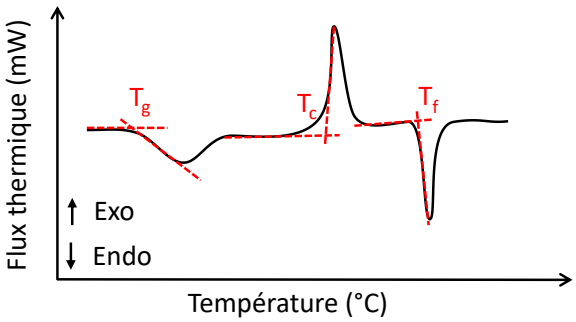


Figure II-3. Schéma représentant une courbe DSC classique qui peut être obtenue sur un verre

La DSC est aussi utile pour différencier une cristallisation de surface d'une cristallisation en volume. Pour cela, il suffit de réaliser deux thermogrammes, l'un avec un échantillon sous forme de poudre et l'autre en massif. Ainsi, s'il y a une différence de température de cristallisation entre les deux échantillons alors la cristallisation est principalement surfacique. Si aucun changement

n'est observé sur les thermogrammes alors la cristallisation est volumique (voir l'exemple donné en Figure II-4). Les mesures de DSC ont été réalisées au laboratoire avec l'aide de Sandra Ory.

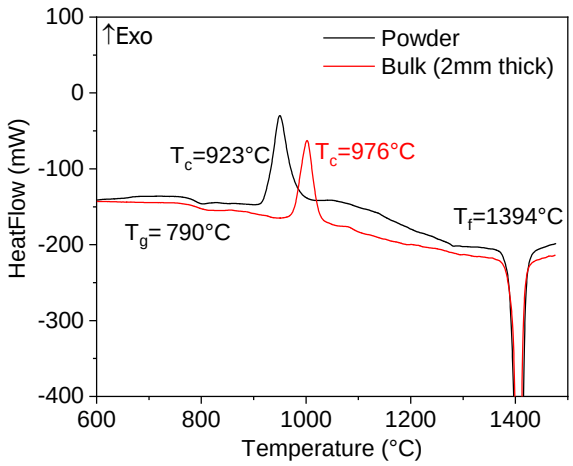


Figure II-4. Comparaison des mesures de DSC faites sur un échantillon massif d'épaisseur de 2mm et sur un échantillon réduit en poudre de composition $SrGa_2Si_2O_8$.

II.3. La Diffraction des Rayons X (DRX)

II.3.1. La diffraction des rayon X sur poudre : détermination des phases cristallines

Lors de l'élaboration de vitrocéramiques et de céramique transparentes il est indispensable d'identifier les phases cristallines résultant d'un traitement thermique. Pour cela la diffraction des rayons X est la technique de choix. Elle permet la détermination structurale de nouvelles phases cristallines et peut également être utilisée pour vérifier le caractère amorphe d'un verre après son élaboration (absence de constituants infondus et de cristallisation). Les mesures de DRX sur poudre ont été effectuées par un diffractomètre D8 Advance (Bruker, géométrie Bragg-Brentano) équipé d'un détecteur LynxEye XE d'ouverture de fenêtre variable et d'une anti cathode en cuivre. Le faisceau incident est composé des deux raies du cuivre : $K\alpha_1$ (λ_1=1.5406 Å) et $K\alpha_2$ (λ_2=1.5444 Å), et correspond donc à une valeur moyenne de λ=1.5425 Å.

II.3.2. Mesure en température *in situ* sur poudre

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en fonction de la température permet d'identifier *in situ* la plage de température de cristallisation d'un verre ainsi que la nature des phases cristallines formées. L'évolution du diffractogramme en fonction de la température permet aussi le suivi des transitions de phases polymorphiques. On notera que de légères différences entre les températures de cristallisation (ou de transition de phases) mesurées par DSC et par diffraction des RX peuvent être observées dû à l'utilisation de vitesses de chauffe et de durées de paliers d'enregistrement différents pour les deux méthodes.

Au cours de ces travaux, les expériences de DRX *in situ* en fonction de la température ont été réalisées sur un diffractomètre D8 Advance Serie II de géométrie Bragg-Brentano (mode θ-θ) et équipé d'une chambre anti-cathode en cuivre. Les traitements thermiques *in situ* ont été réalisés à l'aide d'un four pouvant monter jusqu'à 1200°C (HTK 1200N – Anton Paar) ou jusqu'à 1600°C (HTK 1600N Anton Paar furnace and a Vantec detector). Les échantillons à analyser sont tous d'abord broyés finement à l'aide d'un mortier en agate, puis déposés dans un creuset en alumine dont le fond est protégé par une feuille de platine rhodié, évitant ainsi toutes réactions possibles entre l'échantillon et le creuset au cours de la montée en température.

II.3.3. La préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape à ne pas négliger car elle peut avoir une très grande influence sur la qualité du diffractogramme des RX obtenu et sur son affinement (orientation préférentielle, élargissement des pics, intensité plus faibles…). L'échantillon à mesurer doit être broyé le plus finement possible à l'aide d'un mortier en agate propre pour éviter toute contamination. Afin de ne pas induire d'orientations préférentielles des cristallites dans le porte-échantillon, il convient de ne pas compacter la poudre mais de la « casser » à l'aide d'une lame de rasoir et de lisser la surface très légèrement avec une lame de verre dépolie. La poudre doit être ajoutée en petite quantité jusqu'à remplir la cavité du porte-échantillon sans débordement. Lorsque la quantité d'échantillon est trop faible pour utiliser un porte-échantillon avec une cavité, il est possible d'utiliser des porte-échantillons plans en SiC où l'on dépose une petite quantité de poudre avec de l'éthanol afin de créer une fine couche de poudre à la surface.

II.3.4. Quantification de phase et détermination structurale : la méthode de Le Bail et Rietveld

A partir d'un diffractogramme des RX sur poudre, il est possible d'identifier les phases cristallines présentes qui sont déjà répertoriées dans les bases de données ICSD/PDF4 à l'aide du logicel Bruker EVA.

Dans le cas où la structure de la phase cristalline obtenue n'est pas connue dans la base de donnée, il est nécessaire de la caractériser (paramètres de maille, groupe d'espace…). La détermination structurale débute alors par l'établissement d'une maille à partir du diffractogramme enregistré. La suite FullProf [1] permet de tester les différents systèmes cristallins afin de proposer une maille compatible avec les différents pics observés. Ainsi, quand une phase cristalline est très proche d'une phase déjà répertoriée (phase iso-structurale), l'identification devient plus facile, et la phase dans la base de donnée ICSD devient alors celle de

référence lors de l'utilisation de méthodes d'affinement. La deuxième étape consiste à affiner le modèle structural.

L'affinement par la méthode de « Le Bail » [2] permet d'affiner les paramètres de maille de la phase cristalline en utilisant l'intensité et le profil des pics de diffraction. Il est aussi possible avec cette méthode de déterminer la taille des cristallites dans une vitrocéramique par exemple. Lors de l'affinement, les contributions instrumentales sur le diffractomètre utilisé sont prises en comptes. Les affinements par la méthode « Le Bail » sont réalisés à l'aide du logiciel Jana2006 [3].

L'affinement structural par la méthode de Rietveld [4] permet d'affiner les paramètres microstructuraux, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique (agitation thermique) pour chaque atome dans la maille. Lorsqu'un échantillon contient plusieurs phases cristallines, cette méthode permet aussi une quantification précise des phases présentes.

Un ensemble de trois facteurs de confiance permet de caractériser l'accord entre le diffractogramme expérimental et celui simulé [5] :

- Le résidu du profil Rp : $Rp = \frac{\Sigma_i |I_{obs\,i} - I_{calc\,i}|}{\Sigma_i W_i \, {I_{obs\,i}}^2} \times 100$ (II-1)

- Le résidu pondéré du profil wRp : $wRp = \sqrt{\frac{\Sigma_i W_i (I_{obs\,i} - I_{calc\,i})^2}{\Sigma_i W_i \, {I_{obs\,i}}^2}} \times 100$ (II-2)

- Le Goodness Of Fit (GOF) : $\chi^2 = \left(\frac{xRp}{R_{exp}}\right)^2$ (II-3)

avec $I_{obs\,i}$ et $I_{calc\,i}$ respectivement l'intensité observée et calculée, W_i le poids associé à l'intensité observée et R_{exp} le résidu attendu de l'expérience.

Cependant, bien que ces indices soient de bons indicateurs, une analyse minutieuse des paramètres obtenus est toujours nécessaire afin de s'assurer que le modèle soit réaliste et ne donne pas des valeurs aberrantes en terme de distances interatomiques, coordinances, etc.

Grâce à la méthode Rietveld il est aussi possible de quantifier la quantité de phase résiduelle amorphe dans une vitrocéramique. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter dans l'échantillon mesuré une poudre étalon. Cet étalon doit être un composé dont l'indice d'absorption des rayons X est similaire à l'échantillon et avec des pics de diffraction qui ne recouvrent pas ceux de l'échantillon. Une fois mélangé avec l'échantillon de masse connue, le diffractogramme alors obtenu est affiné par la méthode de Rietveld et va permettre de remonter indirectement à la quantité de phase amorphe résiduelle grâce aux calculs suivants [6]:

$$W_{i,c} = W_i \frac{W_{s,w}}{W_s}\left(\frac{1}{1 - W_{s,w}}\right) ;\ W_a = 1 - \sum_i W_{i,c} \qquad \text{(II-4)}$$

Où $W_{i,c}$ est la fraction massique (%) réelle de la phase cristalline i (recalculé), W_i et W_s la fraction massique (%) affinée de la phase cristalline i et de l'étalon interne s, $W_{s,w}$ la masse réelle d'étalon interne ajouté à l'échantillon (%), et W_a la fraction massique (%) de phase amorphe résiduelle dans l'échantillon.

II.4. La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est un outil adapté à l'observation de la structure des matériaux de l'échelle du micron (µm) jusqu'à l'échelle atomique (Å). L'imagerie couplée aux techniques de diffractions électroniques et d'analyses chimiques (EDS, EELS), permettent d'avoir une approche plus locale de la structure par rapport à la diffraction des rayons X qui nous donne une structure moyenne avec grande précision.

II.4.1. Les différents modes d'imagerie

Deux types d'imagerie ont été utilisées en mode TEM: l'imagerie en champ clair et l'imagerie en champ sombre (Figure II-5). L'imagerie en champ clair est obtenue en sélectionnant uniquement le faisceau d'électrons transmis. Les électrons qui ont traversé la matière sans subir d'interactions élastiques, à l'aide d'un diaphragme objectif. Grâce à ce type d'imagerie il est possible d'observer la microstructure avec un contraste de phases lié aux conditions de diffraction. Les zones sombres seront des zones qui réunissent les conditions de Bragg et les zones claires seront des zones de l'échantillon qui ne sont pas en conditions de diffraction.

L'imagerie en champ sombre consiste à sélectionner un ou plusieurs faisceaux diffractés à l'aide d'un diaphragme objectif. Dans ce cas, seules les zones de l'échantillon ayant été à l'origine du ou des faisceaux sélectionnés apparaitront claires. On peut donc grâce à cette méthode se focaliser uniquement sur l'analyse d'un seul type de phase dans le cas d'un matériau poly-phasique ou bien de mettre en évidence les cristaux dans une vitrocéramique.

En complément, la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) nous a permis d'obtenir des informations sur l'état cristallin de l'échantillon, des phases présentes ou bien d'orienter l'échantillon selon un axe particulier (axe de zone).

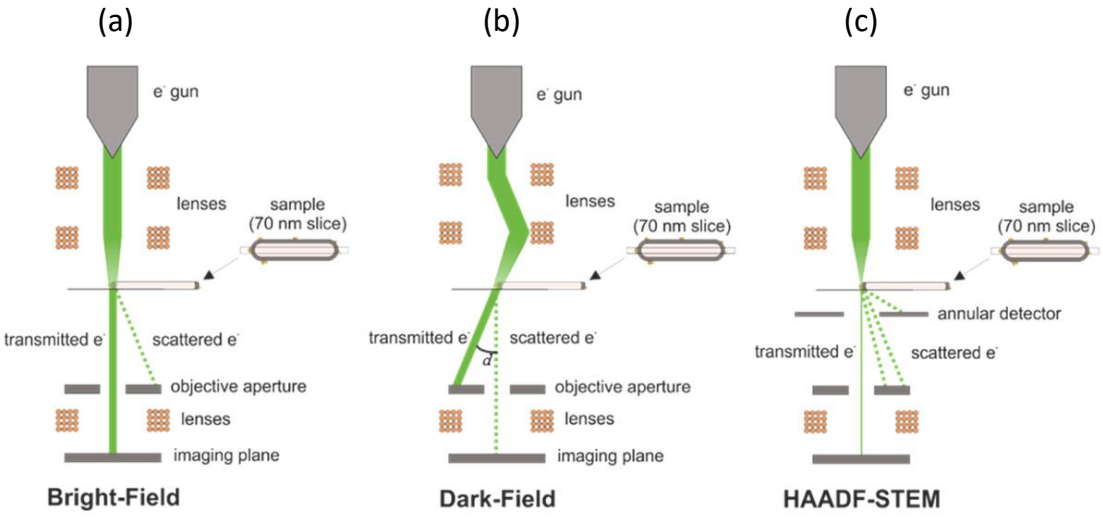


Figure II-5. Schéma des différents modes utilisés pour la Microscopie Electronique en Transmission (a) imagerie en champ clair, (b) imagerie en champ sombre (c) imagerie haute résolution STEM-HAADF [7].

Un second mode d'imagerie a été utilisé, l'imagerie haute résolution STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field), dont le contraste est proportionnel à la composition chimique via Z le numéro atomique moyen ($I \approx Z^n$), la densité et l'épaisseur de l'échantillon. Ce mode d'imagerie consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une sonde électronique très petite (0.1 nm) en collectant uniquement les électrons diffusant entre les angle de collecte de 68 à 174.6 mrad. En complément, la spectroscopie EDS (Energy-Despersive X-ray Spectroscopy) nous a permis d'obtenir des informations sur la composition chimique des différentes phases amorphes ou cristallines présentes.

Ces observations MET ont été réalisées avec l'aide de Cécile Genevois. Deux différents MET ont été utilisé à 200kV (céramiques) ou 80kV (verres et vitrocéramiques) suivant les échantillons observés :

- MET Philips CM20 LaB_6
- MET ARM200 CF JEOL équipé d'un canon FEG et de deux correcteurs d'aberrations et de sphéricité (image et sonde)

II.4.2. La préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission est très importante car il est nécessaire que le faisceau incident puisse passer au travers de l'échantillons et donc que les épaisseurs soient de l'ordre de quelque dizaine de nm. Les échantillons peuvent aussi bien être analysés sous forme de poudre ou bien de massif.

Echantillon sur poudre. Les échantillons doivent être broyés finement à l'aide d'un mortier en agate. Une petite quantité de poudre est ensuite mélangée à de l'éthanol. Une goutte de ce mélange est alors déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué, puis séché. Cette méthode de préparation a pour avantage d'être très simple et rapide. Cependant, l'épaisseur et la planéité n'étant pas toujours idéale, il est parfois plus difficile d'obtenir de beaux clichés dans les zones les plus épaisses.

Echantillons massifs. Des lames minces d'échantillon peuvent aussi être préparé. Pour cela un échantillon d'une dimension de 2x2.5mm est découpé à la scie à fil puis polis mécaniquement avec l'aide d'un tripode et de disques de diamant incrustés jusqu'à attendre une épaisseur de 40-50µm d'épaisseur. Les lames minces sont finalement obtenues par un bombardement ionique à l'argon (PIPS GATAN). Cette méthode de préparation a pour avantage d'élaborer des échantillons très minces et plans, facilitant la prise d'image avec une très haute résolution spatiale sur une zone plus large et étendue. Cependant, cette technique de préparation peut être longue et requière un savoir-faire, d'où la nécessité d'être formé au préalable.

II.5. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Depuis, sa découverte en 1946 par F. Bloch [8] et E.M Purcell [9], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a connu d'incroyables développements technologiques et est devenue une technique de référence dans de nombreux domaines. Elle est aussi bien utilisée dans le domaine de la chimie organique (identification et quantification de molécules) ou en biologie structurale (structure 3D de protéines), que dans le domaine de l'imagerie médicale (Imagerie par Résonance Magnétique), mais aussi, point d'intérêt dans mes travaux, pour la science des matériaux avec la RMN du solide.

II.5.1. Principe générale de la RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire est une méthode spectroscopique quantitative et non-destructive qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local des atomes dans la matière via l'interaction entre un champ magnétique extérieur et les moments magnétiques nucléaires. En effet, les noyaux sont constitués de neutrons et protons qui possèdent un moment cinétique intrinsèque de spin. Pour les noyaux qui possèdent des nombres de proton et de neutron pairs, alors le nombre quantique de spin nucléaire résultant vaut zéro et il n'y a pas de moment magnétique nucléaire (comme pour ^{12}C, ^{16}O). En revanche, dans tous les autres cas les noyaux possèdent un moment cinétique de spin non-nul, ce qui conduit à l'existence d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ nucléaire, colinéaire au moment cinétique de spin $\vec{I}$ tel que :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \qquad \text{(II-5)}$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique d'un noyau donné et ħ la constante de Planck divisée par 2π. On notera que la plupart des éléments présent dans le tableau périodique possèdent au moins un isotope ave un spin I≠0 et sont actifs en RMN.

Le moment cinétique de spin $\vec{I}$ se décompose en trois termes, I_X, I_Y, I_Z et est quantifié suivant l'axe z par convention. Les propriétés quantiques du spin sont : $I^2|I,m\rangle = I(I+1)|I,m\rangle$ et $I_Z|I,m\rangle = m|I,m\rangle$, où $|I,m\rangle$ sont les vecteurs propres de I^2 et I_Z, I est le nombre quantique de spin (appartenant à $\mathbb{N}/2$) et m_I est le nombre quantique magnétique qui peut prendre (2I+1) valeurs entre +I et -I par pas de 1 (m_I=-I, -I+1, …, I-1, I). On définit ainsi l'amplitude du moment cinétique, $\sqrt{I(I+1)}$, et sa composante suivant l'axe z, m_I. En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique n'a pas d'orientation privilégiée et les différents états de spin ont la même énergie et sont dégénérés. L'application d'un champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$ va provoquer la levée de dégénérescence des états de spins en (2I+1) niveaux d'énergie équidistants (Figure II-6) : c'est l'effet Zeeman. L'interaction Zeeman entre un spin de nombre quantique I et un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ peut être décrit par un Hamiltonien H_{ZE} :

$$H_{ZE} = -\vec{\mu}.\overrightarrow{B_0} = -\gamma\hbar\,\vec{I}.\overrightarrow{B_0} \qquad \text{(II-6)}$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau de spin I. Par convention, le champ magnétique externe correspondant à l'axe de quantification est orienté suivant l'axe z dans le référentiel du laboratoire, simplifiant alors l'équation II-6 en omettant la constante ħ :

$$H_{ZE} = -\gamma B_0\, I_Z = \omega_0 I_Z \qquad \text{(II-7)}$$

où ω_0 est la fréquence de Larmor et correspond à la fréquence de précession du spin $\vec{I}$ autour de $\overrightarrow{B_0}$. L'énergie des différents états de spin est donnée par :

$$E_m = -\gamma B_0\, m = \omega_0\, m \qquad \text{(II-8)}$$

Et la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie Zeeman consécutifs vaut :

$$\Delta E_{m,m-1} = \omega_0 \qquad \text{(II-9)}$$

Pour un ensemble de N spin I, les populations P_m des différents niveaux d'énergie suivent une distribution statistique de Boltzmann :

$$P_m \propto e^{-E_m/kT} = e^{\,\gamma B_0\, m/kT} \qquad \text{(II-10)}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température en degré Kelvin.

L'aimantation macroscopique résultante d'un échantillon contenant N spins I sera donc [10]:

$$M = \frac{N\,\gamma^2\hbar^2 B_0\, I(I+1)}{3kT} \qquad \text{(II-11)}$$

Le rapport gyromagnétique nucléaire étant spécifique pour chaque isotope, la fréquence de Larmor est différente pour chaque isotope dans un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ donné. Ceci permet de pouvoir sonder un isotope de manière très sélective. L'aimantation macroscopique est, quant à elle, proportionnelle au nombre de spin contenus dans l'échantillon, au carré du rapport gyromagnétique et au champ magnétique B_0. Ceci qui confère à la RMN une sensibilité variable en fonction l'abondance isotopique des noyaux et de leurs rapports gyromagnétiques. La Table II-1 répertorie les différentes fréquences de Larmor des noyaux étudiés au cours de ces travaux de thèse, ainsi que leurs propriétés (spin, abondance naturelle, rapport gyromagnétique, moment quadripolaire). Les fréquences de Larmor sont données pour les différents champs magnétiques utilisés.

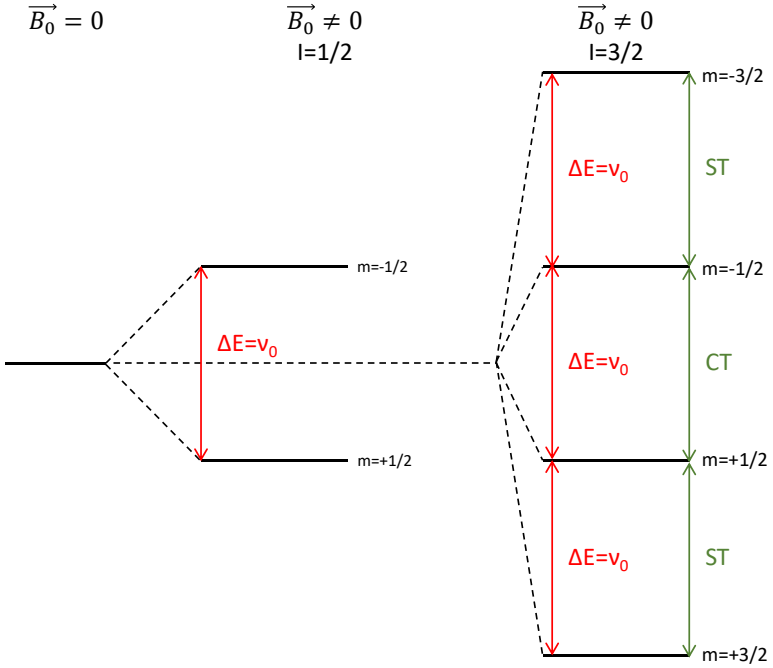


Figure II-6. Schéma de la levée de dégénérescence induit par l'effet Zeeman pour un spin ½ et 3/2. CT et ST correspondent respectivement à la transition centrale et aux transitions satellites.

Table II-1. Propriétés des noyaux actifs en RMN étudiés durant ces travaux de thèse

Noyaux	Spin	Abondance Naturelle (%)	Rapport gyromagnétique γ (107 rad.s^{-1}.T^{-1})	Moment quadripolaire Q (fm^{-2})	Fréquence de Larmor (MHz.T^{-1})		
					9.4T	17.6T	19.9T
^{23}Na	3/2	100	7.0808516	10.4	105.842	198.424	224.876
^{29}Si	1/2	4.685	-5.31903	-	79.465	149.030	168.897
^{71}Ga	3/2	39.892	8.18117	10.7	122.026	228.765	259.262
^{87}Sr	9/2	7	-1.163938	33.5	17.341	32.509	36.843
^{93}Nb	9/2	100	6.5674	-32	97.936	183.603	208.079

Le principe d'une expérience de RMN impulsionnelle consiste à appliquer, à l'aide d'une bobine autour de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) oscillant à la fréquence de Larmor du spin étudié et vérifiant ainsi la condition de résonance. Cela va avoir pour effet de déplacer l'aimantation hors de sa position d'équilibre dans le champ B_0 et de créer une aimantation transversale (i.e. perpendiculaire au champ $\overrightarrow{B_0}$). L'angle formé entre l'aimantation $\vec{M}$ et le plan (x,y) est appelé angle de nutation et il dépend de la durée de l'impulsion et de l'amplitude B_1 du champ RF appliqué. Dans une expérience à simple impulsion, la longueur de l'impulsion est optimisée afin de placer l'aimantation dans le plan (x,y) (basculement de 90°) et de maximiser l'intensité du signal qui va être enregistré. Le retour à l'équilibre de l'aimantation produit une induction magnétique qui est détectée par la bobine autour de l'échantillon (la même qui envoie le champ RF). C'est ce signal qui est mesuré en RMN via l'enregistrement du signal de la précession libre FID (Free Induction Decay). La Figure II-7 illustre schématiquement le déroulement d'une expérience à simple impulsion avec un angle de basculement de 90°.

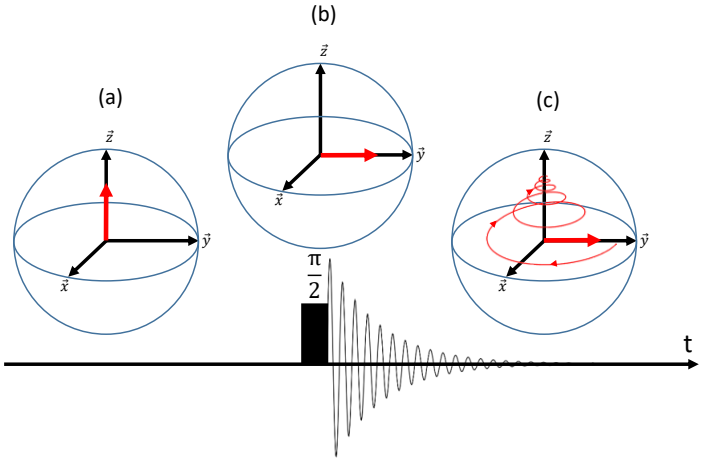


Figure II-7. Schéma d'une expérience RMN one pulse classique, (a) La magnétisation (flèche rouge) est initialement à l'équilibre et alignée avec le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ le long de l'axe $\vec{z}$, (b) lors de l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ la magnétisation est renversée dans le plan (x,y), (c) après l'excitation la magnétisation revient à l'équilibre en oscillant autour de l'axe $\vec{z}$, induisant un courant dans la bobine de détection, le signal détecté est la FID (Free Induction Decay).

Le signal FID décroit exponentiellement en fonction du temps et le retour de l'aimantation à l'état d'équilibre peut être caractérisé par deux temps de relaxation appelés T_1 et T_2.

- T_1 (temps de relaxation longitudinal) est la constante de temps décrivant le retour de l'aimantation à l'équilibre suivant l'axe z (parallèle à $\overrightarrow{B_0}$) .
- T_2 (temps de relaxation transverse) est la constante de temps du déphasage du signal dans le plan (x,y) (perpendiculaire a $\overrightarrow{B_0}$)

Pendant le processus de relaxation, l'aimantation $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$ suit une trajectoire oscillatoire amortie qui peut être décrit par les équations de Bloch :

$$M_x(t) = M_0[cos(\omega_0 t) - sin(\omega_0 t)]e^{\frac{-t}{T_2}} \quad \text{(II-12)}$$

$$M_y(t) = M_0[cos(\omega_0 t) + sin(\omega_0 t)]e^{\frac{-t}{T_2}} \quad \text{(II-13)}$$

$$M_z(t) = M_0\left[1 - e^{\frac{-t}{T_1}}\right] \quad \text{(II-14)}$$

M_0 est l'aimantation à l'équilibre. Le signal résultant de l'évolution temporelle est ensuite traité par une transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre et d'analyser les résultats dans le domaine fréquentiel.

II.5.2. Les différentes interactions en RMN

La plupart des systèmes étudiés en RMN ne sont pas constitués de noyaux nus entouré de vide mais d'atomes dans des structures chimiques à l'état de molécules ou de solides. Dans ces conditions, les champs magnétiques locaux ($\overrightarrow{B_{loc}}$) induits par l'environnement local du noyau (interactions internes) vont perturber le champ magnétique principal perçu par le noyau et induire des modifications de la fréquence de résonance. Ces modifications de la fréquence de résonance du noyau permettent d'obtenir des informations variées sur son environnement chimique local et constituent la richesse de la technique RMN. Les interactions entre spins nucléaires et les champs magnétiques locaux peuvent être décrits par des Hamiltoniens qui vont d'additionner à l'effet Zeeman :

$$H_{total} = H_{ZE} + H_i \quad \text{(II-15)}$$

où H_{ZE} est l'Hamiltonien de l'effet Zeman (dominant au haut champ) et H_i l'Hamiltonien de la somme de toutes les interaction internes.

$$H_i = H_{CS} + H_J + H_D + H_Q + \cdots \quad \text{(II-16)}$$

avec l'Hamiltonien de déplacement chimique H_{CS} (CS :Chemical shift), des couplages *J* indirects H_J, des coulages dipolaires directs H_D et de l'interaction quadripolaire H_Q. Les champs locaux étant généralement très faibles devant le champ magnétique principal $\overrightarrow{B_0}$ ($\overrightarrow{B_0} \gg \overrightarrow{B_{loc}}$), par conséquence $H_{ZE} \gg H_i$, et il est possible de négliger les termes des Hamiltoniens d'interaction qui ne commutent pas avec l'interaction Zeeman. Les interactions sont ensuite traitées dans le cadre des perturbations stationnaires au premier ordre, sauf pour l'interaction quadripolaire qui nécessite de considérer le terme de second ordre. L'Hamiltonien des interactions s'écrit alors :

$$H_i \approx H_{CS} + H_J + H_D + {H_Q}^{(1)} + {H_Q}^{(2)} \quad \text{(II-17)}$$

avec ${H_Q}^{(1)}$ et ${H_Q}^{(2)}$ les Hamiltoniens d'interaction quadripolaire au premier et au seconde ordre respectivement. Les interactions de déplacement chimique et des couplages dipolaires sont de

l'ordre de grandeur de plusieurs kHz. Les couplages quadripolaires sont variables et peuvent être très fort d'un ordre de grandeur de plusieurs MHz. Les couplages *J* sont beaucoup plus faibles (de 1 à 100 Hz) et généralement pas observés sur les spectres RMN du solide. Dans les solides, ces interactions sont anisotropes et décrites par des tenseurs de rang 2.

II.5.2.1. Le déplacement chimique

Le déplacement chimique est l'une des interactions majeures en RMN. Elle reflète la nature de l'environnement chimique autour du noyau et permet d'avoir des informations sur la nature des liaisons chimiques ainsi que sur la symétrie de l'environnement local. Le nuage électronique qui entoure le noyau créé en effet un champ magnétique local induit $\vec{B}$ qui s'oppose à celui du champ magnétique extérieur appliqué $\overrightarrow{B_0}$:

$$\vec{B} = \overrightarrow{B_0}(1 - \sigma) \tag{II-18}$$

où σ est le tenseur d'écrantage [10]. Ce tenseur est décrit une matrice de taille 3x3 qui peut s'écrire, dans les axes principaux du système (PAS), comme [11] :

$$\overrightarrow{\sigma_{PAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{II-19}$$

On définit l'écrantage isotrope comme la trace du tenseur :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \tag{II-20}$$

On définit deux paramètres pour décrire l'anisotropie du tenseur : l'extension de l'anisotropie σ_{CSA} et le paramètre d'asymétrie η_{CSA} (CSA : Chemical Shift Anisotropy) qui s'expriment dans la convention d'Heaberlen [12] par :

$$\sigma_{CSA} = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \tag{II-21}$$

$$\eta_{CSA} = \frac{\sigma_{YY} - \sigma_{XX}}{\sigma_{CSA}} \tag{II-22}$$

avec σ_{11}, σ_{22}et σ_{33} définis suivant la convention $|\sigma_{22} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{11} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{33} - \sigma_{iso}|$ [11].

Expérimentalement, on ne peut pas mesurer l'écrantage par rapport au noyau nu et on mesure une variation de la fréquence par rapport à celle un échantillon de référence connu ν_{ref}. On définit alors le déplacement chimique par :

$$\delta(ppm) = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \tag{II-23}$$

avec ν_i et ν_{ref} les fréquences de précession des noyaux dans l'échantillon observé et dans la référence respectivement. Le déplacement chimique peut s'exprimer en fonction de l'écrantage :

$$\delta_i = \sigma_{ref} - \sigma_i \tag{II-24}$$

Finalement, l'Hamiltonien de l'interaction de déplacement chimique est décrit par :

$$H_{CS} = \gamma I_Z B_0 \left[\delta_{iso} + \frac{\delta_{CSA}}{2}((3\cos^2\theta - 1) + \eta_{CSA}\sin^2\theta\cos^2\Phi)\right] \tag{II-25}$$

où les angles θ et Φ décrivent l'orientation du tenseur de déplacement chimique par rapport au champ magnétique externe.

Pour un monocristal, la position de la raie de résonance dépendra donc de l'orientation de l'échantillon par rapport à B_0. Dans le cas d'une poudre polycristalline, le spectre sera constitué de l'ensemble des pics associés à la distribution des orientations des cristallites dans la poudre. Ceci conduit l'obtention d'un spectre large, centré sur le déplacement chimique isotrope, et avec une forme caractéristique dépendant des paramètres d'anisotropie comme illustré à la Figure II-8. On peut noter que le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) et l'anisotropie de déplacement chimique (δ_{csa}) sont proportionnelles au champ magnétique externe $\overrightarrow{B_0}$.

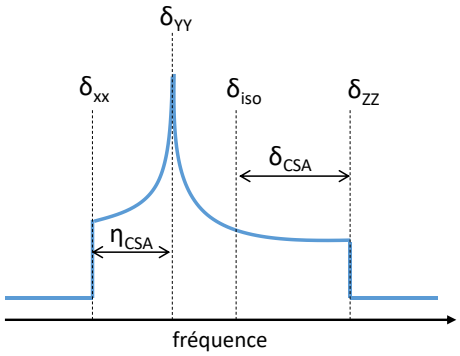


Figure II-8. Représentation du spectre RMN d'une poudre polycristalline dans le cas de l'interaction de déplacement chimique. Les paramètres de déplacement chimique sont exprimés dans la convention de Haeberlen [12].

II.5.2.2. L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire directe traduit les interactions à travers l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux (Figure II-9). Cette interaction permet d'obtenir des informations sur les distances interatomiques et les couplages dipolaires peuvent être homonucléaires (entre deux isotopes de même nature) ou hétéronucléaires (entre deux isotopes de nature différente).

L'Hamiltonien de l'interaction dipolaire hétéronucléaire entre deux noyaux i et s s'écrit [13] :

$$H_D{}^{Hétéro} = -d(3cos^2\,\theta - 1)I_{iZ}I_{sZ} \qquad \text{(II-26)}$$

Avec d est la constante de couplage dipolaire :

$$d = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_i\gamma_s}{r_{i,s}^3}\hbar \qquad \text{(II-27)}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, ħ la constante de Planck réduite, γ_i et γ_s les rapports gyromagnétiques des noyaux i et s. θ correspond à l'angle entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique B_0 et $r_{i,s}$ est la distance internucléaire.

Pour le couplage dipolaire homonucléaire entre deux noyaux i, 1 et 2, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_D{}^{Homo} = -\frac{d}{2}(3\,cos^2\,\theta - 1)\left(3I_{1z}I_{2z} - \overrightarrow{I_1}.\overrightarrow{I_2}\right) \qquad \text{(II-28)}$$

On notera que les interactions dipolaires homonucléaires et hétéronucléaires sont indépendantes du champ magnétique externe B_0 et ne contiennent pas de terme isotrope. Comme l'anisotropie de déplacement chimique, les interactions dipolaires homo et hétéronucléaires conduisent à des élargissements sur les spectres de poudres polycristallines avec une forme caractéristique qui dépend de l'amplitude des couplages, et donc de la distance internucléaire ($1/r^3$). On notera que les interactions dipolaires dépendent des rapports gyromagnétiques de deux noyaux et ne dépendent du champ magnétique B_0.

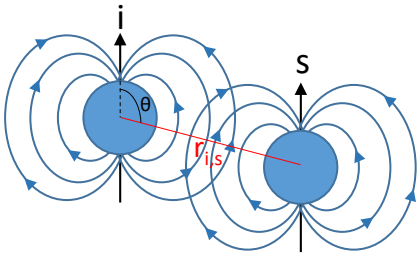


Figure II-9. Représentation schématique de l'interaction dipolaire entre deux spin i et s.

II.5.2.3. Le couplage indirect J

L'interaction indirecte *J* résulte du couplage entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons impliqués dans la liaison chimique (Figure II-10). Elle est généralement beaucoup plus faible que les interactions dipolaires et de déplacement chimique anisotrope. L'anisotropie du couplage *J* est donc négligée et on ne considère que la partie isotrope de cette interaction. Dans ce cas, l'Hamiltonien permettant de décrire le couplage *J* entre deux noyaux de nature différente i et s, s'exprime sous la forme de [14]:

$$H_{i,s}^{J} = 2\pi J_{i,s} I_{iz} I_{sz} \qquad \text{(II-29)}$$

avec $J_{i,s}$ le couplage *J* isotrope (scalaire).

Les couplages *J* sont indépendants du champ magnétique B_0 et dépendent des rapports gyromagnétiques des deux noyaux couplés, comme pour le couplage dipolaire. Dans le cas de molécules en solution, ces couplages sont à l'origine de l'éclatement des raies de résonance sous forme de multiplets.

Dans le cas de poudres polycristallines, la signature des couplages *J* isotropes n'est généralement pas observable sur les spectres, car ils sont masqués par les élargissements liés aux interactions plus fortes. En revanche ils peuvent être mis en évidence et utilisés dans des expériences spécifiques qui seront détaillées dans la partie II.5.4. En particulier, ces couplages *J*

permettent de sonder les connectivités interatomiques au travers des liaisons chimiques, et non à travers l'espace comme les couplages dipolaires.

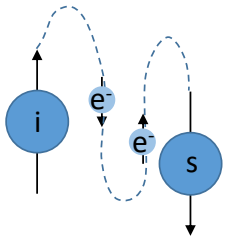


Figure II-10. Représentation schématique de l'interaction de couplage indirect *J* entre deux spin i et s.

II.5.2.4. L'interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire est présente uniquement pour les noyaux ayant un spin I>1/2 qui possèdent un moment quadripolaire électrique. Environs 75% des noyaux observable en RMN sont des noyaux quadripolaires avec un spin nucléaire I>1/2 (Figure II-11). Cette interaction résulte du couplage entre le moment quadripolaire électrique Q du noyau (intrinsèque au noyau) et le gradient de champ électrique local (EFG : Electric Field Gradient), créé par une répartition non sphérique des charges (électroniques et ioniques) autour du noyau. Cette interaction peut être très intense (MHz) et est généralement dominante pour les noyaux de spin I>1/2, comme ^{23}Na, ^{71}Ga, ^{93}Nb ou ^{87}Sr que nous avons observé dans nos travaux.

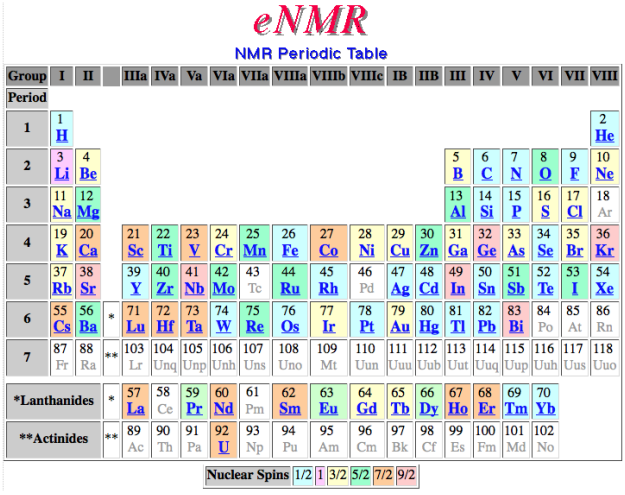


Figure II-11. Tableau périodique des éléments indiquant les spins nucléaires de chaque noyau actif en RMN, d'après [15].

L'interaction quadripolaire, entre le moment quadripolaire électrique d'un noyau I et le tenseur de gradient de champ électrique local, est donné par l'Hamiltonien :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I+1)\hbar} IVI \qquad \text{(II-30)}$$

avec Q le moment quadripolaire du noyau I et e la charge élémentaire de l'électron.

Dans son système d'axes propres, le tenseur de gradient de champ électrique V s'écrit :

$$V = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix} \quad \text{(II-31)}$$

La trace de la matrice V est nulle et on définit les valeurs propres du tenseur selon la convention $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$.

Le tenseur de couplage quadripolaire est décrit à l'aide de deux paramètres, C_Q la constante de couplage quadripolaire et η_Q le paramètre d'asymétrie (compris entre 0 et 1), définit comme :

$$C_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{\hbar} \; et \; \eta_Q \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad \text{(II-32)}$$

Comme l'interaction quadripolaire peut être très forte, il est souvent nécessaire de considérer les termes de second ordre dans la théorie des perturbations stationnaires. On écrit alors l'Hamiltonien H_Q avec deux termes :

$$H_Q = {H_Q}^{(1)} + {H_Q}^{(2)} \quad \text{(II-33)}$$

où ${H_Q}^{(1)}$et ${H_Q}^{(2)}$ sont les termes de l'interaction quadripolaire du premier ordre et de second ordre respectivement.

Les effets quadripolaires du premier ordre ne dépendent pas du champ magnétique extérieur B_0 et ils n'affectent pas les transitions symétriques entre états de spin |I,+m> et |I,-m>. Pour les noyaux quadripolaires de spin demi-entier, les effets de premiers ordres n'affectent donc pas la fréquence de la transition centrale <-1/2,1/2> et perturbent uniquement les transitions satellites (ST) (Figure II-12). L'interaction quadripolaire du 1er ordre peut être décrit de cette manière dans le cas où η_Q=0:

$${\omega_Q}^{(1)} = \frac{3\pi C_Q}{I(2I-1)} \frac{1}{2} \left(3\, cos^2\, \beta_Q - 1\right) \quad \text{(II-34)}$$

avec β_Q l'angle entre l'axe z du tenseur EFG et le champ magnétique extérieur B_0.

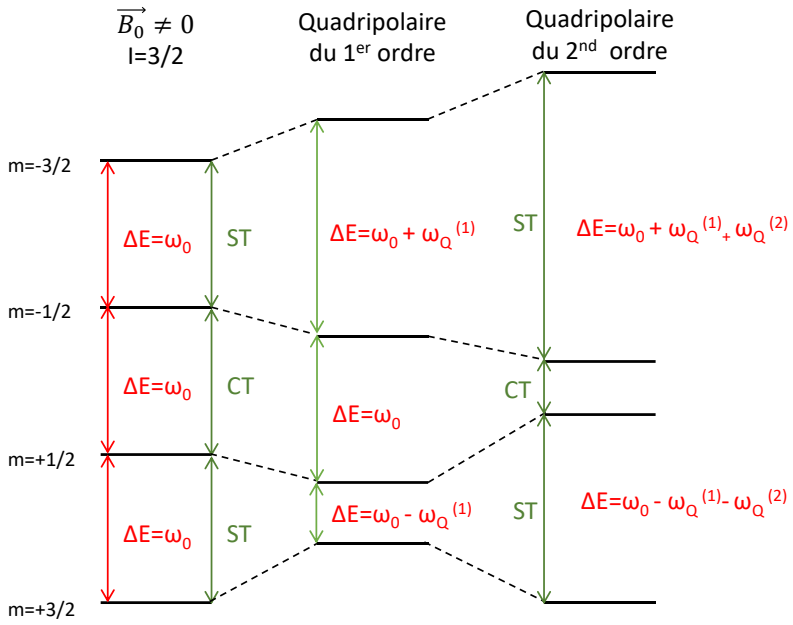


Figure II-12. Modifications des niveaux d'énergie Zeeman et des fréquences de transition par les effets de l'interaction quadripolaire de premier et de second ordre pour un spin 3/2.

L'interaction quadripolaire de second ordre perturbe l'ensemble des transitions (centrale et satellites, Figure II-12). Il est possible d'écrire la fréquence quadripolaire du second ordre pour la transition centrale comme [16] :

$$\omega^{(2)}_{\frac{1}{2}\rightarrow-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{6\omega_0}{\omega_Q}^2 \left[I(I+1)-\frac{3}{4}\right] \left[A(\eta,\Phi)\cos^4\beta + B(\eta,\Phi)\cos^2\theta + C(\eta,\Phi)\right] \qquad \text{(II-35)}$$

avec

$$A(\eta,\Phi) = -\frac{27}{8}+\frac{9}{4}\eta\cos 2\theta - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\Phi \qquad \text{(II-36)}$$

$$B(\eta,\Phi) = -\frac{30}{8}+\frac{\eta^2}{2} - 2\eta\cos 2\Phi \qquad \text{(II-37)}$$

$$C(\eta,\Phi) = -\frac{3}{8}+\frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta}{4}\cos 2\Phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\Phi \qquad \text{(II-38)}$$

Comme les autres interactions anisotropes, l'interaction quadripolaire peut conduire à des élargissements très forts sur les spectres de poudres polycristallines (Figure II-13 et Figure II-14). On notera cependant que les effets quadripolaires de second-ordre, qui affectent la transition centrale des noyaux quadripolaires de spin demi-entier, sont inversement proportionnel au champ magnétique B_0. L'utilisation de champ magnétique intense permet donc de réduire les effets du couplage quadripolaire de second ordre sur les spectres de poudres polycristallines.

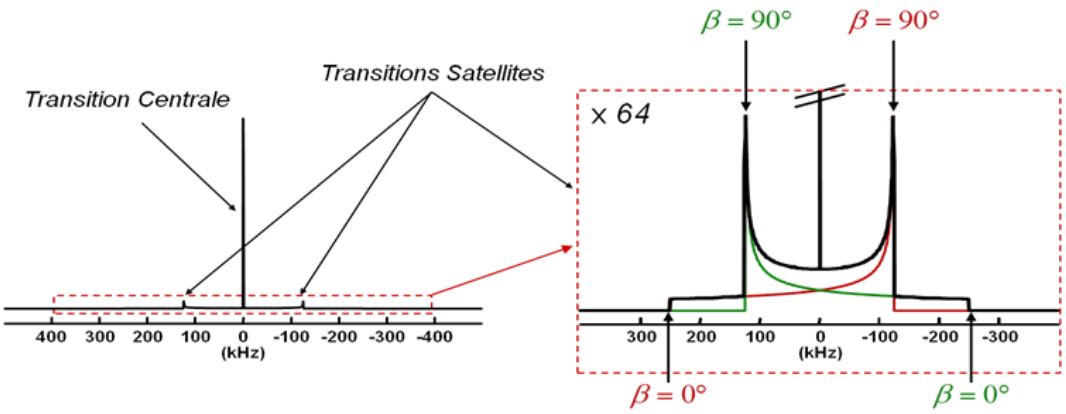


Figure II-13. Illustration du spectre d'un noyau de spin 3/2 affecté par l'interaction quadripolaire de premier ordre (droite) et zoom sur les transitions satellites (gauche) pour une poudre polycristalline. Extrait de la référence [17].

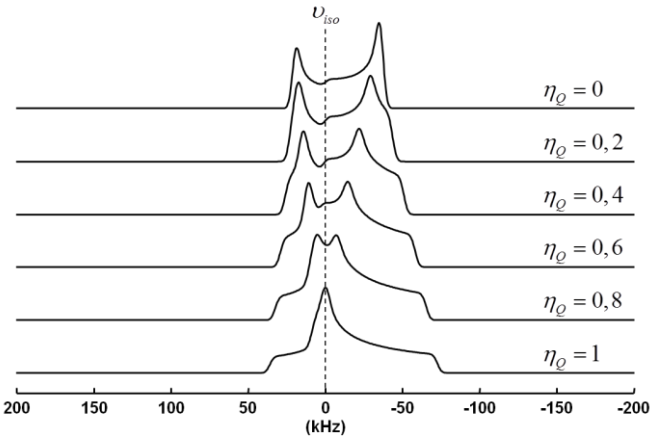


Figure II-14. Illustration de l'effet de l'interaction quadripolaire de second ordre sur la transition centrale d'un noyau de spin 3/2 pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique. Extrait de la référence [17].

II.5.3. RMN du solide

Les interactions internes d'écrites précédemment dans la partie II.5.2 sont anisotropes. Pour les molécules dans les liquides, les mouvements browniens conduisent à des réorientations isotropes des molécules beaucoup plus rapides que l'échelle des temps accessible en RMN et les partie anisotropes des interactions sont moyennées induisant une résultante nulle [13]. Il ne subsiste alors que les parties isotropes des interactions de déplacement chimique et de couplage J. Dans ce cas, les spectres RMN sont constitués de raies de résonance fines, éventuellement sous forme de multiplets. Dans les solides, la fréquence de résonance du noyau dépend aussi des parties anisotropes des interactions internes, ce qui conduit à des élargissements des raies sur les spectres de poudres. Ces élargissements, généralement forts, dégradent la résolution spectrale et peuvent rendre l'observation des signaux très difficiles. Afin de supprimer ou de diminuer l'élargissement des spectres provoqués par les interactions anisotropes, on utilise la technique de

rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) qui permet d'obtenir des spectres RMN de haute résolution pour des solides.

II.5.3.1. RMN MAS (Magic Angle Spinning)

Afin d'éliminer les élargissements dus aux interactions internes anisotropes sur les spectres RMN du solide, on utilise communément la technique de rotation à l'angle magique (MAS) introduite par Andrew *et al.* [18] et Lowe [19] en 1959. Nous avons vu précédemment que les parties anisotropes des interactions de premier ordre fait intervenir le terme $(3\cos^2\theta - 1)$, où θ décrit l'orientation par rapport au champ magnétique externe. Ce terme s'annule lorsque θ=54.75°. La technique de rotation à l'angle magique consiste à effectuer une rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe avec un angle de 54.75° par rapport à $\overrightarrow{B_0}$, pour éliminer en moyenne les parties anisotropes des interactions et les élargissements de raies qu'elles produisent. La rotation à l'angle magique de l'échantillon est aujourd'hui une technique incontournable et essentielle pour obtenir des spectres RMN de haute résolution pour les solides.

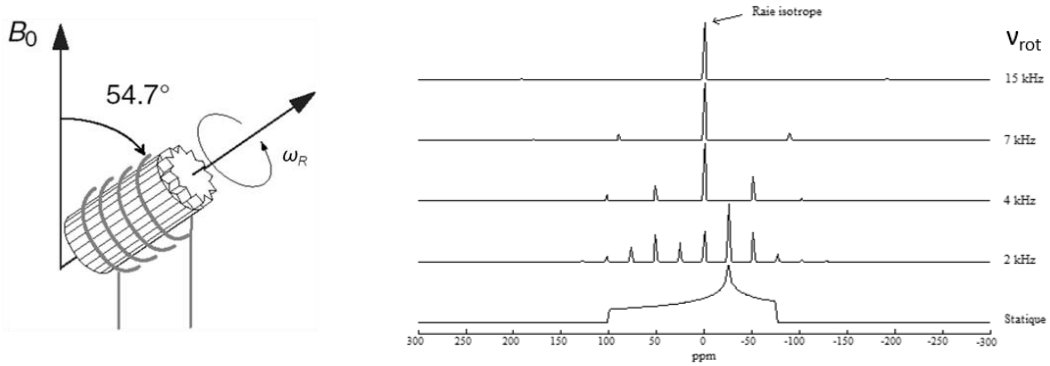


Figure II-15. (Gauche) Représentation d'un échantillon dans un rotor tournant à l'angle magique. (Droite) Spectres d'un noyau de spin ½ soumis à l'interaction de déplacement chimique isotrope en fonction de la fréquence de rotation à l'angle magique ν_{ROT}. de l'échantillon.

Lorsque la fréquence de rotation de l'échantillon est très rapide par rapport à l'étendu des élargissements anisotropes, alors il ne subsiste que la partie isotrope des interactions (Figure II-15). Les spectres sont alors constitués de raies de résonance fines dont les positions correspondent aux déplacements chimiques isotropes. Dans le cas où la fréquence de rotation est plus faible que l'extension des interactions anisotropes, alors des bandes de rotation apparaissent de part et d'autre de la raie isotrope à des positions correspondant à des multiples de la fréquence de rotation (Figure II-15).

Dans le cas des interactions de second ordre comme le couplage quadripolaire, la rotation à l'angle magique permet de réduire les élargissements mais pas de les éliminer complètement (Figure II-16). Néanmoins, elle apporte une amélioration très significative de la résolution sur les

spectres des noyaux soumis aux quadripolaires de second ordre. Pour éliminer complètement les élargissements de second ordre, il est nécessaire de combiner la rotation à l'angle magique avec des expériences spécifiques à deux dimensions.

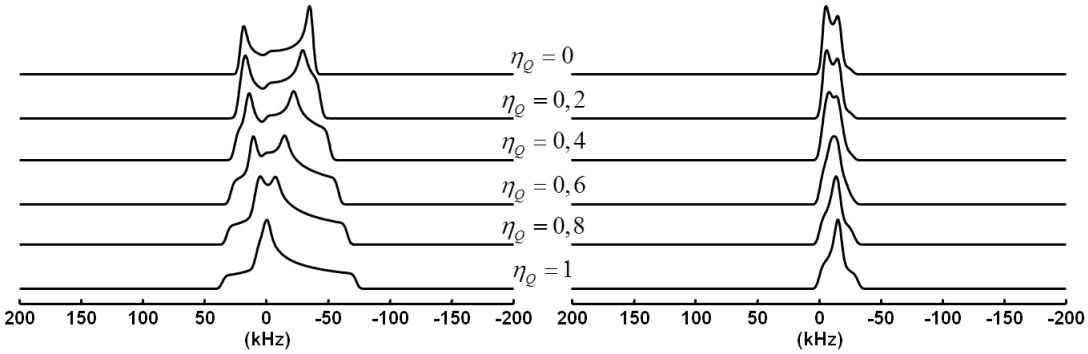


Figure II-16. (a) Spectres de poudre de la transition centrale d'un noyau de spin 3/2 en condition statique (à gauche) et en rotation à l'angle magique pour une vitesse infinie (à droite), pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie η_Q. Extrait de la référence [17].

II.5.3.2. La préparation des échantillons et mise en œuvre expérimentale

Lors de ces travaux de thèse, les spectres RMN de différents noyaux de nos échantillons ont été enregistrés à différents champs magnétiques, de 7.0, 9.4, 17.6 et jusqu'à 20.0 T, en utilisant des spectromètres Bruker Avance III et Neo et des sondes Bruker de rotation à l'angle magique (double ou triple résonance). Les échantillons sont sous forme de poudres finement broyées et ils sont contenus dans un rotor pour les expériences de rotation à l'angle magique. La taille des rotors varie en fonction de la fréquence de rotation désirée. Pour des fréquences de rotation jusqu'à 15k Hz, on utilise des rotors d'un diamètre de 4 mm, alors que pour atteindre des fréquences de rotation de 65 kHz et de 100 kHz, on utilise des rotors de plus petits diamètres de 1.3 et 0.7 mm. Le bouchon supérieur est usiné sous forme d'ailettes afin de faire tourner le rotor à la fréquence souhaitée à l'aide d'un flux de gaz (air sec ou N_2).

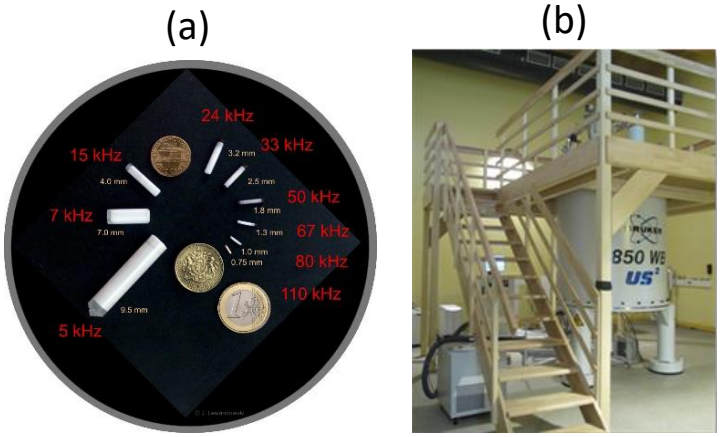


Figure II-17. (a) Représentation des différentes tailles de rotor pour la rotation à l'angle magique et des fréquences de rotation maximales [20], (b) Photographie d'un aimant supraconducteur Bruker disponible au laboratoire CEMHTI et délivrant un champ magnétique de 20.0 T [21].

II.5.4. Séquences impulsionnelles utilisées

Différentes séquences d'impulsion peuvent être utilisée pour réaliser des expériences RMN. Ces séquences sont choisies en fonction de la nature du noyau observé, de ces caractéristiques spectrales et de la nature des informations structurales recherchées. L'ensemble des séquences impulsionnelles utilisées dans ce travail pour obtenir les spectres RMN de nos échantillons (en rotation à l'angle magique ou en conditions statiques) sont décrites dans la suite.

II.5.4.1. Excitation directe par impulsion simple

La séquence impulsionnelle la plus simple permettant d'obtenir un spectre RMN est constituée d'une seule impulsion de champ radiofréquence (RF), comme représenté en Figure II-18. Comme mentionné auparavant, l'impulsion permettant de maximiser le signal de l'échantillon correspond à un angle de basculement de 90° par rapport à B_0. La durée de l'impulsion correspondant à ce basculement de 90° dépend de l'amplitude B_1 du champ RF et elle définit la largeur de la gamme spectre excitée. Le délai DE après l'impulsion (Figure II-18) correspond au temps mort qui permet à la bobine de passer du mode émission du champ RF au mode réception de la FID.

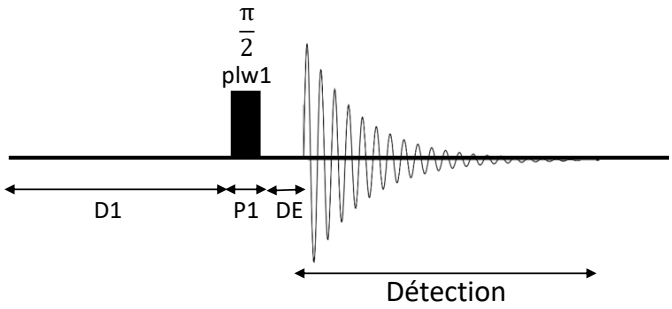


Figure II-18. Représentation schématique d'une expérience RMN avec une seule impulsion de champ radiofréquence.

L'angle de basculement de l'aimantation par rapport à B_0 est défini par la longueur de l'impulsion et l'amplitude du champ radiofréquence utilisés. Un angle de basculement de 90° permet de maximiser l'intensité du signal détecté et on définit la durée de l'impulsion correspondante par T_{90}. La fréquence de nutation définie par l'amplitude B_1 du champ radiofréquence s'écrit alors comme :

$$\nu_{RF}(kHz) = \frac{500}{2T_{90}(\mu s)} = \frac{500}{T_{180}(\mu s)} \qquad \text{(II-39)}$$

Dans le cas des noyaux quadripolaires (I>1/2) de spin demi-entier, la nutation de l'aimantation autour de B_1 dépend de l'amplitude de l'interaction quadripolaire et du champ radiofréquence appliqué.

On distingue trois régimes d'excitation pour ces noyaux :

- Lorsque $\nu_{RF} >> \nu_Q$, la courbe de nutation obtenue pour la transition centrale est similaire à celle d'un noyau de spin ½ et l'excitation affecte l'ensemble des transitions (centrale et satellites). Ce régime est dit non sélectif.

- Quand $\nu_{RF} << \nu_Q$: la courbe de nutation de la transition centrale est plus rapide et l'impulsion n'affecte que cette transition. Ce régime est dit sélectif et la durée optimale de l'impulsion $T_{90\ solide}$ est définie par :

$$T_{90\ solide} = \frac{T_{90\ liquide}}{I + \frac{1}{2}} \qquad \text{(II-40)}$$

où $T_{90\ liquide}$ correspond à un angle de basculement de 90° pour un couplage quadripolaire nul ou très faible (cas précédent).

- Dans les cas intermédiaires, la courbe de nutation obtenue n'est pas sinusoïdale et des cohérences multi-quanta entre les différents états de spin du noyau peuvent être excitées (Figure II-19).

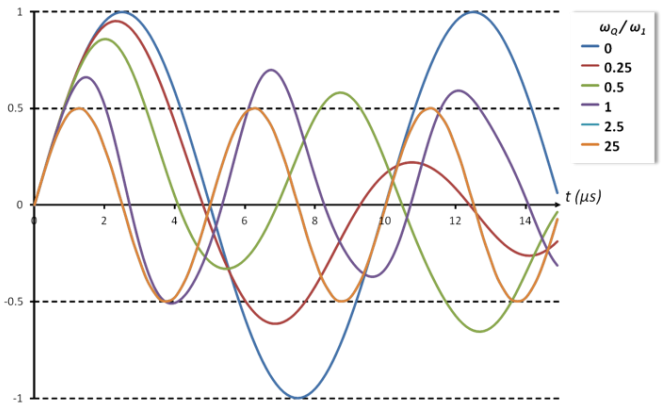


Figure II-19. Courbes de nutation d'un noyau de spin 3/2 en fonction de l'amplitude du couplage quadripolaire. Les courbes en bleu et en jaune correspondent au cas d'une excitation non-sélective et sélective de la transition centrale. Extrait de la référence [17].

Après une impulsion radiofréquence de basculement, l'aimantation retourne à l'état d'équilibre le long du champ magnétique principal (orienté suivant l'axe z) avec une vitesse qui dépend du temps de relaxation longitudinal du système de spin (I=1/2 ou I>1/2). La durée entre deux séquences d'impulsion, appelée temps de recyclage D1, doit être ajustée pour permettre le retour à l'équilibre de l'aimantation en fonction du temps de relaxation longitudinal.

Mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 par saturation-récupération

L'expérience de saturation-récupération permet de mesurer le temps de relaxation longitudinal T_1 permettant le retour de l'aimantation à son état d'équilibre. Cette séquence utilise

une série de n impulsions (avec un angle de bascule de 90°) séparées par une durée courte de manière à annuler l'aimantation longitudinale. Après un temps d'attente, une impulsion de 90° est appliquée pour acquérir le signal correspondant à l'aimantation reconstruite pendant cette durée. Une série d'expérience est alors réalisée en incrémentant la durée du temps d'attente et en enregistrant l'intensité du signal obtenu. On obtient une courbe de type exponentielle à partir de laquelle on peut déterminer la valeur du temps de relaxation T_1 à partir de l'équation :

$$M_Z(t) = M_0\left(1 - e^{\frac{-t}{T_1}}\right) \qquad \text{(II-41)}$$

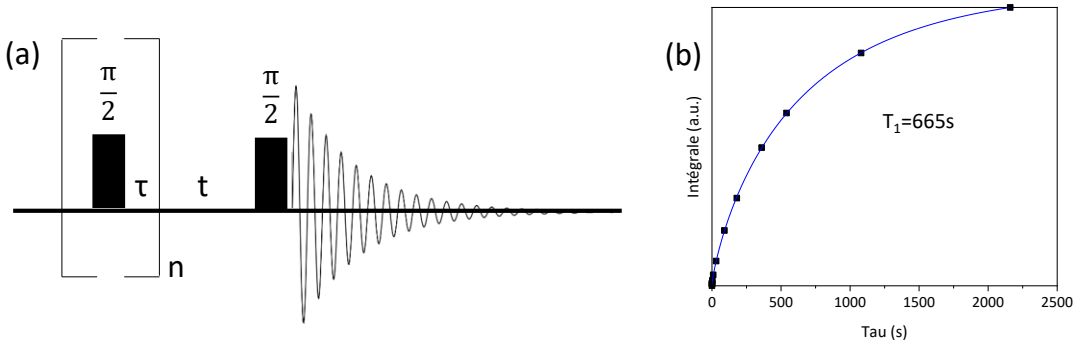


Figure II-20. (a) Représentation schématique de la séquence de saturation récupération. (b) Evolution de l'intensité du signal RMN de ^{29}Si dans un verre ($60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-$15Na_2O$) en fonction du temps d'attente.

Enregistrement de spectres quantitatifs

Afin d'obtenir des spectres quantitatifs, il est nécessaire d'attendre le retour du système de spin à son état initial en fonction de la valeur du temps de relaxation longitudinal. Selon l'équation II-42, le temps d'attente nécessaire pour reconstruire 99% de l'aimantation après une impulsion de 90° correspond à une durée $D_1 = 5*T_1$. Lorsque le temps T_1 est très long (comme pour ^{29}Si), on préfère utiliser des angles de basculement plus faibles qui permettent de réduire le temps d'attente entre deux accumulations consécutives. La durée d'attente peut être déterminée en fonction de l'angle de basculement et du temps de relaxation T_1 selon :

$$\cos\theta = \exp\left(\frac{-D1}{T_1}\right) \Rightarrow D1 = -ln(\cos\theta) \times T_1 \qquad \text{(II-42)}$$

II.5.4.2. Séquence d'écho de Hahn

La séquence d'impulsion d'écho spin de Hahn [22] (Figure II-21) est composé de deux impulsions séparées par un temps τ. La première impulsion de 90° créée l'aimantation transversale qui évolue ensuite pendant le temps τ sous la présence des interactions internes. Une impulsion 180° est alors appliquée afin de permettre la refocalisation de l'aimantation dans le plan transverse après un second temps τ. Cette expérience permet donc de s'affranchir du temps mort après les impulsions et de détecter l'intégralité du signal de FID. On peut choisir d'enregistrer le signal après le second délai τ (au top du signal d'écho) ou bien après l'impulsion 180° de

refocalisation (signal d'écho complet). Cette séquence permet de s'affranchir des corrections de phase de premier ordre qui sont liées à la perte du signal dans le temps mort. La séquence d'écho de Hahn peut s'appliquer à des noyaux de de spin ½, ainsi qu'aux signaux de la transition centrale des noyaux quadripolaires de spin demi-entier en utilisant un régime d'excitation sélectif (champ RF de faible amplitude par rapport à l'interaction quadripolaire. Dans le cas de forts couplages quadripolaires conduisant à des signaux FID très courts, cette séquence d'acquisition est essentielle pour s'affranchir du temps mort et pour pouvoir détecter le signal. En conditions de rotation à l'angle magique, le temps d'écho est ajusté à un multiple de la période de rotation. Nous avons notamment utilisé cette séquence pour acquérir les spectres MAS des noyaux quadripolaires ^{71}Ga et ^{93}Nb.

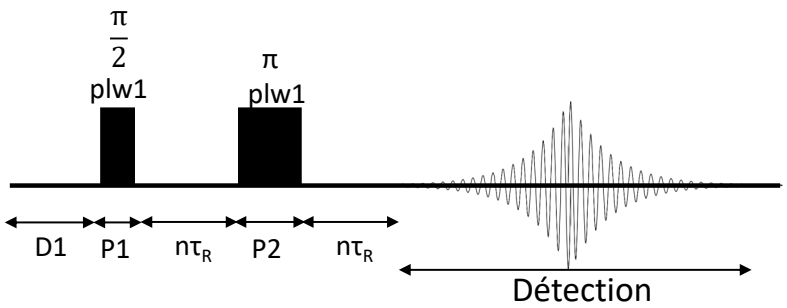


Figure II-21. Représentation schématique de la séquence d'impulsion d'écho de Hahn. Le temps d'écho τ correspond à $n\tau_R$ où τ_R est la période de rotation de l'échantillon

Mesure du temps de relaxation transversal T_2

La séquence d'écho de Hahn présentée précédemment permet également de mesurer le temps de relaxation transversal T_2 de l'aimantation. Pour cela, l'expérience est répétée en incrémentant graduellement la durée du délai τ entre les deux impulsions. La constante de temps de relaxation T_2 est alors déterminé à partir de la variation de l'intensité du signal en fonction du temps τ qui suit la relation :

$$M_Y(t) = M_0\, exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \qquad \text{(II-43)}$$

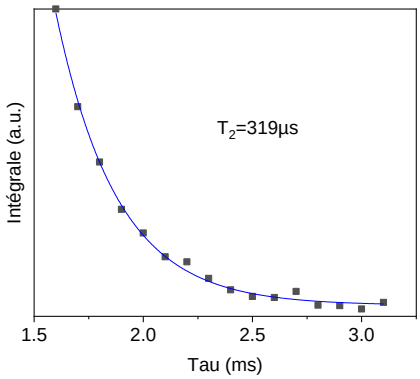


Figure II-22. Exemple de courbe de mesure du temps de relaxation transverse T_2 dans un verre de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-$15Na_2O$ par la séquence d'écho de Hahn.

II.5.4.3. MQMAS et STMAS

Comme rappelé auparavant, la technique de rotation à l'angle magique ne permet d'éliminer complètement les élargissements liés à l'interaction quadripolaire de second ordre. Pour éliminer les élargissements résiduels, il est nécessaire de combiner la rotation à l'angle magique avec des séquences impulsionnelles spécifiques. Ces séquences permettent d'obtenir des spectres à deux dimensions, avec une dimension isotrope dans laquelle les élargissements liés aux couplages quadripolaires de second-ordre sont éliminés. Deux méthodes sont principalement employées, la méthode MQ-MAS et la méthode ST-MAS.

La séquence MQMAS

La méthode MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) introduite par Frydman *et al.* [23] utilise une corrélation entre le spectre MAS de la transition centrale et un spectre associé aux transitions symétriques multi-quanta des noyaux quadripolaires. Elle permet d'obtient un spectre à deux dimensions, dont l'un contient le spectre MAS conventionnel (axe horizontal) et l'autre un spectre isotrope sans élargissements quadripolaires (axe vertical). Les positions des raies dans la seconde dimension dépendent alors uniquement du déplacement chimique isotrope et du déplacement quadripolaire isotrope de second ordre. Différentes variantes de cette séquence existent et, dans ce travail, nous avons utilisé les séquences MQMAS z-filter [24] et MQMAS RIACT [25].

MQMAS avec filtre Z. Cette séquence est composée de trois impulsions (Figure II-23) [24]. La première impulsion permet l'excitation des cohérences multi-quanta (triple-quanta généralement) qui évoluent pendant le temps t_1. La deuxième impulsion permet de reconvertir les cohérences multi-quanta (3Q) en cohérence à zéro-quanta. La dernière impulsion est alors une impulsion de 90° sélective de la transition centrale permettant l'acquisition de la FID résultante.

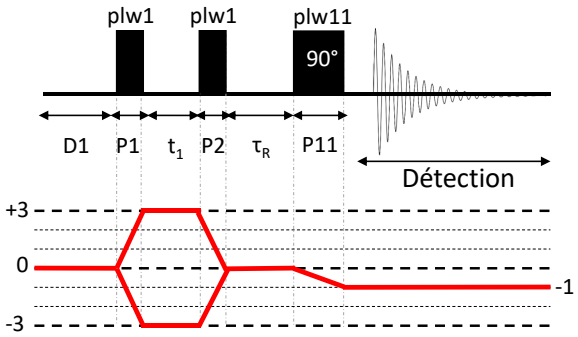


Figure II-23. Représentation de la séquence MQMAS z-filter et son chemin de cohérence.

MQMAS RIACT. La séquence MQMAS RIACT est composée de deux impulsions (Figure II-24) [25]. Comme pour la séquence MQMAS ZF, la première impulsion permet l'excitation de cohérences multi-quanta (3Q) qui vont évoluer pendant un temps t_1 incrémenté. Après cette évolution, les cohérences multi-quanta sont ensuite directement reconverties en aimantation transversale pour la détection du signal. La durée de deuxième impulsion correspond à ¼ de la période de rotation pour que le transfert de cohérence soit adiabatique et efficace (Rotation Induced Adiabatic Coherent Transfer).

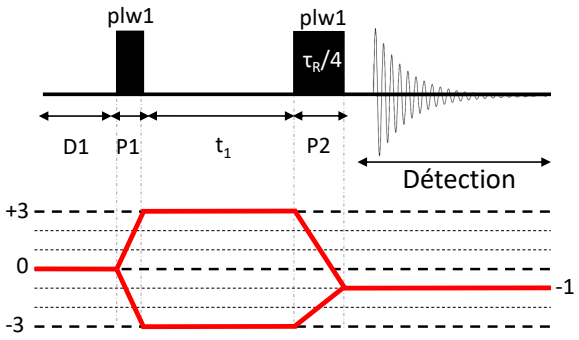


Figure II-24. Schéma de la séquence d'impulsion MQMAS RIACT et son chemin de cohérence associé.

La séquence DQF-STMAS

La séquence d'impulsion STMAS (Satellite-Transition Magic-Angle Spinning) (Figure II-25.a) a été introduite par Z. Gan en 2000 [26], pour éliminer les élargissements de 2nd ordre des spectres de poudre des noyaux quadripolaires de spin demi-entier. Comme la méthode MQMAS, elle permet d'obtenir un spectre à deux dimensions dont l'une correspond au spectre MAS et l'autre à un spectre isotrope avec une résolution améliorée. Dans le cas du STMAS (Figure II-25.b), on utilise une corrélation entre le spectre MAS de la transition centrale et celui des transitions satellites pour éliminer les élargissements de 2nd ordre. Comme les transitions satellites sont affectées par les effets de 1er ordre quadripolaire, la méthode STMAS requière un réglage très précis de l'angle magique ainsi que des vitesses de rotation très stables pour être efficace. On utilise généralement la séquence DQF-STMAS [27] qui permet d'éliminer efficacement des artéfacts sur le spectre 2D obtenu (Figure II-25.c-d). Dans ce cas, l'ajout d'une impulsion à faible champ RF, qui permet d'inverser sélectivement la transition centrale sans perturber les autres états de spin, est utilisée pour supprimer le signal d'autocorrélation de la transition centrale qui n'est pas désiré.

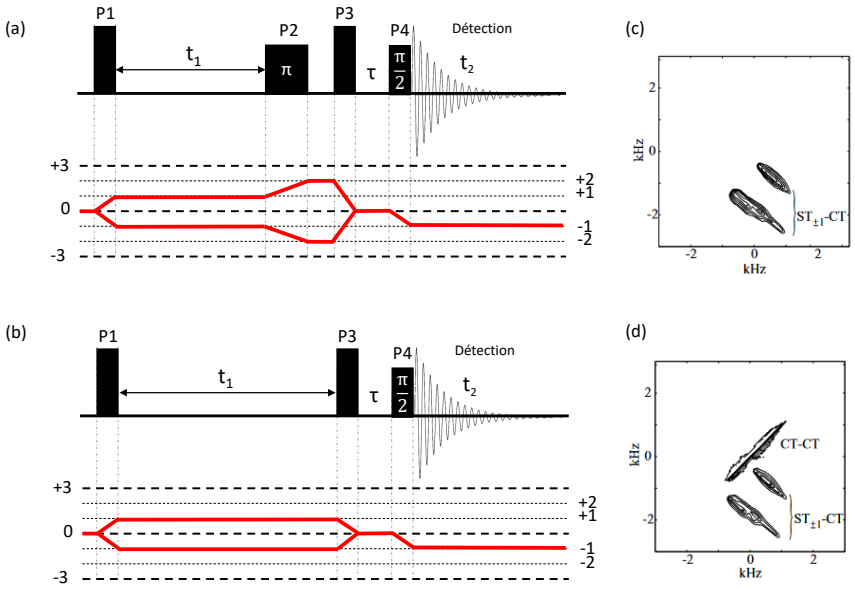


Figure II-25. Schéma des séquences d'impulsion (a) DQF-STMAS, (b) STMAS et (c-d) spectres 2D ^{87}Rb obtenus avec chaque séquence [27]. Un artefact (CT-CT) est visible sur le spectre (d).

II.5.4.4. Séquences de recouplage dipolaire homonucléaire

II.5.4.4.1. Séquence POSTC7

La séquence d'impulsion POSTC7 [28] (Figure II-26) est utilisée pour réintroduire les couplages dipolaires homonucléaires qui sont éliminés par la rotation à l'angle magique et générer des cohérence double-quantum (2Q) caractéristiques de deux spin ½ couplés entre eux. La séquence est construite à partir de sept blocs d'impulsions RF d'une durée totale $2\tau_R$. Pour chaque bloc, les phases des impulsions sont incrémentées de $2\pi/7$. Dans ces conditions, l'amplitude du champ radiofréquence doit satisfaire la condition suivante :

$$\omega_{RF} = 7 \times \omega_R \qquad \text{(II-44)}$$

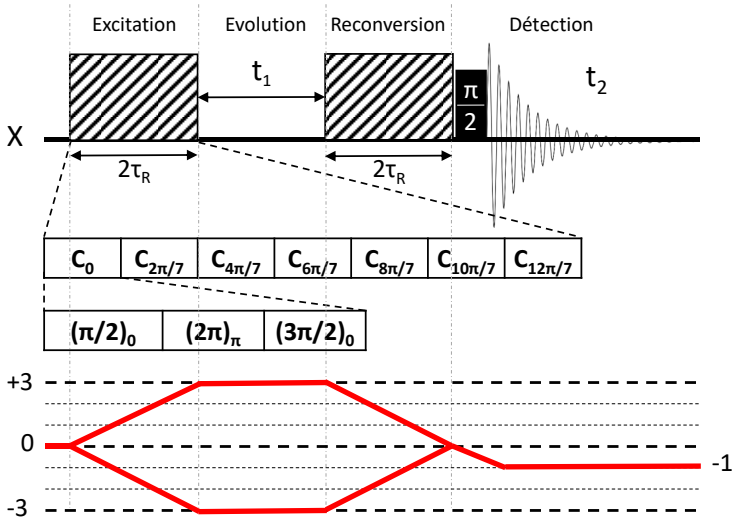


Figure II-26. Schéma de la séquence d'impulsion POSTC7 et son chemin de cohérence.

Chaque bloc du cycle POSTC7 est construit à partir de trois impulsions RF avec des angles de basculement de π/2, 2π et 3π/2 et des phases x, $\bar{x}$ et x respectivement. La longueur du cycle d'excitation et de reconversion des cohérences double-quanta (2Q) est ajustée pour obtenir le maximum de signal. La durée du cycle peut être aussi optimisé pour sonder différentes valeurs de couplages homonucléaires (les couplages forts pour les durées courte et les couplages faibles pour des durées longues).

La séquence POSTC7 permet d'obtenir des spectres à deux dimensions de corrélation homonucléaire et ainsi de cartographier les proximités spatiales entre les noyaux sondés. Cette séquence a été utilisée dans ces travaux de thèse dans les deux systèmes : $SrGa_2Si_2O_8$ et $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-XNa_2O afin de sonder les proximités spatiales ^{29}Si-^{29}Si.

II.5.4.4.2. Séquence S3

Comme la séquence POSTC7, la séquence S3 (Figure II-27) permet de réintroduire les interactions dipolaires homonucléaires qui sont éliminées par la rotation à l'angle magique [29]. Par rapport à POSTC7, la séquence S3 présente l'avantage de nécessiter des champs radiofréquences de plus faibles amplitudes pour exciter et reconvertir les cohérence 2Q. En effet, la condition de résonance rotatoire utilisée pour réintroduire le couplage dipolaire homonucléaire correspond à $\omega_R/2$ (au lieu de $7\omega_R$ pour POSTC7) ce qui permet d'employer cette séquence dans des conditions de rotation rapide de l'échantillon. Cette condition est vérifiée expérimentalement à l'aide d'une expérience complémentaire de verrouillage de l'aimantation transverse (spin-lock) détaillée à la section II.5.4.6.

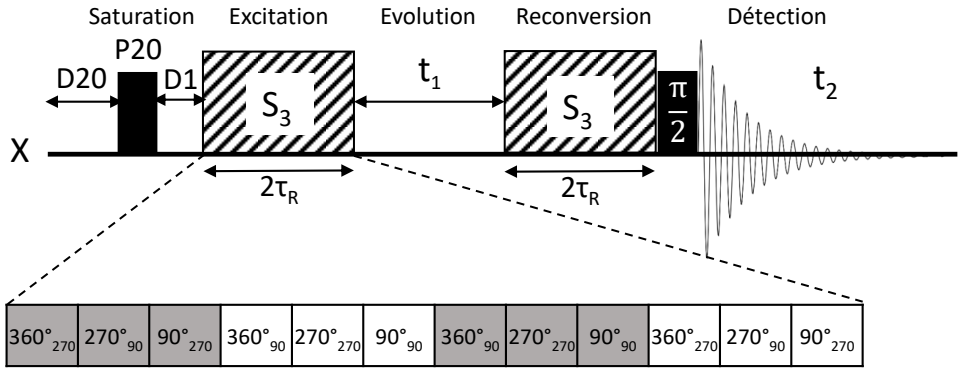


Figure II-27. Représentation schématique d'une expérience MAS de corrélation homonucléaire double-quantum simple-quantum (DQ-SQ) en utilisant la séquence S3 [29].

II.5.4.5. Séquences de recouplage dipolaire hétéronucléaire : REDOR et PM-REDOR

La séquence REDOR (Rotational Echo Double Resonance) [30] est une expérience de double résonance permettant de réintroduire les interactions dipolaires hétéronucléaires en MAS et de sonder les distances entre deux noyaux de nature différente. La séquence d'impulsion est décrite à la Figure II-28.

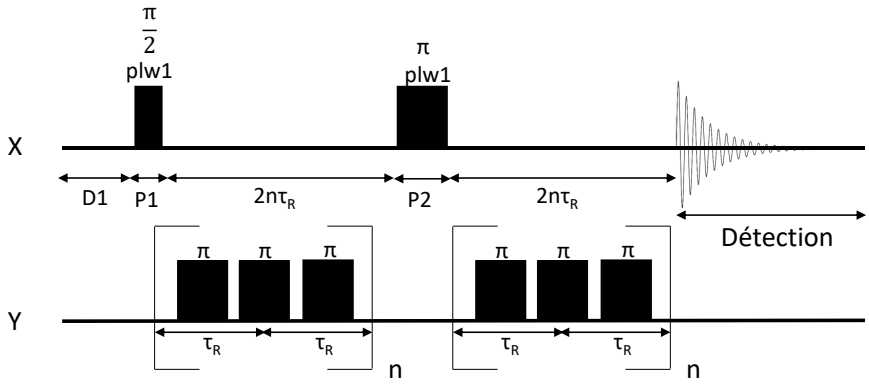


Figure II-28. Schéma de la séquence d'impulsion REDOR, canal X noyau observé, canal Y noyau excité

Cette expérience nécessite l'utilisation d'une sonde avec deux canaux de fréquence permettant l'excitation simultanée et l'observation de deux noyaux différents. Sur le noyau observé, on applique une séquence d'écho de Hahn (II.5.4.2) avec un temps d'écho correspondant à un multiple de la période de rotation. Pendant le temps d'écho, on applique alors une séquence sur l'autre noyau afin de réintroduire les couplages dipolaires hétéronucléaire. L'effets de ces couplages est alors annulé par l'impulsion de refocalisation de 180° sur le noyau observé et on obtient un signal de référence S_0. Si l'on applique simultanément une impulsion de 180° sur l'autre noyau alors les couplages ne sont plus refocalisés et on observe un signal atténué S. Le signal REDOR correspond à la différence entre S_0 et S. Les courbes d'évolution du signal REDOR en fonction de la durée du recouplage (qui correspond au temps d'écho) permettent alors d'obtenir des informations sur les distances interatomiques et les proximités spatiales entre hétéro-noyaux.

Dans le cadre de ces travaux nous avons utilisé une séquence d'impulsion PM-REDOR (présenté en Figure II-29) proposée pour sonder les proximités entre un noyau de spin ½ et un noyau quadripolaire [38]. Cette variante utilise la séquence de recouplage dipolaire hétéronucléaire $SR4^2_1$ [31], [32] qui est appliquée sur le noyau observé dans ce cas. Dans le cas où le second noyau est de nature quadripolaire, une impulsion de 180° sélective de la transition centrale ne permet pas d'affecter tous les états de spin, ce qui conduit à un signal moins atténué [33]. Pour créer une atténuation plus forte, on utilise alors une impulsion à modulation de phase d'une durée correspondant à 10 périodes de rotation, qui permet d'exciter les différents états de spin du noyau

quadripolaire [38]. Cette séquence a été utilisée dans notre travail afin de sonder les proximités spatiales ^{29}Si-^{23}Na, ^{29}Si-^{71}Ga et ^{29}Si-^{93}Nb. Les spectres ^{29}Si de référence, déphasé et de différence, ainsi que les courbes REDOR ^{29}Si-^{71}Ga obtenu pour le composé $SrGa_2Si_2O_8$ sont présentés à titre d'exemple à la Figure II-30.

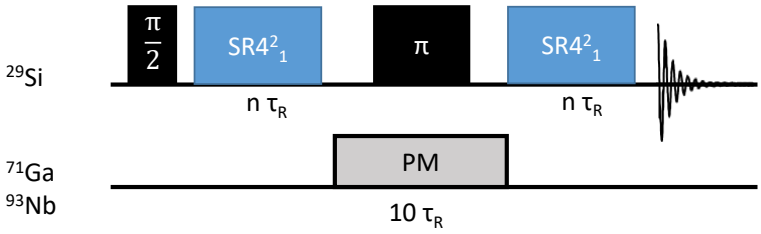


Figure II-29. Schéma de la séquence PM-REDOR [34]. Observation et recouplage de ^{29}Si avec irradiation sur les noyaux ^{71}Ga ou ^{93}Nb..

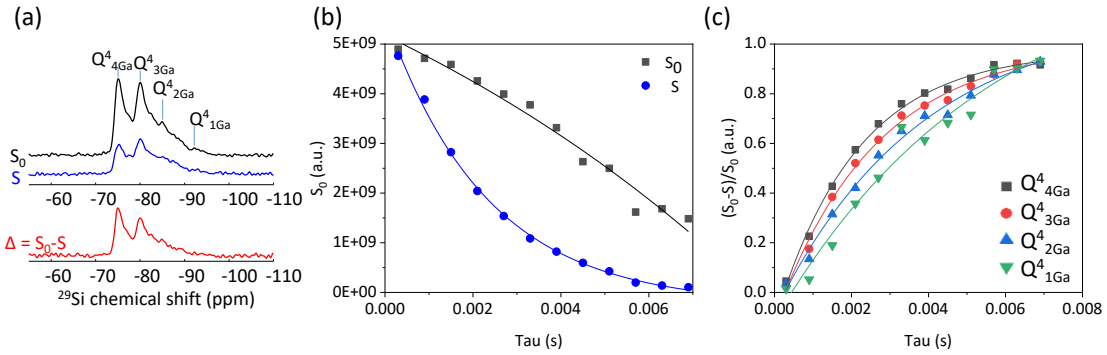


Figure II-30. Exemple de spectre REDOR de référence, déphasé et différence obtenus pour une expérience REDOR ^{29}Si-^{71}Ga sur le composé $SrGa_2Si_2O_8$ (875°C) (b) Evolution du signal S_0 de référence et du signal S déphasé. (c) Courbes REDOR extraite pour différents environnements Q^4_{mGa} de ^{29}Si..

II.5.4.6. Verrouillage de l'aimantation transverse (spin-lock)

L'expérience de verrouillage de l'aimantation transverse (« Spin-lock ») peut être utilisée pour déterminer expérimentalement les conditions de résonance rotatoire permettant de réintroduire en MAS des interactions anisotropes comme les couplages dipolaires ou l'anisotropie de déplacement chimique.

Dans cette expérience, l'aimantation transversale est d'abord créée après une impulsion de basculement de 90° puis verrouillée suivant un axe du plan transverse en appliquant une impulsion de durée variable et avec une phase décalée de 90° par rapport à la première impulsion. Après l'arrêt de l'impulsion de verrouillage, le signal de FID est détecté conventionnellement. Lorsque l'amplitude du champ RF est très supérieur aux interactions internes, l'aimantation est verrouillée pendant la durée de l'impulsion. Lorsque l'amplitude du champ RF varie pendant une durée fixe, le signal reste constant sauf quand les conditions de résonance rotatoire entre la fréquence de nutation et la fréquence de rotation $\omega_1=2\omega_R$, $\omega_1=\omega_R$ et $\omega_1=\omega_R/2$ sont rencontrées

[35], [36], comme illustré à la Figure II-31. Ceci permet de déterminer les amplitudes des champs RF adéquates pour mettre en œuvre les séquences de recouplage dipolaires homonucléaires comme S3 ($\omega_1=\omega_R/2$) ou hétéronucléaires comme $SR4^2_1$ ($\omega_1=2\omega_R$).

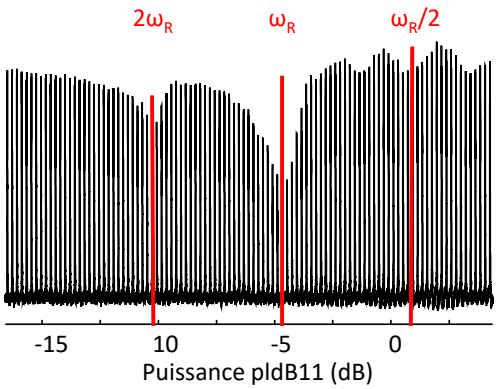


Figure II-31. Variation de l'intensité du signal d'un noyau de spin ½ (^{29}Si) en fonction de l'amplitude du champ RF de l'impulsion de verrouillage (exprimée en dB). On observe une perte de signal lorsque la fréquence de nutation correspond à $2\omega_R$, ω_R et $\omega_R/2$.

II.5.4.7. INADEQUATE refocalisée

La séquence MAS INADEQUATE refocalisée (Figure II-32) [37] est utilisée pour sonder les connectivités interatomiques homonucléaires en utilisant les couplages *J* au travers des liaisons chimiques. Elle permet d'obtenir des spectres de corrélation 2D qui reflètent ainsi les connectivités chimiques. Traditionnellement, on utilise dans l'expérience des cohérences double-quantum caractéristiques d'une paire de spin couplés entre eux. Il est aussi possible d'employer une variante de la séquence avec des cohérences tripe-quanta correspondant à trois spins couplés entre eux [38].

Dans la séquence MAS INADEQUATE refocalisée (Figure II-32), on utilise un bloc d'excitation puis de reconversion des cohérences multi-quantum pour sélectionner les noyaux couplés entre eux. Ces blocs sont construits à partir une séquence d'écho de Hahn P90-τ-P180-τ (où le temps d'écho est 2τ). Comme l'impulsion de 180° ne refocalise pas les interactions homonucléaires dipolaire ou *J*, l'évolution du signal pendant le temps d'écho conduit à la formation de cohérences antiphases entre noyaux couplés. Celles-ci sont transformées en cohérences double ou triple-quanta par l'impulsion de 90° (en choisissant la phase de l'impulsion). Le bloc de reconversion adopte un schéma symétrique en omettant la première impulsion de 90° pour détecter directement le signal sélectionné. L'expérience INADEQUATE refocalisé est réalisée sous rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique pour éliminer les interactions dipolaires anisotropes et conserver uniquement les couplages *J* isotropes, de manière à sonder exclusivement les connectivités chimiques entre noyaux.

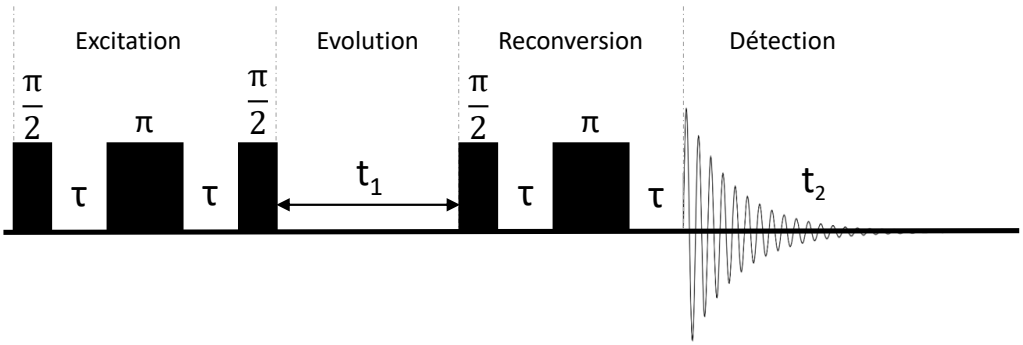


Figure II-32. Schéma représentatif de la séquence d'impulsion INADEQUATE refocalisée

Comme les couplages *J* sont généralement très faibles (1 à 100 Hz), il est nécessaire d'utiliser des temps d'écho longs (10-100ms) pour générer efficacement des cohérence double-quantum par cette méthode. Ceci peut conduire à des limitations si le temps de relaxation transversal T_2 du noyau observé est trop court et rendre la séquence INADEQUATE refocalisée inefficace. Cette séquence permet d'obtenir des cartes 2D de corrélations homonucléaires qui révèlent les connectivités chimiques. En sélectionnant différents ordres de cohérence, cette séquence peut être aussi utilisé pour éditer sélectivement les raies de résonances de différentes espèces dans un spectre MAS 1D, en fonction du type et du nombre de liaisons chimiques impliquées. Dans nos travaux, cette séquence d'impulsion avec des filtres double et triple-quanta été utilisée pour éditer sélectivement les différents environnements $^{29}Si\ Q^4_m$ dans les verres et céramiques du système $SrGa_2Si_2O_8$.

II.5.4.8. Train d'écho CPMG et PROJECT

La séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [39], [40] est une séquence d'impulsion qui permet d'enregistrer un train d'échos de spin consécutifs en refocalisant l'aimantation transverse plusieurs fois au cours du temps. Basée sur la séquence d'écho de Hahn, la méthode CPMG emploie un train d'impulsions de refocalisation de 180° espacées par des délais pendant lesquels on enregistre les signaux refocalisés au court du temps. En condition de rotation à l'angle magique, les temps d'écho correspondent à des multiples de la période de rotation.

Initialement introduite pour mesurer plus précisément le temps de relaxation de l'aimantation transverse (T_2) [39], [40], cette séquence a rapidement été utilisée pour amplifier le signal RMN en enregistrant un grand nombres d'écho de spin plutôt que seulement la FID, notamment lorsque le T_1 du noyau étudié est long [41]. Par la suite, la séquence CPMG a été appliquée pour amplifier les signaux larges des noyaux quadripolaires de spin demi-entier et de faible rapport gyromagnétique, en utilisant des impulsions de refocalisation sélective de la transition centrale [42], [43].

A partir du train d'échos, on peut effectuer la somme des échos individuels et augmenter le rapport signal sur bruit du spectre obtenu après transformée de Fourier. On peut aussi effectuer directement la transformée de Fourier du train d'échos pour obtenir un spectre discrétisé sous la forme de pics fins et intenses (Figure II-33.b). Nous avons utilisé la séquence CPMG pour amplifier le signal de ^{87}Sr ou de ^{29}Si en abondance naturelle dans nos échantillons. La séquence CPMG est illustrée Figure II-33.a qui montre aussi les spectres obtenus par transformée de Fourier du train d'échos ou de la somme des échos.

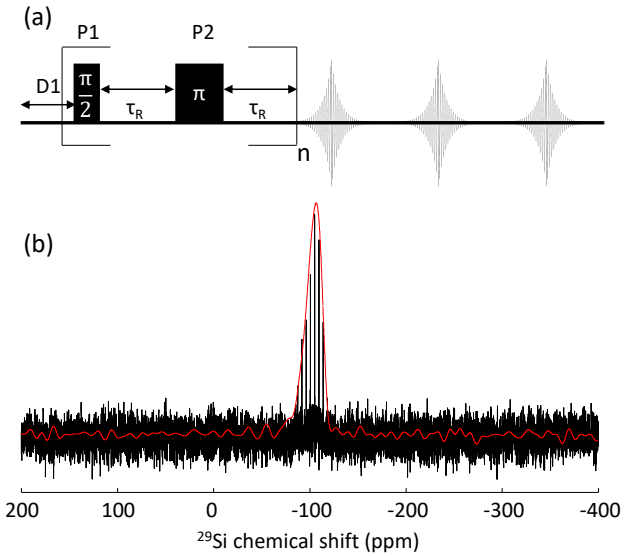


Figure II-33. (a) Schéma de la séquence d'impulsion CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [39], [40], (b) Spectres CPMG MAS de ^{29}Si en abondance naturelle pour une vitrocéramique de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-$2.5Na_2O$. Transformée de Fourier du train d'écho CPMG (noir) et de la somme des échos CPMG (rouge).

La séquence d'impulsion CPMG utilise cependant des impulsions de 180° qui ne permettent pas de refocaliser les couplages *J* homonucléaires (cf section II.5.4.7 INADEQUATE). Dans ce cas, il est préférable d'utiliser la séquence PROJECT [44], qui combine la séquence CPMG avec des impulsions de 90° pour refocaliser ces couplages *J* homonucléaires. On obtient alors un train d'échos dont les intensités ne sont affectées par les couplages *J* homonucléaires. On peut alors réaliser la somme des échos et obtenir un spectre avec un rapport signal sur bruit amplifié. Nous avons utilisé la séquence PROJECT pour amplifier le signal de ^{29}Si en présence des couplage $J(^{29}Si$-O-$^{29}Si)$ dans des échantillons enrichis à 99% en ^{29}Si.

Références

[1] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », Physica B: Condensed Matter, vol. 192, no 1-2, p. 55-69, oct. 1993, doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.

[2] A. Le Bail, H. Duroy, et J. L. Fourquet, « Ab-Initio structure determination of LiSbWO6 by X-Ray powder diffraction », Materials Research Buletins, vol. 23, no 3, p. 6, 1988.

[3] V. Petříček, M. Dušek, et L. Palatinus, « Crystallographic Computing System JANA2006: General features », Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, vol. 229, no 5, p. 345-352, mai 2014, doi: 10.1515/zkri-2014-1737.

[4] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », J Appl Crystallogr, vol. 2, no 2, p. 65-71, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.

[5] R. J. Hill et R. X. Fischer, « Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis », J Appl Crystallogr, vol. 23, no 6, p. 462-468, déc. 1990, doi: 10.1107/S0021889890006094.

[6] R. Snellings, L. Machiels, G. Mertens, et J. Elsen, « Rietveld Refinement strategy for Quantitative Phase analysis of Partially AMorphous zeolitized tuffaceous rocks », p. 15.

[7] N. D. Klein, K. R. Hurley, Z. V. Feng, et C. L. Haynes, « Dark Field Transmission Electron Microscopy as a Tool for Identifying Inorganic Nanoparticles in Biological Matrices », Anal. Chem., vol. 87, no 8, p. 4356-4362, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b00124.

[8] F. Bloch, « Nuclear Induction », Phys. Rev., vol. 70, no 7-8, p. 460-474, oct. 1946, doi: 10.1103/PhysRev.70.460.

[9] E. M. Purcell, H. C. Torrey, et R. V. Pound, « Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid », Phys. Rev., vol. 69, no 1-2, p. 37-38, janv. 1946, doi: 10.1103/PhysRev.69.37.

[10] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, 1961.

[11] M. Mehring, High Resolution NMR Spectroscopy in Solids. Springer Science & Business Media, 2012.

[12] U. Haeberlen, High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging. Academic Press, 1976.

[13] M. J. Duer, Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy, Wiley. 2005.

[14] M. H. Levitt, Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. John Wiley & Sons, 2013.

[15] M. R. Leach, « INTERNET Database of Periodic Tables | Chemogenesis ». https://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php?PT_id=245 (consulté le 10 août 2022).

[16] K. J. D. MacKenzie et M. E. Smith, Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials, Volume 6 - 1st Edition, Elsevier., vol. 6. 2002.

[17] T. Poumeyrol, « Résonnance Magnétique Nucléaire du souffre-33: Application à la caractérisation des élastomères vulcanisés », Université Orléans, 2013.

[18] E. R. Andrew, A. Bradbury, et R. G. Eades, « Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation », Nature, vol. 183, no 4678, Art. no 4678, juin 1959, doi: 10.1038/1831802a0.

[19] I. J. Lowe, « Free Induction Decays of Rotating Solids », Phys. Rev. Lett., vol. 2, no 7, p. 285-287, avr. 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.2.285.

[20] « Solid State NMR Equipment ». https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/nmr/equipment/ (consulté le 8 septembre 2022).

[21] « 850MHz CEMHTI (Orléans) ». https://infranalytics.fr/utilisateurs/plateformes/cemhti-orleans (consulté le 8 septembre 2022).

[22] E. L. Hahn, « Spin Echoes », Phys. Rev., vol. 80, no 4, p. 580-594, nov. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.80.580.

[23] A. Medek, J. S. Harwood, et L. Frydman, « Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids », J. Am. Chem. Soc., vol. 117, no 51, p. 12779-12787, déc. 1995, doi: 10.1021/ja00156a015.

[24] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, et S. Steuernagel, « ZFiltering in MQMAS NMR », Journal of Magnetic Resonance, Series A, vol. 123, no 1, p. 116-118, nov. 1996, doi: 10.1006/jmra.1996.0221.

[25] G. Wu, D. Rovnyak, et R. G. Griffin, « Quantitative Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Solids », J. Am. Chem. Soc., vol. 118, no 39, p. 9326-9332, janv. 1996, doi: 10.1021/ja9614676.

[26] Z. Gan, « Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning », J. Am. Chem. Soc., vol. 122, no 13, p. 3242-3243, avr. 2000, doi: 10.1021/ja9939791.

[27] H.-T. Kwak et Z. Gan, « Double-quantum filtered STMAS », Journal of Magnetic Resonance, vol. 164, no 2, p. 369-372, oct. 2003, doi: 10.1016/S1090-7807(03)00246-5.

[28] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt, et N. C. Nielsen, « Broadband dipolar recoupling in the nuclear magnetic resonance of rotating solids: A compensated C7 pulse sequence », The Journal of Chemical Physics, vol. 108, no 7, p. 2686-2694, févr. 1998, doi: 10.1063/1.475661.

[29] G. Teymoori, B. Pahari, B. Stevensson, et M. Edén, « Low-power broadband homonuclear dipolar recoupling without decoupling: Double-quantum 13C NMR correlations at very fast magic-angle spinning », Chemical Physics Letters, vol. 547, p. 103-109, sept. 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.07.053.

[30] T. Gullion et J. Schaefer, « Rotational-echo double-resonance NMR », Journal of Magnetic Resonance, vol. 81, no 1, p. 196-200, janv. 1989, doi: 10.1016/j.jmr.2011.09.003.

[31] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Proton-Selective 17O−H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths », J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no 46, p. 14758-14759, nov. 2006, doi: 10.1021/ja065415k.

[32] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Sensitivity Enhancement and Heteronuclear Distance Measurements in Biological 17O Solid-State NMR », J. Phys. Chem. B, vol. 110, no 32, p. 16089-16101, août 2006, doi: 10.1021/jp062809p.

[33] W. Strojek, M. Kalwei, et H. Eckert, « Dipolar NMR Strategies for Multispin Systems Involving Quadrupolar Nuclei: 31P{23Na} Rotational Echo Double Resonance (REDOR) of Crystalline Sodium Phosphates and Phosphate Glasses », J. Phys. Chem. B, vol. 108, no 22, p. 7061-7073, juin 2004, doi: 10.1021/jp037041c.

[34] E. Nimerovsky, R. Gupta, J. Yehl, M. Li, T. Polenova, et A. Goldbourt, « Phase-modulated LA-REDOR: A robust, accurate and efficient solid-state NMR technique for distance measurements between a spin-1/2 and a quadrupole spin », Journal of Magnetic Resonance, p. 7, 2014.

[35] Z. Gan, « 13C/14N heteronuclear multiple-quantum correlation with rotary resonance and REDOR dipolar recoupling », Journal of Magnetic Resonance, vol. 184, no 1, p. 39-43, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jmr.2006.09.016.

[36] Z. Gan, J. P. Amoureux, et J. Trébosc, « Proton-detected 14N MAS NMR using homonuclear decoupled rotary resonance », Chemical Physics Letters, vol. 435, no 1-3, p. 163-169, févr. 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2006.12.066.

[37] A. Lesage, M. Bardet, et L. Emsley, « Through-Bond Carbon−Carbon Connectivities in Disordered Solids by NMR », J. Am. Chem. Soc., vol. 121, no 47, p. 10987-10993, déc. 1999, doi: 10.1021/ja992272b.

[38] F. Fayon, C. Roiland, L. Emsley, et D. Massiot, « Triple-quantum correlation NMR experiments in solids using J-couplings », Journal of Magnetic Resonance, vol. 179, no 1, p. 49-57, mars 2006, doi: 10.1016/j.jmr.2005.11.002.

[39] H. Y. Carr et E. M. Purcell, « Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments », Physical Review, vol. 94, no 3, p. 630-368, mai 1954.

[40] S. Meiboom et D. Gill, « Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times », Review of Scientific Instruments, vol. 29, no 8, p. 688-691, août 1958, doi: 10.1063/1.1716296.

[41] R. Siegel, T. T. Nakashima, et R. E. Wasylishen, « Signal-to-noise enhancement of NMR spectra of solids using multiple-pulse spin-echo experiments », Concepts Magn. Reson., vol. 26A, no 2, p. 62-77, juill. 2005, doi: 10.1002/cmr.a.20038.

[42] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, et N. Chr. Nielsen, « QCPMG-MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei », Journal of Magnetic Resonance, vol. 131, no 1, p. 144-147, mars 1998, doi: 10.1006/jmre.1997.1341.

[43] F. H. Larsen, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, et N. Chr. Nielsen, « Solid-State QCPMG NMR of Low-γ Quadrupolar Metal Nuclei in Natural Abundance », J. Am. Chem. Soc., vol. 122, no 29, p. 7080-7086, juill. 2000, doi: 10.1021/ja0003526.

[44] J. A. Aguilar, M. Nilsson, G. Bodenhausen, et G. A. Morris, « Spin echo NMR spectra without J modulation », Chem. Commun., vol. 48, no 6, p. 811-813, 2012, doi: 10.1039/C1CC16699A.

Chapitre III :
Verres et vitrocéramiques nanostructurés dans le système SiO_2-Ga_2O_3-Nb_2O_5-Na_2O

Chapitre III : Verres et vitrocéramiques nanostructurés dans le système SiO_2-Ga_2O_3-Nb_2O_5-Na_2O

III. Verres de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O et séparation de phase

III.1. Introduction

Comme évoqué dans le chapitre I, les matériaux inorganiques transparents sont d'un grand intérêt et balayent un très large éventail d'applications pour des dispositifs de haute technologie. Parmi les matériaux inorganiques transparents, les monocristaux sont les plus utilisés, notamment dans le domaine des lasers de haute énergie [1]–[3], des scintillateurs [4], [5], et des lentilles optiques [6]. La production de ces monocristaux reste cependant longue et complexe (ségrégation des agents dopant, etc.). En remplacement des monocristaux, des céramiques polycristallines et transparentes constituent une classe émergente de matériaux, comme par exemple la céramique transparente YAG dopée Nd pour les applications lasers [7]. Ces céramiques transparentes seront abordées plus en détail dans le chapitre IV. Les vitrocéramiques [8] transparentes sont une autre classe de matériaux qui présentent un grand intérêt pour des applications optiques [9], telle que des concentrateurs solaires [10], des supports de mémoire optique [11], des miroirs de télescope [12], des amplificateurs [13] et des dispositifs électro-optiques [14]. Par rapport aux monocristaux et aux céramiques polycristallines obtenues par frittages, les matériaux vitrocéramiques offrent des avantages conséquents, comme la possibilité de moduler la gamme de composition chimique et d'élaborer des formes complexes à grande échelle.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'étude de nouveaux verres du système $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ($15 \leq x \leq 2.5$), dans le but d'élaborer des vitrocéramiques aux propriétés optiques potentiellement intéressantes. Ce travail s'inspire des études effectuées par Chenu et al. [15], [16] dans le système $(100\text{-}x\text{-}y)GeO_2$–$xZnO$–$yGa_2O_3$(+$zNa_2O$) pour lequel il est possible d'élaborer des verres nanostructurés avec une séparation de phase de type nucléation croissance. A partir de ces verres, il est possible d'obtenir des vitrocéramiques transparentes constituées d'une matrice vitreuse germanate incluant des nano-cristaux de spinelle $ZnGa_2O_4$ d'une taille comprise entre 5 et 10 nm. Après dopage par des métaux de transition, tel que Mn^{2+} ou Ni^{2+} en substitution avec Zn^{2+}, ou bien avec Cr^{3+} en substitution du Ga^{3+}, la vitrocéramique présente une très bonne transparence dans le visible et l'infrarouge, ainsi que des propriétés de luminescence persistante provenant de l'ensemble du volume du matériau (Figure III-2). Dans ce système, il a été montré que la quantité de Na_2O dans la composition a un impact direct sur la taille de la séparation de phase (Figure III-1). En ajustant la composition du verre (variation des teneurs en ZnO, Ga_2O_3 et GeO_2) et la quantité de Na_2O, il est possible de contrôler la taille des

domaines de type $ZnGa_2O_4$ dans le verre (de 10 à 90 nm). De plus, il est possible pour les plus fortes teneurs en GeO_2 (>80%mol) de passer d'une séparation de phase de type nucléation croissance à spinodale.

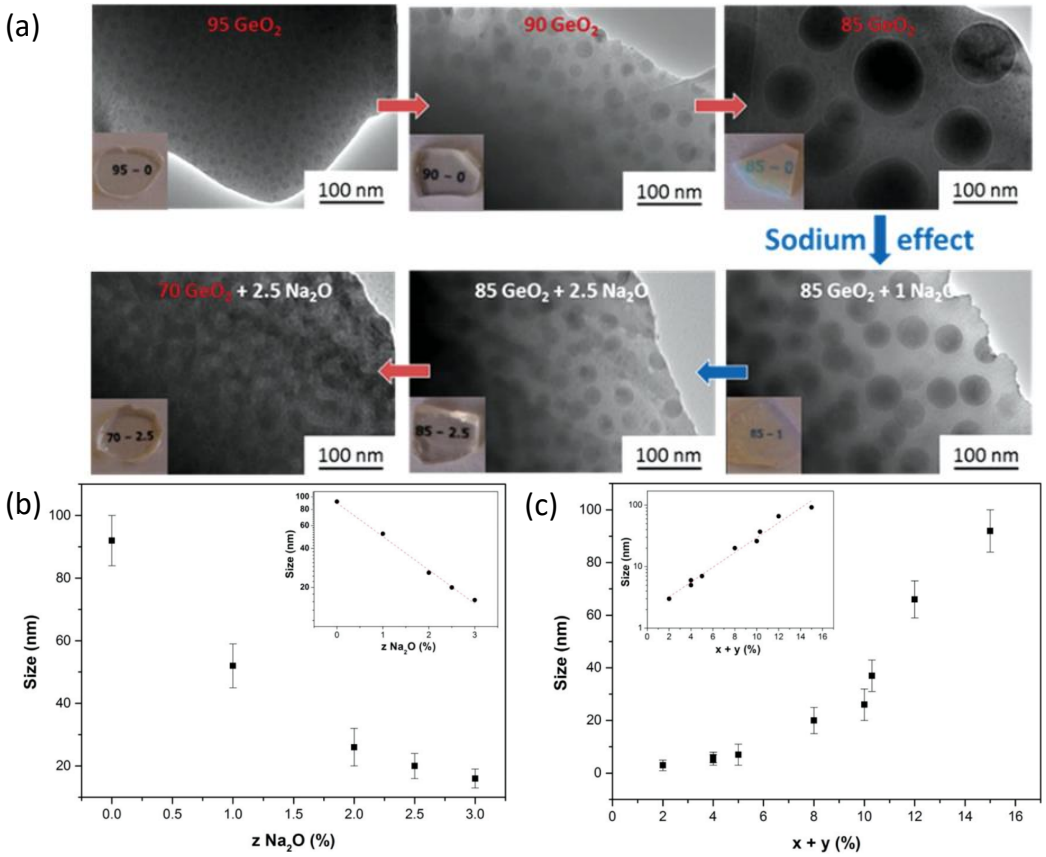


Figure III-1. (a) Images obtenues en MET pour les échantillons du système $(100\text{-}x\text{-}y)GeO_2–xZnO–yGa_2O_3$ $(+zNa_2O)$ où x=y dans ces exemples, (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des nano-domaines de la composition $85GeO_2\text{-}7.5ZnO\text{-}7.5Ga_2O_3\text{-}zNa_2O$ en fonction du pourcentage molaire z Na_2O, (c) et dans les verres $(100\text{-}x\text{-}y)GeO_2\text{-}xZnO\text{-}yGa_2O_3$ en fonction de x+y. Les graphiques à échelle logarithmique correspondants sont présentés en encart et les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type de la distribution des tailles des nano-domaines [15].

Dans la continuité de ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouvelles vitrocéramiques contenant des domaines cristallins de composition $GaNbO_4$. En effet, la phase $GaNbO_4$ dopée avec des métaux de transition présente des propriétés optiques, mécaniques et électriques prometteuses [17]–[19]. Dans cette optique, nous avons sélectionné la composition $(60SiO_2\text{-}8Ga_2O_3\text{-}8Nb_2O_5)\text{-}xNa_2O$ avec une teneur variable en Na_2O ($15 \leq x \leq 2.5$). Nous avons ici choisi une matrice silicate et nous avons fixé le rapport Ga_2O_3/Nb_2O_5 à 1 pour favoriser une séparation de phase avec des domaines de composition $GaNbO_4$ [20]. L'effet du rôle du sodium dans nos compositions sur la taille des nano-domaines sera particulièrement étudié à la vue de son importance dans la précédente étude.

Dans un premier temps, nous aborderons la synthèse des verres de ce système. Dans la suite, nous décrirons la caractérisation structurale de ces nouveaux verres par une approche multi-

échelle, de l'échelle à grande distance (DRX, Microscopie Electronique en Transmission) jusqu'à l'environnement local des atomes (RMN du solide). Ces matériaux seront notamment caractérisés par les méthodes de RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{71}Ga, ^{23}Na, ^{93}Nb à différents champs magnétiques qui permettent d'obtenir des informations structurales détaillées à courte et longue portée dans les systèmes désordonnés [21], et nous avons aussi exploré les potentialités offertes par les méthodes de double résonance ^{29}Si-{^{71}Ga/^{93}Nb/^{23}Na} pour sonder les mécanismes de séparation de phase dans ces systèmes.

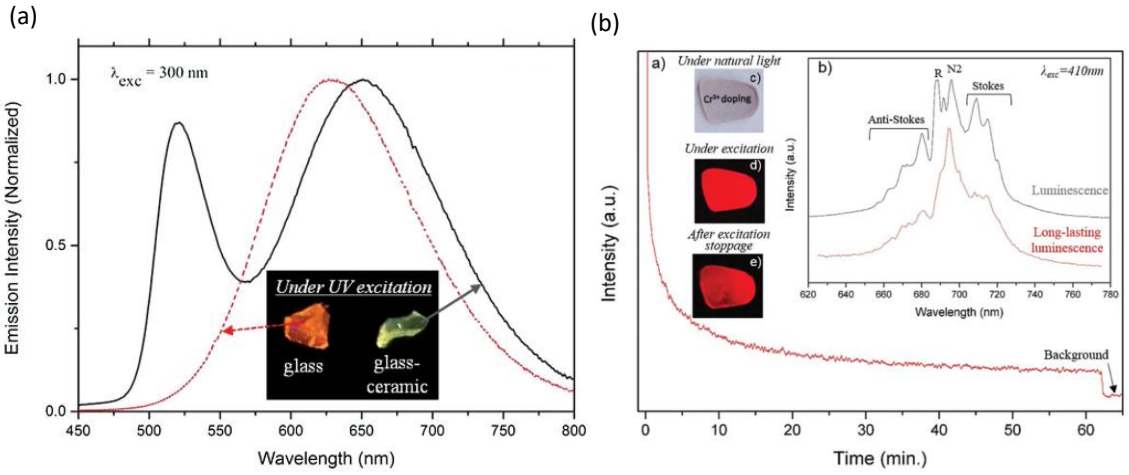


Figure III-2. (a) Spectres de fluorescence excités par UV enregistrés sur un verre 90GeO_2-5ZnO-5Ga_2O_3 dopé au Mn^{2+} à 0,1% (ligne pointillée rouge) et sur une vitrocéramique (ligne noire pleine). Une image des échantillons luminescents sous excitation UV est incorporée [15] ; (b) vitrocéramique de composition 55SiO_2-5Na_2O-17ZnO-23Ga_2O_3 dopée à 0,05% de Cr^{3+} élaborée à 1000°C. Des images de la vitrocéramique ont été enregistrées (en utilisant différents temps d'exposition) sous (c) lumière naturelle, (d) excitation (luminescence) et (e) après arrêt de l'excitation (luminescence persistante). L'échantillon est légèrement plus épais sur le côté droit et met donc en évidence un effet de volume de l'émission de luminescence longue durée [16].

III.2. Synthèse des verres parents

Les verres de ce système ont été réalisés par la méthode classique de fusion-trempe du mélange vitrifiable, comme décrit au Chapitre II. Pour cela, les précurseurs SiO_2 (Alfa Aesar, pureté 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa Aesar, pureté 99.999%), Nb_2O_5 (Strem Chemical, 99.995%), et Na_2CO_3 (Strem Chemical, pureté 99.5%, anhydre), ont d'abord été séchés (900°C pour chaque oxyde), avant d'être pesés à la stœchiométrie requise. Pour pouvoir réaliser certaines expériences RMN des échantillons enrichis en ^{29}Si ont été synthétisés à partir de $^{29}SiO_2$ (99.33% ^{29}Si, CortecNet). Les précurseurs ont été mélangés dans un mortier en agate à l'aide d'un peu d'éthanol et le mélange est ensuite séché à 100°C pendant 2h.

Le mélange de poudre, placé dans un creuset en platine rhodié (Rh10%), est soumis à un cycle de décarbonatation à 900°C pendant 6h. L'échantillon est ensuite fondu puis trempé en suivant le cycle thermique optimal suivant :

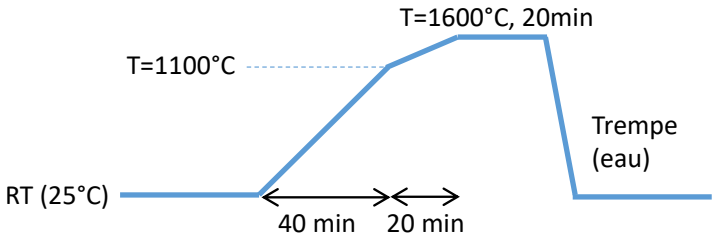


Figure III-3. Cycle thermique utilisé lors de la synthèse des verres de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O (x=15, 10, 7, 4, 2.5).

Utiliser des températures d'élaboration plus basses ne permet pas de fondre entièrement les précurseurs, et utiliser une plus haute température augmente le risque de faire évaporer les précurseurs les plus volatils comme Na_2O ou Ga_2O_3 et donc de changer la composition nominale. Le verre est trempé en immergeant le creuset dans de l'eau afin de maximiser la vitesse de trempe. Dans ce but, la masse des échantillons est limitée à 0.5g par fusion. Cependant, il reste difficile d'éviter un début de cristallisation lors du refroidissement pour certaines compositions. Cette technique de synthèse nous a quand même permis de fabriquer des verres avec une gamme de composition assez large et avec des teneurs en Na_2O variant de x = 2.5 jusqu'à 15 %mol de Na_2O. Comme observé sur les photographies des échantillons (Figure III-6), on obtient des verres transparents, opalescents, ou encore opaques en fonction de la teneur en Na_2O, indiquant la présence d'une séparation de phase avec des domaines de taille nanométriques (10 -100 nm).

III.2.1. Températures caractéristiques

Le caractère complétement amorphe des échantillons a été vérifié par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. Pour certaines compositions, il est difficile d'obtenir un échantillon totalement vitreux certainement lié à une vitesse de trempe pas assez rapide. Ce phénomène est mis en évidence sur les diffractogrammes obtenus (Figure III-4, flèches noires) et sur lesquels on peut distinguer des pics de diffraction de très faibles intensités pour certaines compositions.

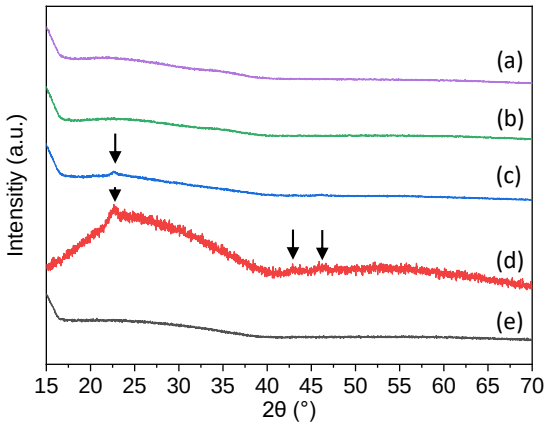


Figure III-4. Diffractogramme (DRX) sur poudre des verres de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O (a) x=2.5, (b) x=4, (c) x=7, (d) x=10, (e) x=15. Les flèches noires pointent sur les signes de cristallisation détectée pour certains échantillons après la trempe du verre.

Les températures caractéristiques des verres (essentielles pour l'élaboration de vitrocéramiques) ont été mesurées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Les courbes DSC des échantillons x=15, x=4 et x=2.5 Na_2O sont présentées à la Figure III-5. Dans le cas d'un verre à séparation de phase, la détermination de la température de transition vitreuse T_g devient souvent délicate et les thermogrammes obtenus sont très accidentés, compliquant la détermination des températures caractéristiques. Pour les compositions x = 2.5 et x=4, plusieurs pics de cristallisation sont présents. Les phases cristallines associées à ces pics de cristallisation seront identifiées dans un second temps lors de la réalisation de traitements thermiques décrits dans la section III.5.1. Pour le verre de composition x=15, la température de transition vitreuse T_g est d'environ 670°C et elle semble diminuer jusqu'à 465°C pour le verre x=2.5 Na_2O qui présente une séparation de phase.

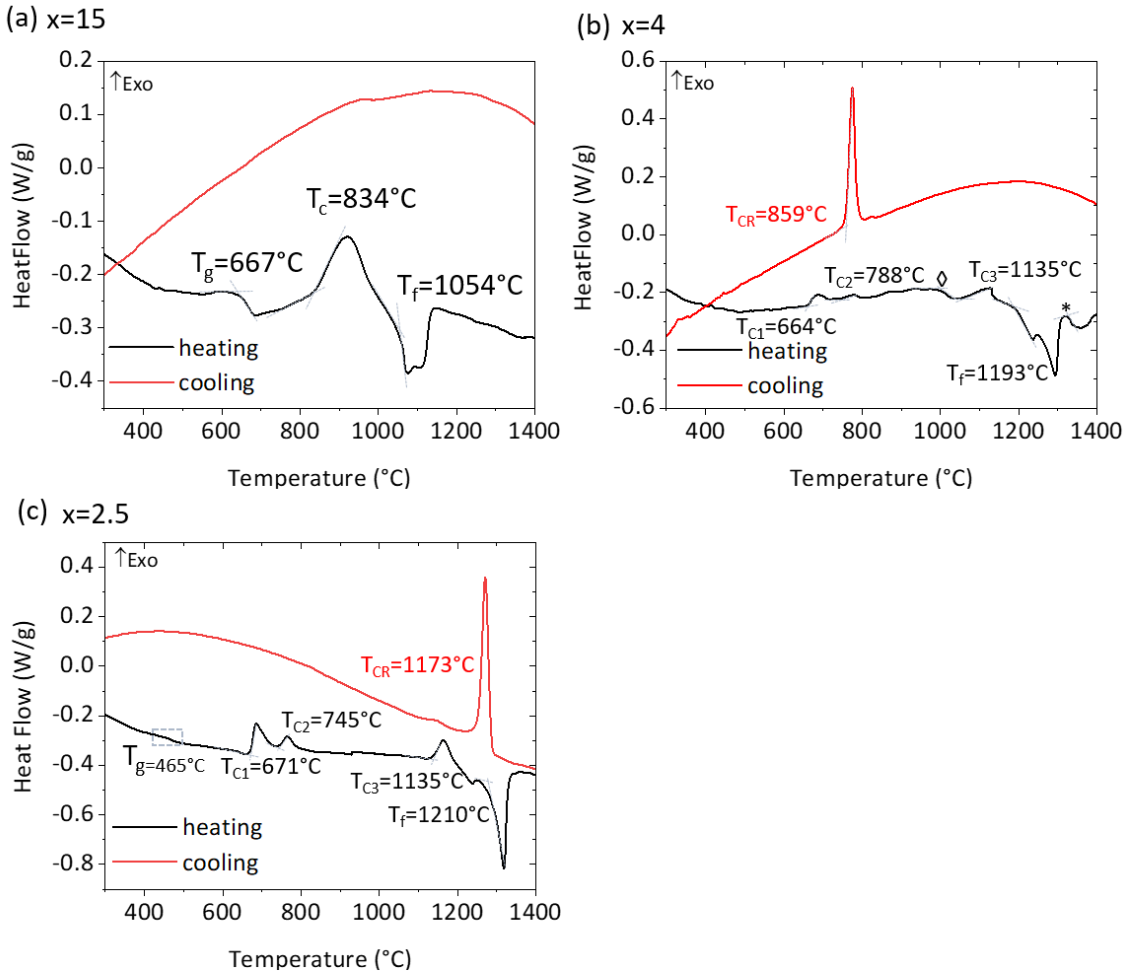


Figure III-5. Thermogrammes DSC réalisés sur les compositions $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O (a) x=15 $m_{échantillon}$=370mg, (b)x=4 $m_{échantillon}$=257mg, (c)x=2.5 $m_{échantillon}$=238mg, ◊T=1020°C, *T=1329°C.

III.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission et analyse de la composition chimique

La microstructure des différents verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O et leurs compositions chimiques ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure III-6) et spectroscopie des RX à dispersion d'énergie (EDS ou EDX). Pour ces analyses, les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone amorphe. Ils ont été observés soit à 200kV avec un microscope de type CM20 (LaB_6), soit analysés avec une microscope ARM 200CF à une tension d'accélération fixée à 80 kV afin d'éviter une détérioration de la structure des verres sous le faisceau d'électrons.

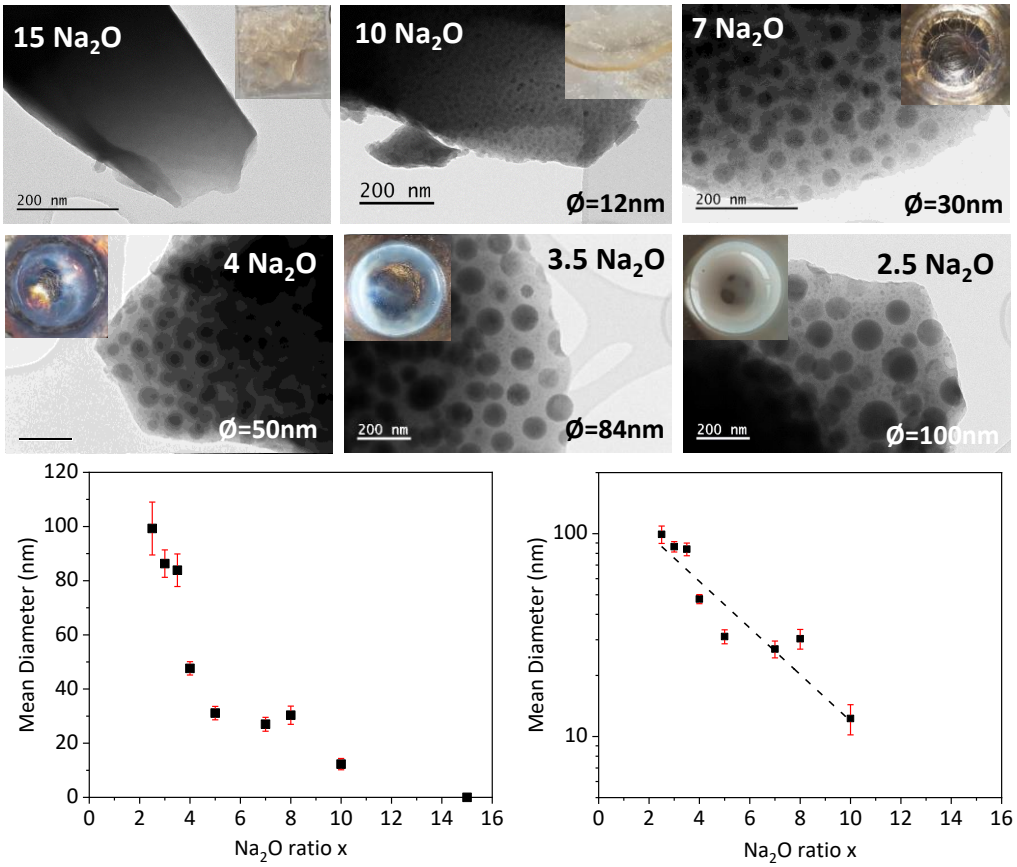


Figure III-6. (En haut) Images MET en champ clair des échantillons de la série de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x=15, 10, 7, 4, 3.5 et 2.5 et la photographie correspondante en encart. En bas à droite, graphique représentant l'évolution de la taille des nodules en fonction du pourcentage molaire x de Na_2O dans la composition ; (en bas à gauche) même graphique avec une échelle logarithmique. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type de la distribution des tailles des nano-domaines.

Pour le verre avec une teneur en Na_2O de 15%mol, les images obtenues par microscopie ne présentent pas de différence de contraste, indiquant la présence d'un verre homogène. En revanche, pour tous les verres avec une teneur en Na_2O plus faible, les clichés de microscopie montrent clairement l'apparition d'une séparation de phase avec des nodules typiques d'un mécanisme de nucléation-croissance. Ces nodules sont de forme sphérique et sont répartis de

manière homogène dans la matrice. Ils apparaissent avec un contraste plus foncés indiquant une concentration en éléments lourds de la composition (Nb et Ga) plus forte que dans la matrice. Pour certaines compositions (x=10 et 7), on observe la présence d'une très petite quantité de cristaux dans les nodules, en accord avec la présence de pics de très faible intensité sur les diffractogrammes associés (Figure III-4). Sur ces images, on observe clairement une augmentation de la taille des nodules lorsque le taux de Na_2O diminue, comme observé dans les verres du système (100-x-y)GeO_2–xZnO–yGa_2O_3-zNa_2O [15], [16]. Pour les compositions x=4 et 2.5, les gros nodules (100 nm) présentent un contour très bien défini alors que pour la composition x=10, les nodules sont de petite taille (12 nm) et présentent un contour plus diffus sur les images. Pour les faibles teneurs en Na_2O, on peut aussi noter la présence d'une séparation de phase secondaire avec l'apparition de nodules d'une taille inférieure à 10 nm, en plus des nodules de grosse taille. L'évolution de la taille des nodules en fonction la teneur en Na_2O est représentée sur la Figure III-6 et on observe les mêmes tendances que celles décrites pour les verres (100-x-y)GeO_2–xZnO–yGa_2O_3-zNa_2O [15] (Figure III-1).

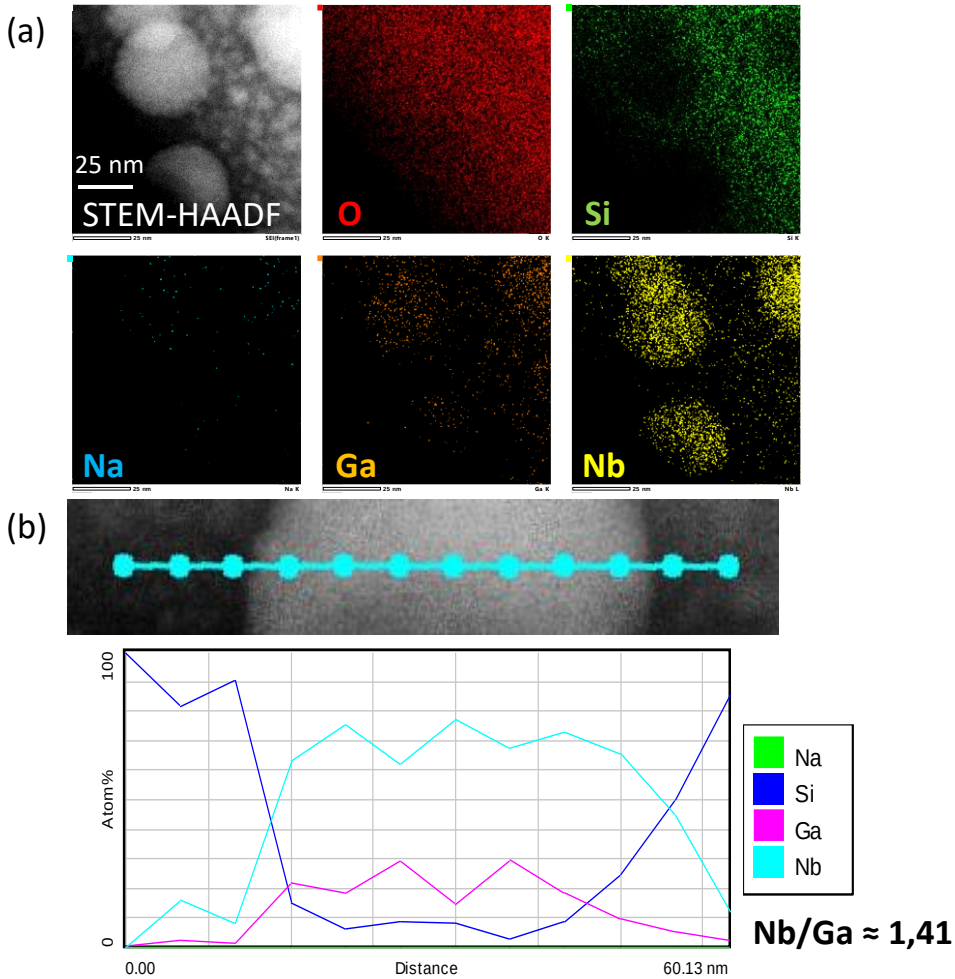


Figure III-7. (a) Images STEM-HAADF de l'échantillon de composition 60SiO_2-8Ga_2O_3-8Nb_2O_5-4Na_2O et cartographies élémentaires associées obtenues par EDX (b) Profil de composition réalisé sur un gros nodule du même échantillon et son graphique de compostion des cations associé.

Nous avons réalisé des analyses EDX afin de déterminer les compositions chimiques de la matrice et des nodules, pour les échantillons $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x=4 et 2.5. Les résultats obtenus pour la composition x=4 sont présentés en Figure III-7. Les cartographies élémentaires montrent clairement la présence majoritaire de Nb et Ga au sein des gros nodules alors que la matrice apparait très riche en Si. Ceci confirme la formation de nodules très riches en Ga et Nb dans une matrice silicatée. Des profils de composition chimique des gros nodules ont été mesurés pour les verres avec x=2.5 et 4. Pour ces échantillons, on obtient des rapports Nb/Ga assez similaires de 1.41 (x=4) et 1.35 (x=2.5). Ce rapport indique une légère sur-stœchiométrie en niobium par rapport à la composition initialement visée $GaNbO_4$ (Nb/Ga =1). Pour les verres avec x=4 et 2.5, les compositions cationiques moyennes déterminées (% atomique) pour la matrice sont respectivement 82%Si-8%Ga-8%Nb-(2%Na) et 92.5%Si-2.5%Ga-5%Nb-(0%Na), sachant que le sodium est difficile à quantifier par cette méthode (migration sous le faisceau d'électrons). Nous avons également analysé la composition chimique des petits nodules associés à la séparation de phase secondaire (Figure III-8). Les profils de concentration obtenus indiquent que les petits nodules sont majoritairement riches en gallium et en niobium, avec des compositions moyennes (% atomique) 65%Si-20%Ga-15%Nb et 71%Si-19%Ga-9%Nb pour les verres avec x=4 et 2.5 Na_2O respectivement. On notera que la quantification du Si pour ces nodules de petites tailles est délicate et très certainement surestimée, dû à un effet de la matrice qui masque la composition des petits nodules.

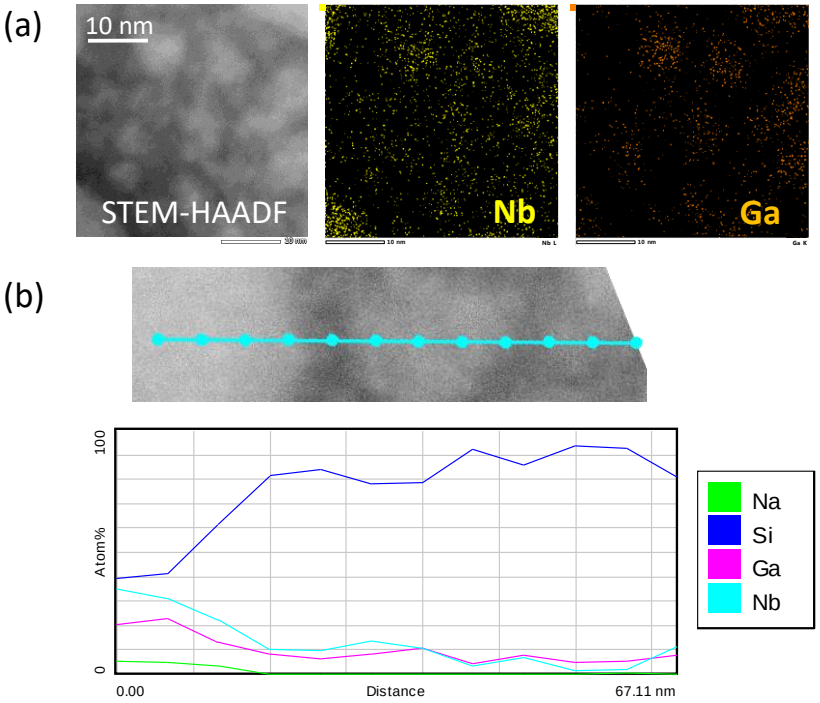


Figure III-8. (a) Images STEM-HAADF de la démixtion secondaire de l'échantillon de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-$4Na_2O$ et cartographies du Ga et Nb associées obtenues par EDX, (b) Profil élémentaire des cations réalisé pour la même composition sur les petits nodules.

Ces analyses ont donc permis de confirmer la présence de séparation de phase et d'estimer les compositions chimiques globales des nodules amorphes et de la matrice vitreuse. Si la teneur en Na_2O semble jouer un rôle primordial dans le mécanisme de séparation de phase, les concentrations en Na des différentes phases n'ont pas pu être déterminées avec fiabilité par cette technique. Pour aller plus loin dans la caractérisation des verres de ce système et la compréhension du mécanisme de séparation de phase, nous avons tenté dans la suite de caractériser par RMN du solide les changements d'environnements locaux dans ces verres, associés aux mécanismes de séparation de phase.

III.4. Caractérisation des verres et étude de la séparation de phase à l'échelle locale par RMN du solide

Pour caractériser l'évolution de la structure locale des différents cations lors de la séparation de phase dans les verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O et mieux comprendre leurs rôles respectifs, nous avons tout d'abord réalisé une étude par RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb. Pour aller plus loin dans la caractérisation du mécanisme de séparation de phase qui conduit à l'apparition de nodules riches en Nb et Ga dans une matrice vitreuse très riche en Si, nous avons ensuite entrepris des expériences MAS de double résonance hétéronucléaire ^{29}Si-{^{23}Na}, ^{29}Si-{^{71}Ga} et ^{29}Si-{^{93}Nb} afin de sonder l'évolution des proximités spatiales entre hétéro-atomes. Les paramètres expérimentaux utilisés pour enregistrer les spectres RMN présentés dans les figures de ce chapitre sont rassemblés à la partie III.7.

III.4.1. Etude par RMN MAS de ^{29}Si

Comme mentionné avant, nous avons synthétisé des échantillons enrichis (99%) en isotope ^{29}Si pour certaines compositions (x = 15, 4 et 2.5 Na_2O), afin d'augmenter la sensibilité et réduire la durée d'acquisition des expériences de double résonance ^{29}Si. Nous présentons ici les spectres RMN MAS ^{29}Si obtenus pour les échantillons enrichis avec x = 15, 4 et 2.5 et en abondance naturelle (4.7% ^{29}Si) pour les autres compositions (x= 10 et 7). Les déplacements chimiques ^{29}Si sont référencés par rapport à une solution de Tétramethylsilane (0 ppm) [22].

Les spectres MAS ^{29}Si quantitatifs des différents verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O sont présentés à la Figure III-9. Pour le verre homogène x=15, le spectre ^{29}Si est constitué d'une raie large (fwhm ~20 ppm) de forme gaussienne et centrée à -94 ppm. D'après les gammes de déplacement chimique isotrope ^{29}Si associées aux différents environnements SiO_4 de type Q^n (ou n est le nombre d'atomes d'oxygène pontants formant des liaisons Si-O-Si) dans les verres silicatés [23]–[26], la raie observée pourrait être associée principalement à des unités de type Q^3. Cependant la largeur de raie suggère la présence d'une distribution d'espèce et la présence

possible d'unités Q^2 et Q^4. En considérant aussi l'effet de la substitution d'un tétraèdre SiO_4 par un AlO_4 en seconde sphère de coordinance de Si [27] (déplacement de 5 ppm) et en supposant qu'il est du même ordre de grandeur pour la substitution par une unité GaO_4, on peut également supposer la présence d'environnements de type Q^4_{mGa} et Q^3_{mGa} avec m = 1 ou 2 dans la structure du verre homogène. Si l'influence des cations modificateurs (M^+ et M^{2+}) sur le déplacement chimique ^{29}Si est bien connue, les effets associés à la présence du niobium en second sphère de coordinance de Si ne sont en revanche pas décrits dans la littérature. Sur les spectres MAS ^{29}Si des verres avec séparation de phase, on observe un déplacement de la raie (~13ppm) vers des déplacements chimiques plus négatifs et une forme de plus en plus asymétrique lorsque la teneur en Na_2O diminue. Pour les verres x=4 et 2.5, on reporte une intensité maximale à un déplacement chimique isotrope d'environ -108 ppm, caractéristique d'environnement de type Q^4. Ceci indique clairement une repolymérisation du réseau silicate qui peut être associée à la fois, à une diminution de la quantité de cation Na (modificateur de réseau) dans la composition globale, et à une ségrégation des cations Nb et Ga en dehors du réseau silicate en accord avec les analyses par microscopie et EDX.

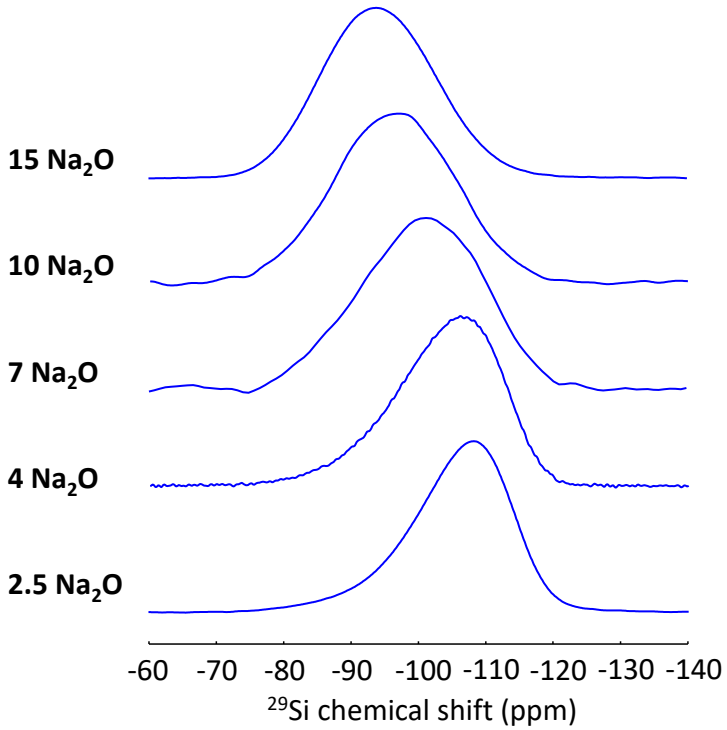


Figure III-9. Spectres MAS ^{29}Si quantitatifs de la série de verre $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x=15, 10, 7, 4 et 2.5. Les spectres des échantillons enrichis en ^{29}Si ont été enregistrés à 9.4 T avec une fréquence de rotation de 14 kHz et un temps de répétition de 65s (x=15 et 4) et 80s (x=2.5). Les spectres des échantillons en abondance naturelle (x=10 et 7) ont été obtenus à 7.0 T (MAS 14kHz) avec un temps de répétition de 60s.

Pour sonder plus en détail la structure des verres démixés pour lesquels on observe une seconde séparation de phase à faible teneur en Na_2O, nous avons réalisé des mesures de temps de relaxation longitudinal de ^{29}Si. En effet, les variations de composition chimique entre différentes phases peuvent se traduire par des variations des temps de relaxation, ce qui peut permettre d'obtenir un contraste entre les signaux associés à différentes phases dans le spectre MAS ^{29}Si. Les temps de relaxation longitudinaux T_1 de ^{29}Si ont été donc mesurés par une expérience de saturation-récupération (Chapitre II) pour les échantillons enrichis en ^{29}Si avec x=15, 4 et 2.5 (Figure III-10). Pour le verre homogène x=15, on observe une courbe de relaxation de type exponentielle avec une constante de relaxation T_1 de ~650 s. Pour les verres à séparation de phase (x=4 et 2.5), la courbe ne peut plus être parfaitement décrite avec une seule courbe exponentielle. On note aussi une forte variation de la forme et de la position de la raie ^{29}Si en fonction du temps de récupération (Figure III-10). Ceci suggère la présence de différents types d'environnement Si associés à la présence de plusieurs phases amorphes avec différentes constantes de relaxation T_1 de ^{29}Si.

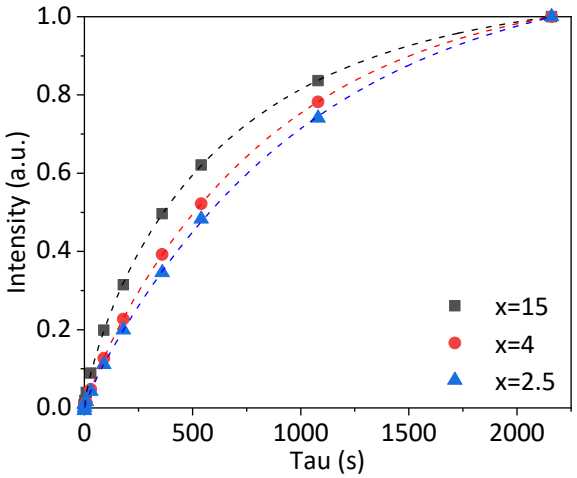


Figure III-10. Evolution de l'intensité totale (intégrale) du spectres MAS ^{29}Si dans une expérience de saturation-récupération avec différents temps de récupération pour les verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O enrichis en ^{29}Si. Les points noirs, rouges et bleus correspondent à x=15, 4 et 2.5. Les courbes représentent la simulation par un modèle mono-exponentiel pour x=15 (T_1 = 650 s) et bi-exponentiel (90%T_1 = 950 -1100s et 10%T_1=30-60s) pour x=4 et 2.5.

La Figure III-11 présente une comparaison des spectres MAS ^{29}Si avec des durées de récupération différentes pour les verres x=15 et 2.5. Pour le verre homogène, les spectres obtenus avec des durées longues et courtes sont identiques. Au contraire, pour le verre x=2.5, on observe une variation de la forme et la position du spectre : une contribution dominante (sur le spectre quantitatif) avec des déplacements chimiques isotropes ^{29}Si vers -110 ppm (typiques d'unité Q^4) et un T_1 de ~1000 s, et une contribution moins abondante avec des déplacements chimiques ^{29}Si dans la gamme de -90 à -105 ppm et un T_1 plus court de 30 à 60 s. Ceci indique la présence d'une phase amorphe principale, riche en unité Q^4 formant un réseau silicate très polymérisé et qui

correspond à la matrice, et d'au moins une phase secondaire plus dépolymérisée. En accord avec les observations par microscopie, cette dernière pourrait être attribuée aux nodules de petite taille riches en Si, et potentiellement aux environnements Si à l'interface avec les gros nodules Nb/Ga.

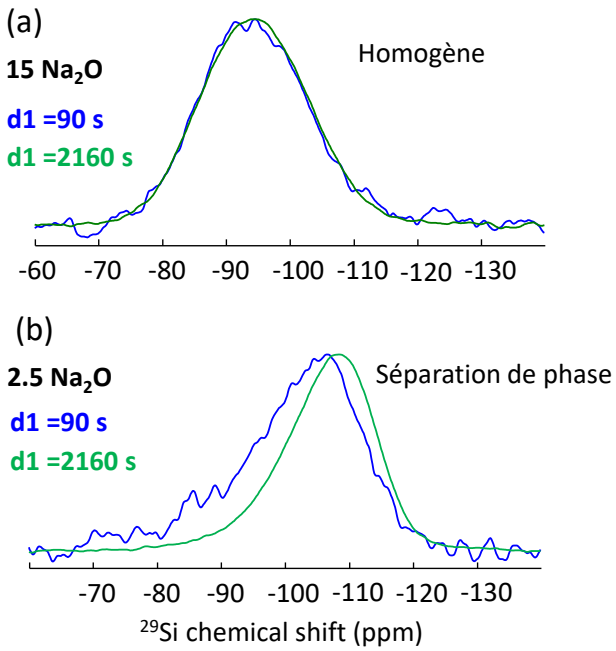


Figure III-11. Comparaison des spectres MAS ^{29}Si obtenus pour des temps de récupération (d1) courts (90s, bleu) et long (2160s, vert) dans une expérience de saturation-récupération (9.4 T, MAS 14 kHz). Les spectres sont normalisés à la plus haute intensité pour (a) le verre homogène x=15 et (b) le verre à séparation de phase x=2.5.

III.4.2. Etude par RMN MAS de ^{23}Na

Le sodium ^{23}Na est un noyau de spin I=3/2 avec une abondance naturelle de 100% et un moment quadripolaire de 10.4 fm^2. Il est principalement affecté par les interactions quadripolaires et possède une gamme de déplacement chimique isotrope assez faible (~40 ppm) qui est principalement corrélée aux variations des distances Na-O [28]. Comme rappelé au Chapitre I, le sodium joue un rôle de modificateur de réseau dans les verres d'oxydes mais aussi de compensateur de charge d'unités AlO_4^- ou GaO_4^- dans les silicates.

Les spectres RMN MAS ^{23}Na des verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O, enregistrés à différents champs magnétiques de 9.4 et 17.6 T et référencés par rapport à une solution aqueuse de NaCl 1M [22], sont présentés la Figure III-12. Les spectres MAS ^{23}Na à 9.4 T montrent tous une forme de raie large et asymétrique avec un flanc trainant vers la droite (basses fréquences), qui est caractéristique d'une distribution d'élargissements quadripolaire de second ordre comme souvent observé pour ^{23}Na dans les verres d'oxyde. Sur les spectres MAS ^{23}Na obtenus à plus haut champ magnétique afin de réduire les élargissements dus à l'interaction quadripolaire de second-

ordre, on observe une forme différente avec un flanc trainant vers les hautes fréquences suggérant la présence de plusieurs contributions recouvrantes.

Lorsque la quantité de Na_2O diminue dans les échantillons, on observe un déplacement de la raie ^{23}Na vers les bas déplacements chimiques sur les spectres à 9.4 et 17.6 T (Figure III-12). A un champ de 17.6 T, le barycentre du spectre ^{23}Na est de -12 ppm pour le verre homogène (x=15) et se situe entre -14 ppm et -16 ppm pour les plus faibles teneurs en Na_2O. En s'appuyant sur les travaux de la littérature sur les verres de silicate de sodium [29], cette évolution pourrait être associée à une variation des distances Na-O traduisant une modification du rôle structural du sodium au sein du réseau vitreux. En effet, le déplacement chimique ^{23}Na dépend de la distance moyenne Na-O qui est reliée au nombre d'atomes d'oxygènes pontants (BO) et non pontants (NBO) dans sa première sphère de coordinance, et donc au rôle modificateur ou compensateur du sodium [29].

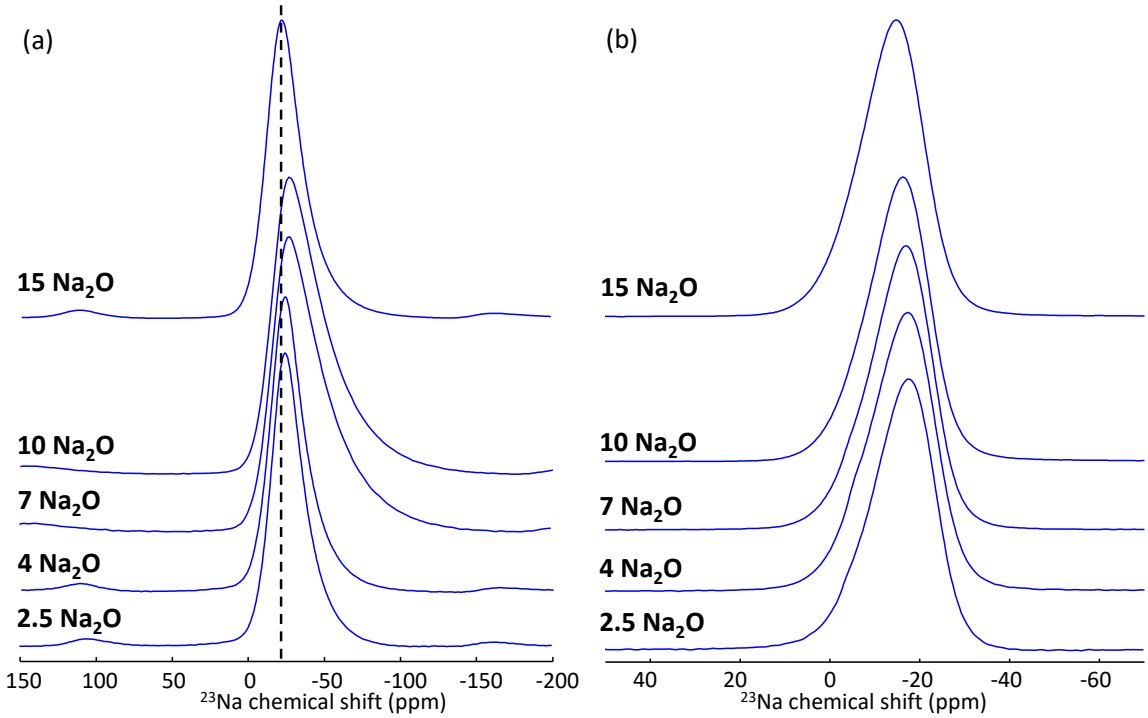


Figure III-12. (a) Spectres MAS ^{23}Na quantitatifs enregistrés à 9.4 T (MAS 14kHz) pour les verres de composition x=15, 4 et 2.5 et enregistrés à 7.0 T (MAS 14kHz) pour les verres avec x=10 et 7. (b) Spectres MAS ^{23}Na quantitatifs des mêmes échantillons acquis à 17.6 T (MAS 30 kHz). La ligne en pointillé sert de guide pour mettre en évidence la variation de la position maximum du pic.

Afin d'augmenter la résolution spectrale, nous avons enregistré des spectres 2D MQ-MAS ^{23}Na à haut champ magnétique (17.6 T). Les spectres obtenus sont présentés à la Figure III-13. Sur ces spectres MQ-MAS, on observe un fort étalement du spectre le long de la diagonale associé à une forte distribution de déplacement chimique isotrope. Nous n'observons pas d'amélioration de la résolution spectrale dans la dimension isotrope de ces spectres MQ-MAS, ce qui traduit la présence d'une distribution de δ_{iso} ^{23}Na relativement continue et qui domine l'élargissement du

spectre MAS à 17.6 T. Nous avons néanmoins tenté de simuler les spectres MQ-MAS et MAS à deux champs magnétiques avec deux contributions ^{23}Na associées à des environnements Na plutôt modificateurs de réseau ou plutôt compensateurs de charge. Afin de rendre compte de la distribution de l'interaction quadripolaire, nous avons utilisé le modèle de distribution des paramètres quadripolaire gaussien isotrope (GIM) de Czjzek [30] couramment employé dans les verres d'oxydes [31], [32]. Nous avons aussi considéré une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope. Les simulations des spectres MQ-MAS à 17.6 T et des spectres MAS à 9.4 et 17.6 T avec deux contributions sont représentés en Figure III-13 et Figure III-14 et les paramètres RMN utilisés pour ces simulations sont répertoriés à la Table III-1.

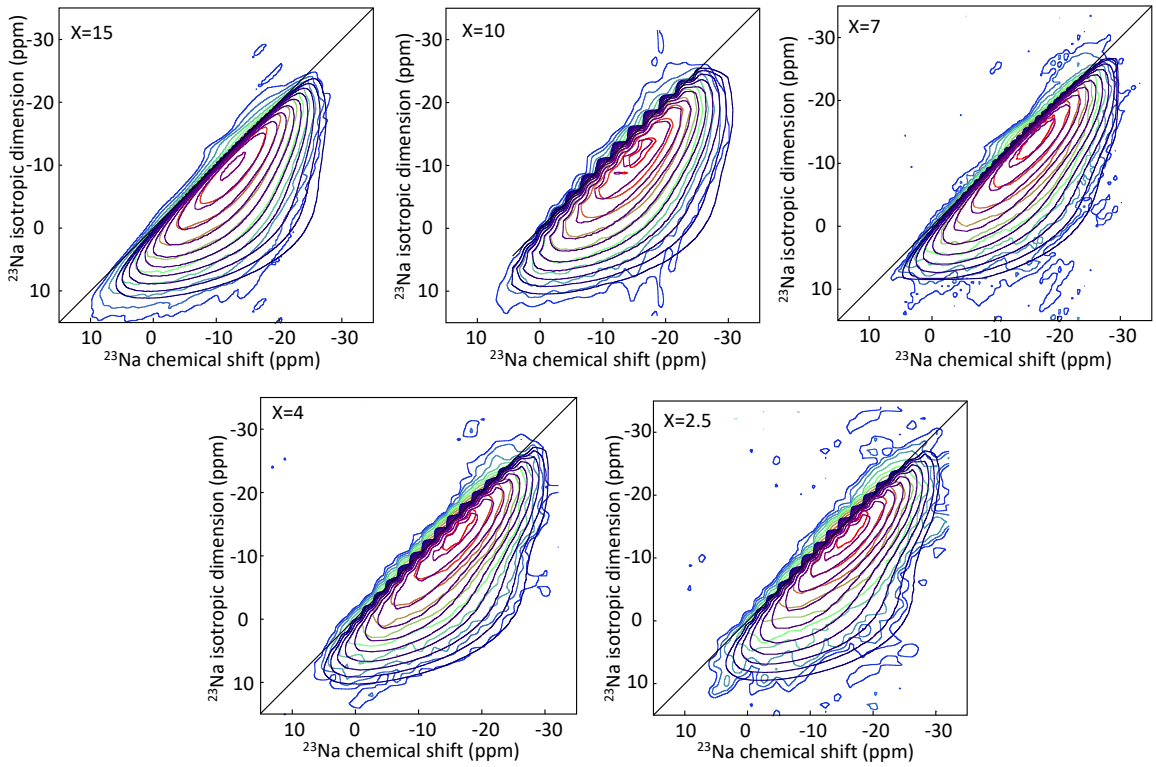


Figure III-13. Spectres MQ-MAS ^{23}Na enregistrés à 17.6 T avec une fréquence de rotation de 30 kHz, pour les échantillons $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x=15, 10, 7, 4, 2.5. Les simulations des spectres 2D sont représentées par les niveaux de contours en violet.

Dans ces simulations, la contribution avec un déplacement chimique isotrope ^{23}Na de ~-6 ppm et une constante de couplage C_Q~3 MHz est attribuée aux environnements Na modificateurs et la contribution avec un déplacement chimique isotrope ^{23}Na d'environ -15 ppm et une constante de couplage C_Q~2 MHz est attribuée aux environnements Na de type compensateurs de charge. L'évolution des intensités relatives des deux contributions estimées à partir des spectres MAS quantitatifs à 9.4 T est représentée en Figure III-15.

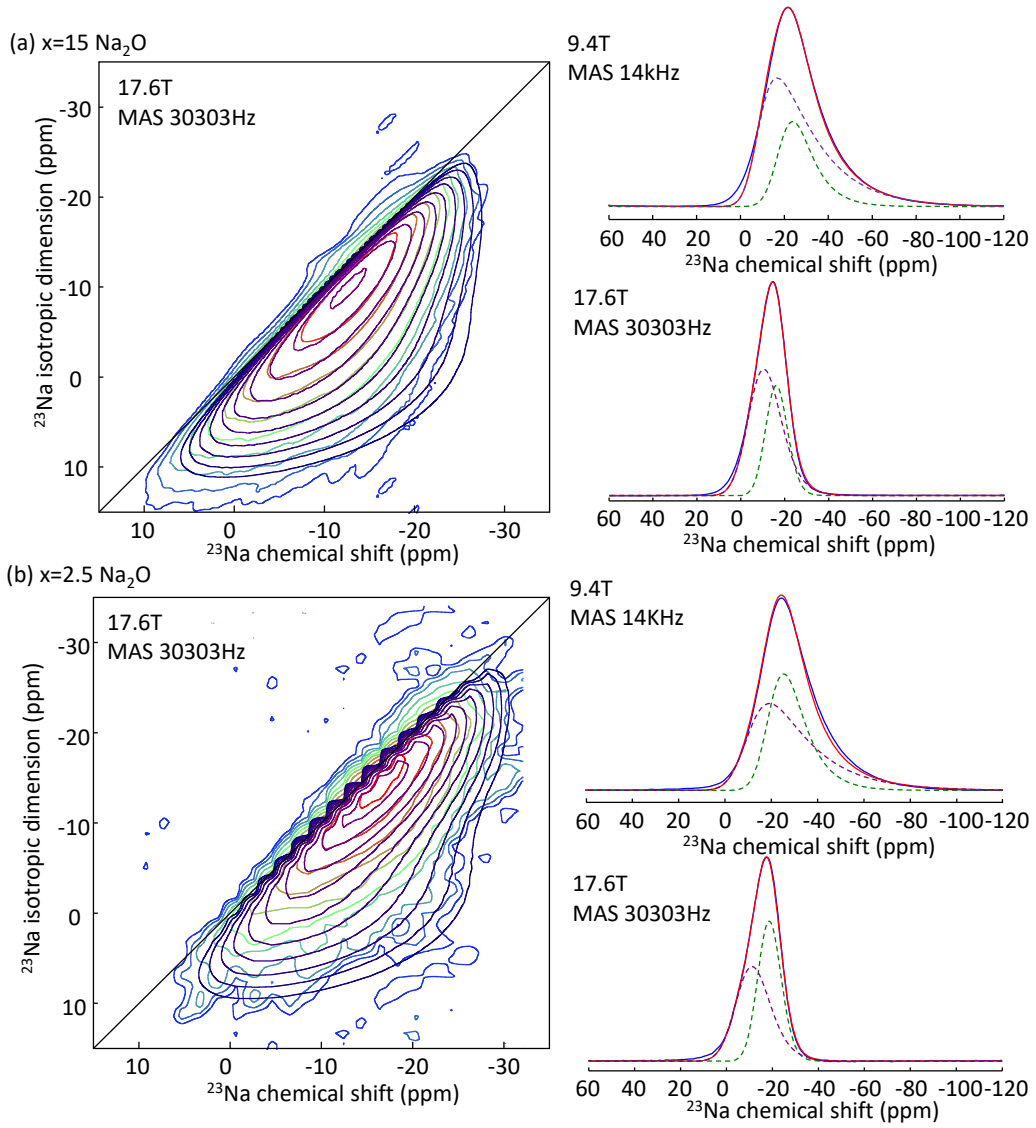


Figure III-14. Spectres MQ-MAS à 17.6T et MAS quantitatifs à 9.4 et 17.6 T et leurs simulations en considérant deux contributions (a) pour le verre homogène x=15 et (b) pour le verre démixé x=2.5.

On peut donc à travers ces simulations, mettre en évidence le passage progressif du rôle de modificateur au compensateur de charge pour les verres à plus faible teneur en Na_2O. Néanmoins, la présence d'une distribution continue d'environnements du sodium rend approximative cette évaluation quantitative. De plus, nous avons vu précédemment que le sodium a une forte influence sur le mécanisme de séparation de phase. La présence de sodium avec un rôle de modificateur de réseau dominant semblerait donc nécessaire à l'obtention d'un verre $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-$15Na_2O$ homogène sans la formation de nodules riches en Nb et Ga.

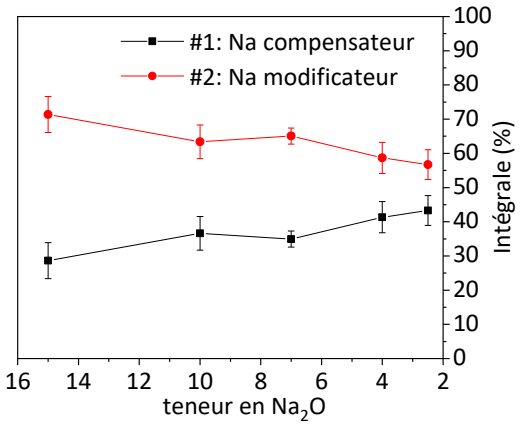


Figure III-15. Graphique représentant l'évolution du rôle du sodium en fonction de la teneur en sodium des échantillons, du verre homogène x=15 Na_2O jusqu'au verres démixés x=2.5 Na_2O. Ces données sont obtenues à partir des mesures des intégrales des deux pics permettant de simuler les spectres MAS ^{23}Na quantitatifs à 7.0 T et 9.4 T. La même tendance est observée pour les intégrales issues des spectres enregistrés à 17.6T. Les erreurs sont les intégrales sont données à partir du calcul de l'écart-type standard calculé pour chaque sites aux deux champs magnétiques.

Table III-1. Paramètres RMN utilisés pour simuler via le modèle de Czjzek ou Czsimple l'ensemble des spectres MAS ^{23}Na quantitatifs enregistrés à 7.0/9.4T et 17.6T. δ_{iso} déplacement chimique isotrope, σ_{CS} déplacement chimique anisotrope, C_Q constante de couplage quadripolaire.

Echantillons	x=15 Na_2O				x=10 Na_2O				x=7 Na_2O			
B_0	9.4T		17.6T		7T		17.6T		7T		17.6T	
Modèle	Czjzek		Czjzek simple		Czjzek		Czjzek simple		Czjzek		Czjzek simple	
MAS (Hz)	12500		30303		14000		30303		14000		30303	
Pics	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
δ_{iso} (ppm)	-17.2	-6.5	-13.5	-5.3	-17	-7.5	-15.0	-5.7	-19	-8	-15.5	-7
σ_{CS} (ppm)	12.5	12.0	10.5	14.5	12.5	15	10	14	12.5	14.5	10	14.5
C_Q(Hz)	1960	2900	1968	2900	2100	2900	1900	2900	1996	2900	1960	2900
Intégrale (%)	**28.6**	**71.4**	**36.1**	**63.9**	**36.6**	**63.4**	**43.6**	**56.4**	**34.9**	**65.1**	**38.3**	**61.7**

Echantillons	x=4 Na_2O				x=2.5 Na_2O			
B_0	9.4T		17.6T		9.4T		17.6T	
Modèle	Czjzek		Czjzek simple		Czjzek		Czjzek simple	
MAS (Hz)	12500		30303		14000		30303	
Pics	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
δ_{iso} (ppm)	-18.5	-7.5	-16	-5.5	-18.7	-8	-16	-6
σ_{CS} (ppm)	12.2	14.6	11	14.5	12.2	14.6	10.8	14.5
C_Q(Hz)	1960	2900	1941	2900	1960	2900	1941	2900
Intégrale (%)	**41.4**	**58.6**	**47.8**	**52.2**	**43.3**	**56.7**	**49.5**	**50.6**

III.4.3. Etude par RMN MAS de ^{71}Ga

Le gallium possède deux isotope actifs en RMN de spin I=3/2 : ^{71}Ga avec une abondance naturelle 39.39% et ^{69}Ga avec une abondance naturelle 60.11%. L'isotope préférentiellement observé est ^{71}Ga qui possède un rapport gyromagnétique plus élevé et un moment quadripolaire plus faible (10.7 fm²) que ^{69}Ga (17.1 fm²). Les spectres MAS ^{71}Ga ont été enregistrés à un très haut champ magnétique de 20.0 T (fréquence de Larmor de 259.262MHz) pour des vitesses de rotation très élevées de 60 et 100 kHz. Les déplacements chimiques ^{71}Ga sont référencés par rapport à une solution aqueuse de $Ga(NO_3)_3$ à la concentration de 1.1 mol.kg^{-1} [22].

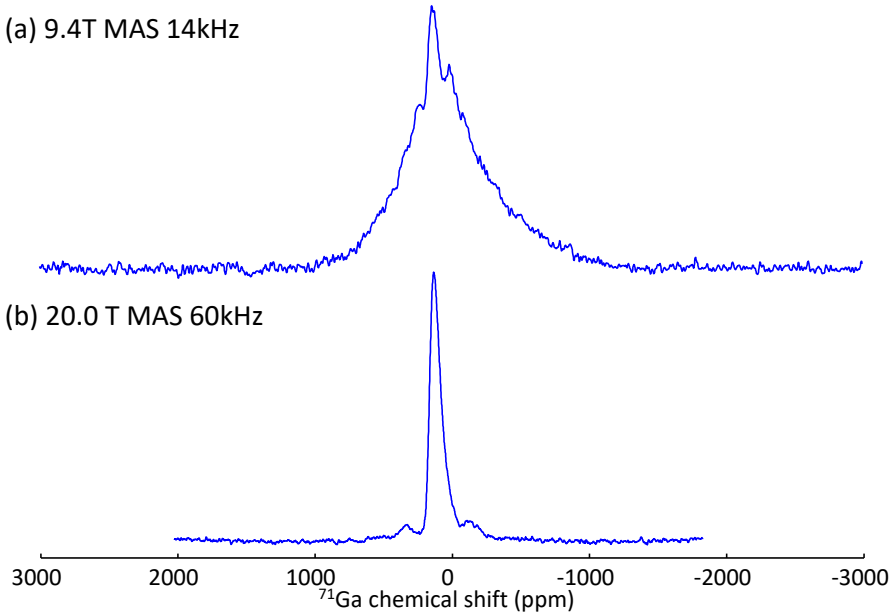


Figure III-16. Spectres MAS de la transition centrale ^{71}Ga enregistrés à (a) 9.4T avec une fréquence MAS de 14kHz et (b) à 20.0T, avec une fréquence MAS de 60kHz, pour le verre homogène x=15 %mol Na_2O.

Les spectres RMN MAS de ^{71}Ga sont généralement affectés par de forts élargissements quadripolaires de second ordre dû à son moment quadripolaire élevé [28]. C'est le cas dans nos verres, comme illustré à la Figure III-16 qui montre les spectres MAS ^{71}Ga du verre homogène x=15 enregistrés à deux champs magnétiques. Sur le spectre obtenu à 9.4 T avec une fréquence de rotation de 14 kHz, on observe une raie très large s'étendant sur près de 250 kHz. Ceci résulte d'un fort recouvrement entre la raie isotrope et des bandes de rotation intenses de la transition centrale (CT) et est caractéristique de la présence de très forts couplages quadripolaires. Il est alors nécessaire d'acquérir des spectres à très haut champ magnétique (20.0 T) et très haute vitesse de rotation (60 kHz) pour réduire les élargissements quadripolaires de second ordre, éviter un recouvrement des bandes de rotation de la CT et ainsi améliorer la résolution spectrale.

Les spectres MAS de la transition centrale (CT) ^{71}Ga obtenus à 20.0 T et très haute vitesse pour les verres de différentes compositions $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O sont présentés à la Figure III-17. Pour le verre homogène x=15, les spectres MAS ^{71}Ga obtenus à 60 et 100 kHz montrent une raie large et asymétrique avec un flanc trainant du côté droit du spectre, caractéristique d'une distribution des paramètres de couplages quadripolaires (comme dans le cas de ^{23}Na à 9.4 T). Pour x=15, les spectres peuvent être simulés en considérant une seule composante avec une distribution des paramètres quadripolaires GIM de Czjzek (GIM) [31], [32] et une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope. On obtient un déplacement chimique isotrope ^{71}Ga de 169 ppm et une constante de couplage quadripolaire moyenne C_Q de 13 MHz. Cette valeur de déplacement chimique est caractéristique de Ga en coordinance 4 [33], [34], indiquant la présence majoritaire d'environnement GaO_4 dans le verre homogène.

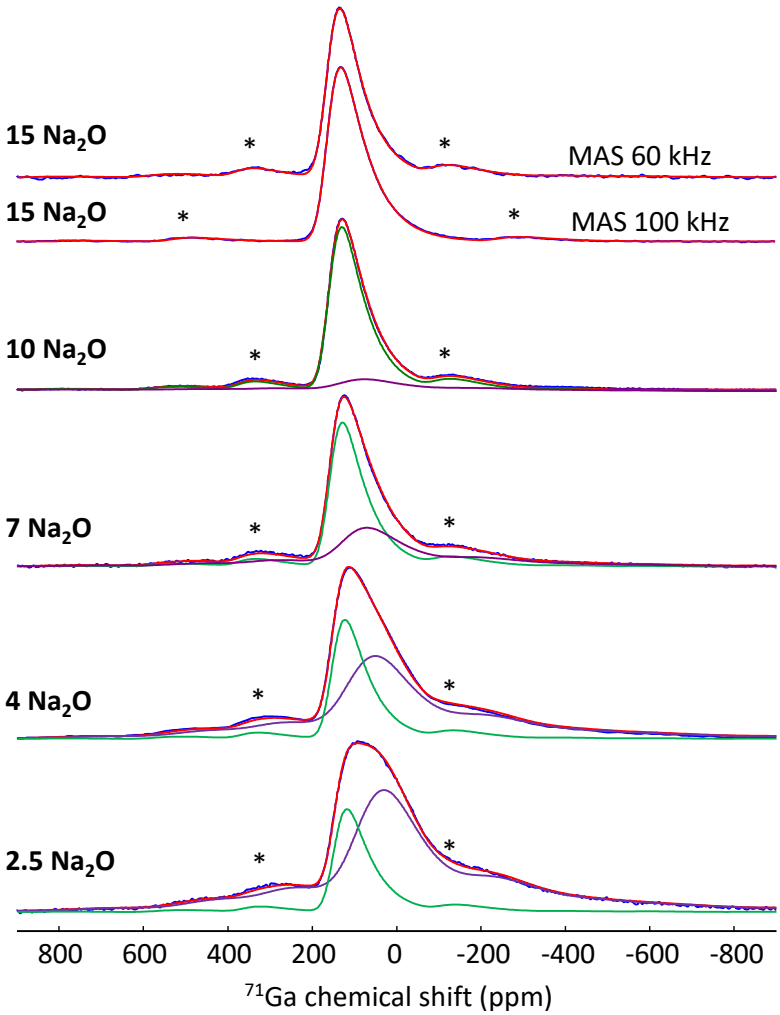


Figure III-17. Spectres MAS de la transition centrale ^{71}Ga enregistrés à 20.0 T, MAS 60 kHz, pour les compositions x=15, 10, 7, 4 et 2.5 Na_2O. Les simulations des spectres sont représentées en rouge et les deux contributions individuelles ^{71}Ga en vert (GaO_4), et en violet (GaO_5/GaO_6).

Table III-2. Paramètres RMN utilisés pour simuler les spectres MAS expérimentaux de ^{71}Ga en utilisant le modèle GIM Czjzek de distribution de couplage quadripolaire. δ_{iso} correspond au déplacement chimique isotrope moyen et C_Q à la constante de couplage quadripolaire moyenne.

Composition x Na_2O	MAS	Coordinance [Ga]	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	I (%)
15	60kHz	4	169	13.1	100
	100KHz	4	169	13.1	100
10	60kHz	5/6	135	18.0	13.4
		4	164	13.0	86.6
7	60kHz	5/6	130	18.0	36.9
		4	163	13.0	62.1
4	60kHz	5/6	115	19.0	66.0
		4	157	13.0	34
2.5	60kHz	5/6	94.4	19.0	76.3
		4	152	13.0	26.7

Pour les verres à séparation de phase, on observe progressivement un élargissement et un déplacement du barycentre du spectre vers les bas déplacements chimiques, indiquant l'apparition progressive d'une deuxième contribution dont l'intensité augmente avec la diminution de la teneur en Na_2O. Nous avons pu simuler l'ensemble de ces spectres de manière satisfaisante avec deux contributions de type Czjzek : une raie avec δ_{iso} proche de la valeur du verre homogène et une seconde raie avec un déplacement chimique isotrope ^{71}Ga variant de 135 à 94 ppm et un couplage quadripolaire plus fort (C_Q ~18/19MHz) (Table III-2). Ces valeurs de déplacements chimiques suggèrent l'apparition d'environnements de type GaO_5 et GaO_6 lorsque la teneur en Na diminue dans les verres démixés [35], [36]. A partir de la simulation des spectres ^{71}Ga, nous avons représenté l'évolution des intensités relatives des deux contributions sur la Figure III-18. En considérant cette évolution et les valeurs de déplacement chimique observées, on peut donc attribuer la composante à ~170 ppm à des environnements GaO_4 dans une matrice silicate (matrice ou petits nodules de la seconde démixtion), et la composante avec un déplacement chimique entre 130 et 94 ppm aux environnements Ga dans les gros nodules amorphes (GaO_5-GaO_6).

Afin d'améliorer la résolution des deux types d'environnements ^{71}Ga sur les spectres à très haut champ, nous avons également mise en œuvre des expériences MQ-MAS et ST-MAS à une vitesse de rotation de 60 kHz. Ces tentatives sont restées infructueuses (absence de signal), certainement à cause des très forts couplages quadripolaires (13-18MHz) et d'une trop faible amplitude du champ radiofréquence d'excitation. Une résolution et une quantification plus précise des deux types d'environnement du Ga dans nos échantillons nécessiterait donc l'utilisation d'un champ magnétique encore plus intense.

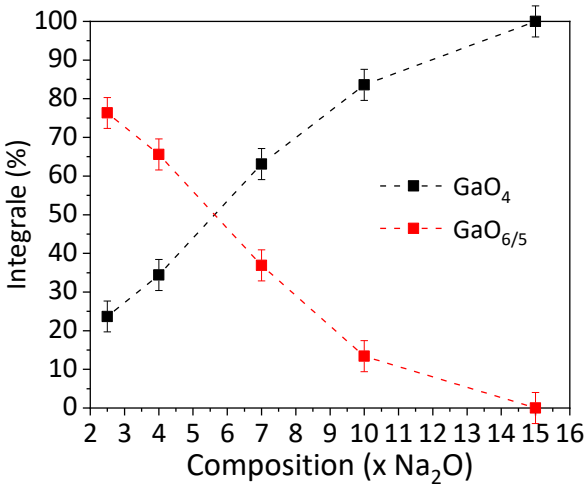


Figure III-18. Evolution des intensités relatives des deux contributions utilisées pour simuler les spectres MAS de la transition centrale ^{71}Ga, en fonction de la teneur en sodium des verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O.

III.4.4. Etude par RMN MAS de ^{93}Nb

L'isotope du niobium actif en RMN, ^{93}Nb, est un noyau de spin 9/2 avec une abondance naturelle de 100% et un moment quadripolaire fort (Q=32 fm²), plus important que celui de ^{71}Ga (Q=10.7 fm²). Il peut être donc soumis à de forts élargissements quadripolaires de second-ordre (C_Q jusqu'à 100 MHz) et également affecté par des anisotropies de déplacement chimique significatives (δ_{csa} jusqu'à 300 ppm) [28], [37]. Afin de réduire les effets quadripolaires, nous avons choisi d'enregistrer les spectres MAS ^{93}Nb à un très haut champ magnétique de 20.0 T (fréquence de Larmor de 208.08 MHz) avec des fréquences de rotation MAS très élevées. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport une solution de saturée de $K[NbCl_6]$ dans l'acétonitrile (CH_3CN)[22].

La présence de forts couplages quadripolaires ^{93}Nb dans nos échantillons est mise en évidence sur la Figure III-19, qui montre les spectres MAS de la transition centrale ^{93}Nb obtenus à deux champs magnétiques de 9.4 et 20.0 T. On peut voir que le spectre obtenu à 9.4 T avec une fréquence de rotation de 14 kHz est très large, s'étendant sur près de 400 kHz. L'utilisation d'un champ de 20.0 T et d'une fréquence de rotation plus rapide permet d'améliorer la sensiblement résolution spectrale, même si on observe encore un fort recouvrement entre la raie isotrope et des bandes de rotation intenses de la transition centrale.

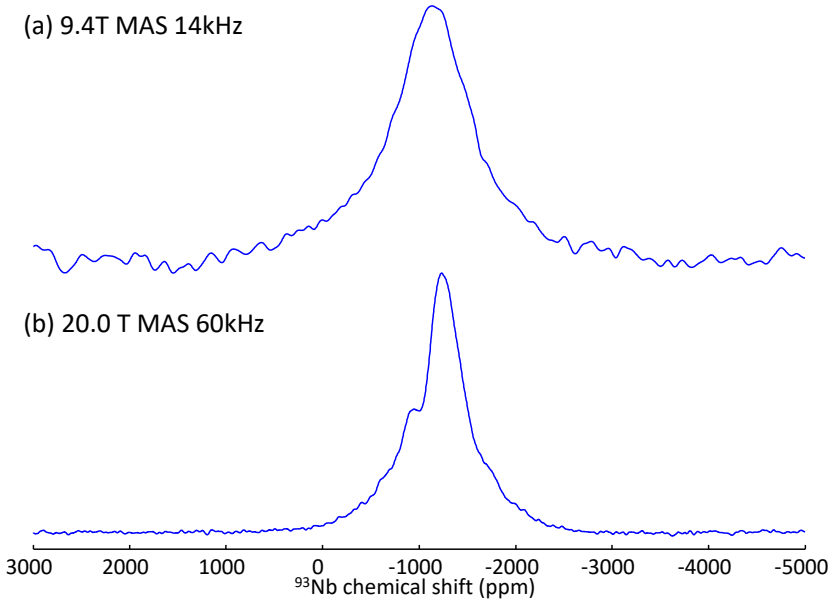


Figure III-19. Spectres MAS de la transition centrale ^{93}Nb enregistrés à (a) 9.4 T avec une fréquence MAS de 14kHz et (b) à 20.0 T, avec une fréquence MAS de 60 kHz, pour le verre homogène x=15 %mol Na_2O.

Les spectres MAS de la transition centrale ^{93}Nb des verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O, obtenus à 20.0 T avec une fréquence de rotation de 60 kHz, sont présentés à la Figure III-20.a. Ces spectres sont constitués d'une raie isotrope large, légèrement trainante sur le flanc droit, avec des bandes de rotation intenses se recouvrant fortement. Sur les spectres MAS ^{93}Nb enregistrés à une fréquence de rotation encore plus rapide de 100 kHz, on observe toujours des bandes de rotation relativement intenses, contrairement au cas de ^{71}Ga. Ces bandes de rotation ne peuvent pas être simulées de manière satisfaisante en considérant seulement une distribution de couplage quadripolaire (GIM Czjzek), ce qui pourrait traduire la présence de fortes anisotropies de déplacement chimique ^{93}Nb. La présence simultanée de distributions de couplage quadripolaire, de déplacement chimique isotrope et d'anisotropie de déplacement chimique rend particulièrement complexe et incertaine la simulation de nos spectres expérimentaux ^{93}Nb qui présentent peu de résolution.

Pour le verre homogène x=15, le barycentre du spectre MAS ^{93}Nb est situé vers -1250 ppm. D'après Lapina et al. [37], les gammes de déplacements chimiques isotropes ^{93}Nb sont de -650 à -950 ppm pour des environnements tétraédriques NbO_4, de -920 à -990 ppm pour des unités NbO_5 et de -900 à -1300 ppm pour les environnements octaédriques NbO_6. Le spectre obtenu semble donc indiquer la présence majoritaire d'environnements NbO_6 dans le verre homogène. Sur les spectres ^{93}Nb des verres à séparation de phase pour lesquels Nb est très majoritairement localisé dans les gros nodules, la raie isotrope apparaît un peu moins élargie et la position du barycentre du spectre est relativement constante entre -1150 et -1250 ppm. Ceci indique à nouveau la

présence majoritaire d'environnement NbO_6. Contrairement au cas du gallium, on n'observe donc pas de changement de coordinance de Nb lors de la séparation de phase.

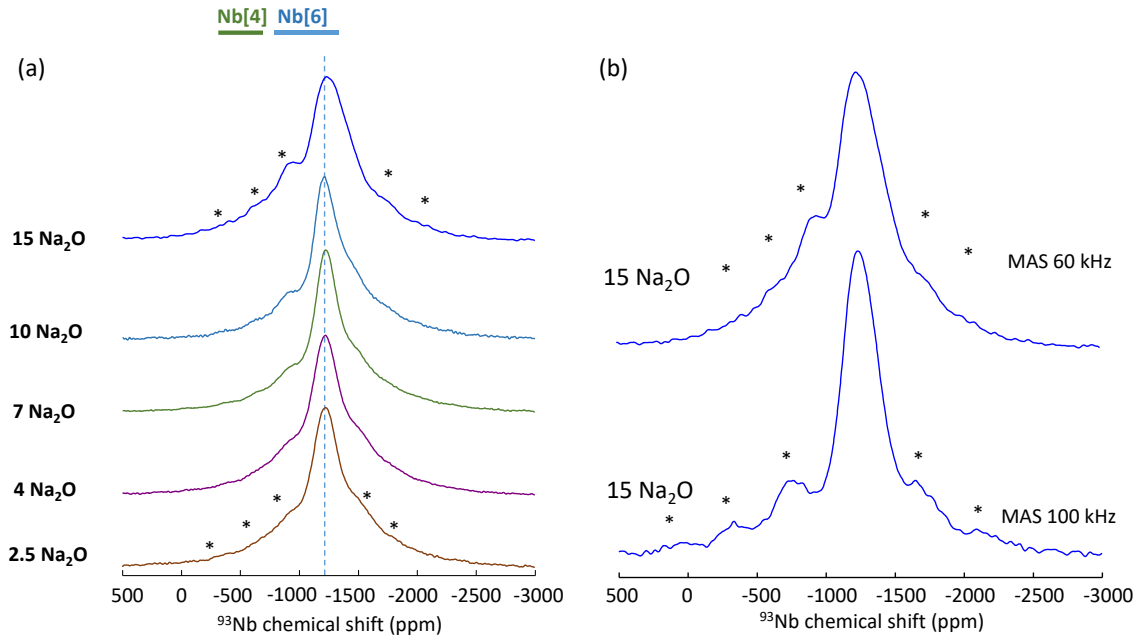


Figure III-20. (a) Spectres MAS de la transition centrale ^{93}Nb enregistrés à 20.0 T (MAS 60 kHz) pour les verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x=15, 10, 7, 4 et 2.5. (b) Comparaison des spectres MAS ^{93}Nb du verre homogène x=15 (20.0 T) pour des fréquences de rotation de 60 kHz (haut) et 100 kHz (bas).

Ces similitudes entre les environnements de Nb, qui adopte une coordinance octaédrique dans le verre homogène et les verres démixés quelle que soit la teneur en Na_2O, ne sont pas observées dans le cas de Ga, Si ou Na. Ceci pourrait suggérer une incorporation difficile du niobium dans une matrice silicate très polymérisée et qui est rendu possible dans le verre homogène par l'ajout de Na_2O et la création d'atomes d'oxygène non-pontants dans le réseau silicate. Ce comportement nous laisse penser que le niobium joue un rôle prédominant à l'initiation de la séparation de phase.

III.4.5. Etude des proximités interatomiques par RMN double résonance

Nous avons vu que la séparation de phase conduit à l'apparition de gros nodules Nb/Ga dans une matrice qui devient plus riche en Si que le verre homogène. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence, par RMN MAS du ^{71}Ga et ^{93}Nb à très haut champ magnétique, un changement de la coordinance de Ga dans les verres démixés tandis que la coordinance du Nb reste fixe.

Pour aller plus loin dans la caractérisation du phénomène de séparation de phase observé dans nos verres, nous avons sondé les proximités spatiales entre différents hétéroatomes par l'intermédiaire des couplages dipolaires, de manière à mettre évidence les processus de ségrégation chimique associés à la séparation de phase dans nos systèmes.

Pour étudier les proximités spatiales entre le silicium et les autres cations du système, nous avons utilisé des expériences MAS de double résonance ^{29}Si-{^{23}Na}, ^{29}Si-{^{93}Nb} et ^{29}Si-{^{71}Ga} de type REDOR [38], [39]. Ces expériences ont été réalisées en utilisant des échantillons enrichis en ^{29}Si à 99.33% (partie III.2) afin d'augmenter la sensibilité et le rapport signal sur bruit des spectres. Comme les noyaux ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb sont de type quadripolaire (I>1/2), nous avons employé l'expérience PM-REDOR [40], [41]. Dans cette expérience, la séquence SR421 est employée pour réintroduire les interactions dipolaires hétéronucléaires entre ^{29}Si et les autres noyaux [42], [43]. Les interactions dipolaires avec les noyaux ^{23}Na, ^{71}Ga ou ^{93}Nb sont ensuite sondées individuellement en appliquant une excitation sur le noyau quadripolaire sélectionné. Cette excitation est réalisée en utilisant une impulsion modulée en phase d'une durée correspondant à 10 périodes de rotation, afin d'exciter les différents états de spin du noyau quadripolaire (transitions centrale et satellite) et de maximiser le déphasage (perte de signal) observé sur le spectre MAS ^{29}Si (Chapitre II) [40], [41]. Les expériences PM-REDOR ont été réalisées à un champ magnétique de 9.4 T, en utilisant une sonde triple résonance MAS 3.2mm avec une fréquence de rotation de 20 kHz. Dans ces expériences, on enregistre pour différentes durées de recouplage dipolaire un spectre ^{29}Si de référence et un spectre avec une irradiation sur le noyau quadripolaire. L'évolution de la différence entre ces deux spectres en fonction du temps de recouplage permet ensuite d'extraire des informations sur le nombre de noyaux à proximités de Si et leurs distances interatomiques [38], [39], [44]. Comme les temps de relaxation ^{29}Si sont très long dans nos échantillons, nous avons utilisé une séquence de présaturation et des temps de répétition entre 60 et 80s pour déduire la durée des expériences.

III.4.5.1. Proximités spatiales ^{29}Si-^{23}Na

Nous avons pu voir par microscopie que la teneur en Na_2O dans nos verres à une influence directe sur l'apparition de la séparation de phase et la taille des nodules Nb/Ga dans la matrice silicate. Il est cependant difficile de localiser la présence de Na dans les différentes phases du système par ces méthodes (voir section précédente III.3). Nous avons donc utilisé des expériences PM-REDOR ^{29}Si-^{23}Na pour sonder la présence potentielle de Na dans les phases silicates associées à la matrice et aux petits nodules (double démixtion) des verres à séparation de phase. Ces expériences sont comparées au cas du verre homogène qui contient 15 %mol de Na_2O.

Le spectre MAS ^{29}Si de référence, le spectre déphasé avec irradiation ^{23}Na et le spectre différence obtenus pour le verre homogène x=15, avec une durée de recouplage dipolaire de 2.7 ms, sont présentés sur la Figure III-21.a. Comme attendu une observe une atténuation de signal sur le spectre déphasé qui traduit la proximité spatiale ^{29}Si-^{23}Na dans le verre. En comparant le spectre de référence et le spectre de différence obtenu, on peut observer une variation

significative du barycentre du spectre. On note un décalage vers des déplacements chimiques plus hauts (δ∼-93.5 ppm) par rapport au spectre de référence, en accord avec un rôle prépondérant de modificateur de réseau du Na dans le verre homogène et la création d'atomes d'oxygène non-pontants sur les unités SiO_4 du réseau. La largeur de raie observée (fwhm=18 ppm) suggère que les cations ^{23}Na sont aux voisinage de plusieurs types d'unités Q^n.

Les courbes de déphasage en fonction du temps de recouplage pour le verre homogène et le verre à séparation de phase x=2.5 sont comparées sur la Figure III-21.d. Pour le verre homogène, la courbe atteint un déphasage important de l'ordre de 70%. Pour le verre à séparation de phase x=2.5, la courbe d'atténuation atteint un déphasage moins important, de l'ordre de 20%. Cette différence avec le verre homogène est attendu puisque la teneur en sodium dans la composition est diminué d'un facteur 6. Néanmoins, ceci met en clairement en évidence qu'il existe une proximité spatiale entre ^{29}Si et ^{23}Na et donc que le Na se localise dans la matrice silicate.

III.4.5.2. Proximités spatiales ^{29}Si-^{93}Nb

Le spectre MAS ^{29}Si de référence, le spectre déphasé avec irradiation ^{93}Nb et le spectre différence obtenu pour le verre homogène x=15 (durée de recouplage dipolaire de 2.7ms) sont présentés sur la Figure III-21.b. On observe à nouveau une atténuation du signal sur le spectre déphasé, traduisant les proximités spatiales ^{29}Si-^{93}Nb dans le verre homogène.

On peut noter que l'atténuation du signal est plus faible que dans le cas précédent de ^{23}Na. ^{93}Nb et ^{23}Na étant des noyaux 100% abondants, le niveau maximal d'atténuation doit être directement proportionnel au nombre total d'atomes Nb ou Na au voisinage de Si. Le déphasage plus faible observé pour une excitation ^{93}Nb par rapport à une excitation ^{23}Na pourrait donc être liée à une teneur moins importante en Nb que Na dans la composition du verre homogène. Néanmoins, la présence d'un nombre de transitions satellites plus important pour ^{93}Nb (I=9/2) que ^{32}Na (I=3/2) et de forts couplages quadripolaires peut conduire à une excitation moins efficace de l'ensemble des transitions et donc conduire aussi à une atténuation apparente plus faible.

En comparant les spectres MAS ^{29}Si référence et différence du verre homogène, on note à nouveau un décalage vers les déplacements chimiques plus hauts (δ∼-94 ppm) et une largeur de raie qui sont du même ordre de grandeur que pour une excitation ^{23}Na (δ∼-93.5 ppm). Il semble donc difficile de faire la distinction entre les environnements Si à proximités de Nb, et ceux à proximité de Na, par leurs déplacements chimiques sur nos spectres ^{29}Si MAS.

Les courbes de déphasage ^{29}Si-{^{93}Nb} en fonction du temps de recouplage pour le verre homogène et le verre à séparation de phase x=2.5 sont comparées sur la Figure III-21.d. Pour le

verre homogène, la courbe atteint un déphasage de l'ordre de 40%. Pour le verre à séparation de phase x=2.5, la courbe d'atténuation atteint un déphasage beaucoup moins important, de l'ordre de 10%. Cette forte différence indique une nette diminution des interactions dipolaires et du nombre de ^{93}Nb au voisinage de ^{29}Si. Puisque la teneur en niobium dans la composition globale ne varie pas, cette différence suggère une ségrégation entre Si et Nb, en parfait accord avec la localisation préférentielle du Nb dans les gros nodules mise en évidence par les analyses EDX.

III.4.5.3. Proximités spatiales ^{29}Si-^{71}Ga

Contrairement à ^{93}Nb et ^{23}Na, l'isotope ^{71}Ga à une abondance naturelle de 39.4% et est dilué dans l'échantillon. De ce fait, 60.6% des atomes gallium (^{69}Ga) ne sont pas excités dans les expériences PM-REDOR ^{29}Si-^{71}Ga, ce qui conduit à des déphasages moins importants que dans le cas d'un isotope 100% abondant comme ^{23}Na ou ^{93}Nb. La comparaison du déphasage maximal obtenu dans les expériences PM-REDOR ^{29}Si-^{71}Ga et ^{29}Si-^{93}Nb, présentés en Figure III-21 illustre en partie cet effet dans le cas du verre homogène x=15. On observe un déphasage plus faible dans le cas de Ga bien que les proportions de Ga et Nb soient les mêmes. On remarque à nouveau une variation du déplacement chimique du spectre différence (δ~-95ppm) par rapport à la référence, en accord avec les gammes de déplacements chimiques ^{29}Si discutées dans la section III.4.1.

Les courbes de déphasage ^{29}Si-{^{71}Ga} en fonction du temps de recouplage pour le verre homogène et le verre à séparation de phase x=2.5 sont comparées sur la Figure III-21.d. Pour le verre homogène, la courbe atteint un déphasage de l'ordre de 20%. Pour le verre à séparation de phase x=2.5, la courbe d'atténuation atteint un déphasage beaucoup moins important, de l'ordre de 5%. Cette évolution comme pour le Nb traduit une forte diminution des proximités spatiales Ga-Si, à nouveau en accord avec la formation de nodules riches en Ga et Nb. Cependant, comme dans le cas de ^{23}Na ou ^{93}Nb qui sont des noyaux quadripolaires à forts couplages, il reste très délicat de proposer une interprétation plus détaillée et quantitative de ces résultats.

Ces expériences de double résonance PM-REDOR ont démontré de fortes potentialités pour mettre en évidence des variations de composition chimique locale lors d'un processus de séparation de phase dans un système vitreux, et nous ont permis ici de mettre évidence un phénomène de ségrégation des cations Nb et Ga à l'extérieur du réseau silicate.

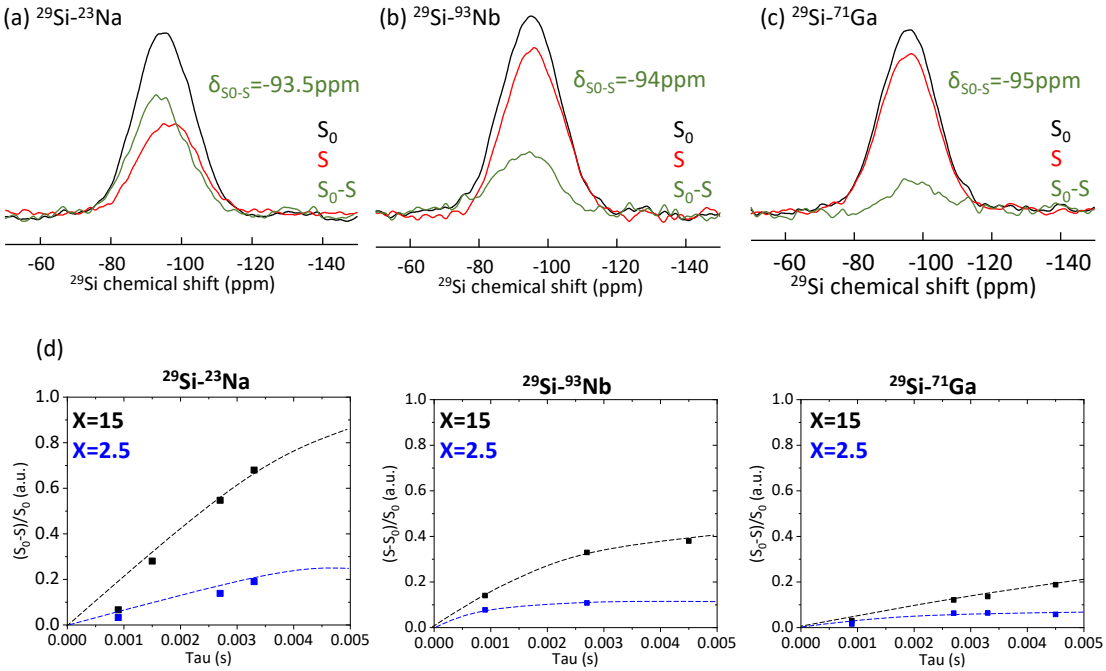


Figure III-21. (a-c) Spectres PM-REDOR de référence (S_0 : noir), déphasés (S : rouge) et différences (vert) du verre homogène x=15 obtenus à 9.4 T (20 kHz) pour un temps de recouplage τ=2.7 ms et avec irradiation sur le noyau (a) ^{23}Na, (b) ^{93}Nb, (c) ^{71}Ga . (d) Courbes d'évolution du signal de différence REDOR ^{29}Si-^{23}Na, ^{29}Si-^{93}Nb, ^{29}Si-^{71}Ga, obtenues pour le verre homogène x=15 Na_2O et le verre démixé x=2.5 Na_2O. Les intensités des signaux S, S_0 et différence sont calculées à partir du relevé des intégrales.

III.4.6. Proximités spatiales homonucléaire ^{29}Si-^{29}Si

Plus décrire plus en détail la nature du(es) réseau(x) silicate(s) dans les verres les verres 60SiO_2-8Ga_2O3-8Nb_2O_5-xNa_2O, nous avons également voulu sonder les proximités entre atomes de Si. Plusieurs types d'approches ont été proposées afin de sonder ces proximités Si-Si, en utilisant soit les couplages dipolaires à travers l'espace, soit les couplages ^2J(Si-O-Si) à travers les liaisons chimiques. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser les interactions dipolaires Si-Si qui permettent de sonder à la fois les connectivités chimiques Si-O-Si et des échelles de distance plus importantes [45]–[47] .

Les expériences RMN MAS de corrélation Si-Si ont été réalisées à 9.4 T et une fréquence de rotation de 8kHz, en utilisant a séquence POSTC7 [48] pour réintroduire l'interaction dipolaire homonucléaire ^{29}Si-^{29}Si et réaliser l'excitation et la reconversion de cohérence double-quanta. Les durées de recouplage dipolaire pour exciter et reconvertir les cohérences 2Q a été fixé à une durée de 1 ms (16 périodes de rotation) en utilisant un champ radiofréquence avec $\nu_1 = 7*\nu_{rot}$ (56 kHz) [48]. Les spectres de corrélation 2D obtenus sont représentés sous la forme de spectres 2D de corrélation simple quantum-simple quantum [49] et symétrisés.

Les spectres 2D de corrélation ^{29}Si-^{29}Si obtenus pour le verre homogène x=15 et les verres à séparation de phase avec x=4 et 2.5 sont regroupés à la Figure III-22. Ces cartes 2D sont larges et elles ne présentent pas d'amélioration de la résolution spectrale par rapport au spectre MAS ^{29}Si 1D. Pour les verres à séparation de phase (x=4 et 2.5), on note la présence d'un pic d'autocorrélation intense (sur la diagonale) vers -110 ppm, caractéristique de la présence d'unités Q^4 interconnectées entre elles. Néanmoins, une analyse plus détaillée du spectre est difficile du fait d'un manque de résolution. Pour une interprétation plus approfondie, il parait alors nécessaire de construire un modèle permettant de déconvoluer les spectres MAS ^{29}Si 1D et 2D, afin de pouvoir quantifier les corrélations entre les différents types d'environnements Q^n_m présents dans nos matériaux.

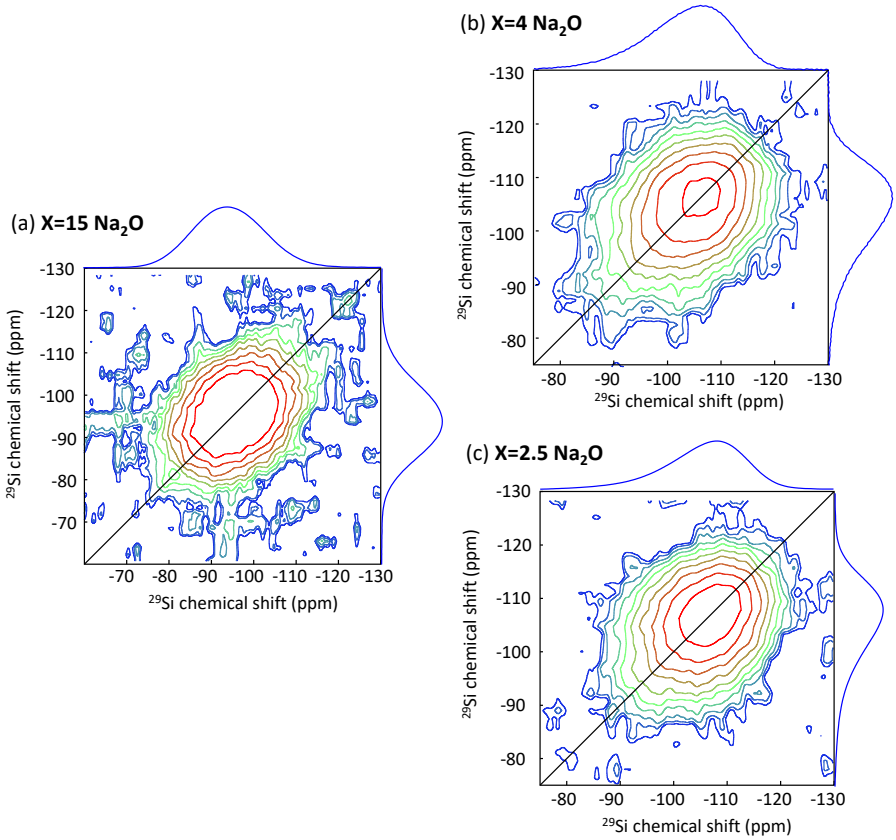


Figure III-22. Spectres MAS de corrélation homonucléaire ^{29}Si-^{29}Si enregistrés à 9.4 T avec la séquence POSTC7 et une fréquence de rotation de 8 kHz, pour (a) le verre homogène x=15 (b), pour les verres à séparation de phase x=4 (c), x=2.5 .

La déconvolution des spectres ^{29}Si de nos verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O est également à priori une tâche très délicate, dû au manque de résolution et à la présence possible d'un grand nombre d'environnements ^{29}Si différents dans nos compositions plutôt complexes. Afin de pouvoir proposer un modèle de déconvolution réaliste (nombre de composantes, positions et largeurs), nous nous sommes appuyé sur les expérience PM-REDOR précédentes. En effet, pour le verre homogène, nous avons pu observer des variations de déplacement chimique sur les spectres

différences PM-REDOR qui peuvent permettent d'associer des régions du spectre MAS ^{29}Si à différents types d'unités Q^n ayant dans leur voisinage des cations Na, Nb ou Ga. Pour les verres à séparation de phase, les niveaux de déphasage sont beaucoup plus faibles et les variations de déplacement chimique isotrope lors d'une excitation Na, Nb ou Ga ne peuvent pas être déterminés avec certitude.

En s'appuyant sur les informations extraites des expériences PM-REDOR sur le verre homogène x=15, nous proposons dans la suite un modèle de déconvolution permettant de reproduire tous les spectres ^{29}Si quantitatifs de la série d'échantillons. Les informations obtenues seront ensuite utilisées pour interpréter les cartes de corrélation homonucléaires ^{29}Si-^{29}Si.

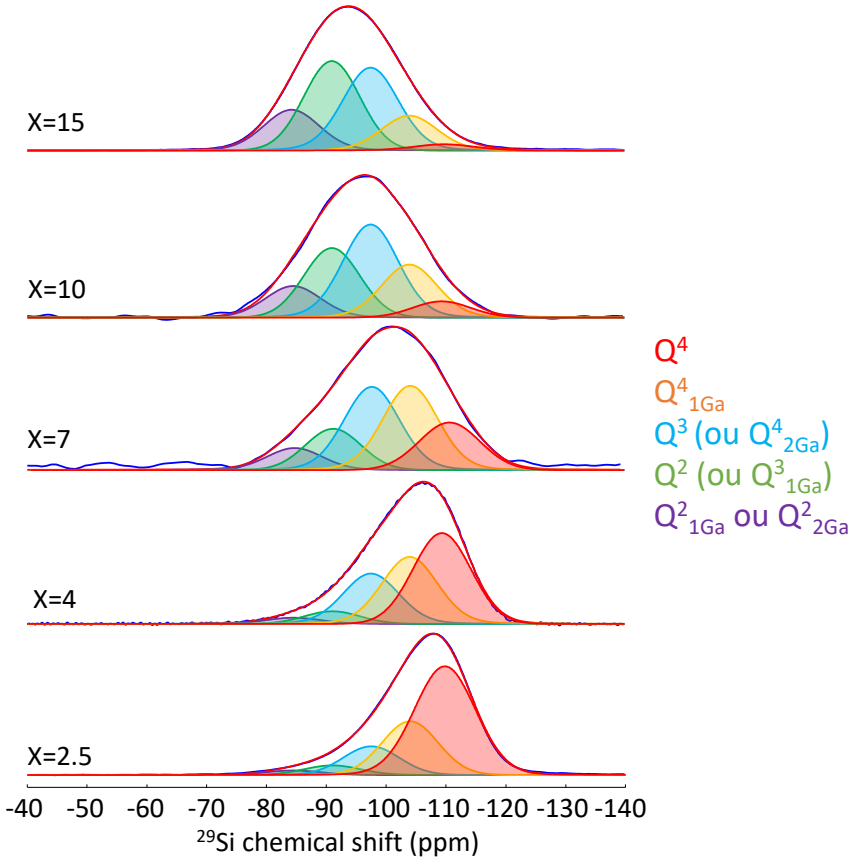


Figure III-23. Spectres MAS ^{29}Si quantitatifs des verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O (9.4 T, MAS 14 kHz) et leur déconvolution. Les différentes contributions sont indiquées par différentes couleurs.

Le modèle de déconvolution des spectres ^{29}Si a d'abord été construit en considérant une raie à un déplacement chimique de -110ppm, caractéristique des environnements de type Q^4 qui sont bien mis en évidence sur les spectres ^{29}Si du verre démixé x=2.5 par un contraste de temps de relaxation longitudinal. Nous avons ensuite ajouté une seconde raie, centrée à -104 ppm et attribuée à des unités Q^4_{1Ga}. Nous avons ensuite considéré deux raies à -97.5ppm et -91ppm, pour rendre compte des unités de types Q^3 et Q^2 aux voisinages des cations Na et Nb (δ~-93.5/-94 ppm). En considérant les gammes de déplacement chimique de ^{29}Si [27], [50], ces contributions

pourraient également décrire les environnements de type Q^4_{2Ga} et Q^3_{1Ga} . Enfin, une dernière contribution à -84.5ppm a été prise en compte pour rendre compte d'environnements de type Q^2_{nGa} avec n = 1 ou 2. Les simulations des spectres MAS ^{29}Si quantitatifs obtenus avec ce modèle pour l'ensemble de la série de verre sont présentés à la Figure III-23.

Table III-3. Paramètres utilisés pour simuler les spectres ^{29}Si MAS quantitatifs des verres. δ_{iso} correspond au déplacement chimique isotrope ^{29}Si et fwhm à la largeur à mi-hauteur des différentes contributions.

Composition xNa_2O	Sites	δ_{iso} (ppm)	fwhm (ppm)	Intégrale (%)
15	1 : $Q^2_{1/2Ga}$	-84.32	11	16.2
	2 : Q^2	-91	11	34.4
	3 : Q^3	-97.5	11	32.9
	4 : Q^4_{1Ga}	-104	11	13.9
	5 : Q^4	-109.8	12	2.71
10	1 : $Q^2_{1/2Ga}$	-84.5	11	12.1
	2 : Q^2	-91	11	25.7
	3 : Q^3	-97.5	11	35.7
	4 : Q^4_{1Ga}	-104	11	20.3
	5 : Q^4	-109.4	11.4	6.3
7	1 : $Q^2_{1/2Ga}$	-84.5	11	1.9
	2 : Q^2	-91	11	14.2
	3 : Q^3	-97.5	11	29.8
	4 : Q^4_{1Ga}	-104	11	30.2
	5 : Q^4	-110.6	12	17.9
4	1 : $Q^2_{1/2Ga}$	-84.5	11	2.7
	2 : Q^2	-91	11	5.4
	3 : Q^3	-97.5	11	22.1
	4 : Q^4_{1Ga}	-104	11	29.5
	5 : Q^4	-109.4	11.4	40.2
2.5	1 : $Q^2_{1/2Ga}$	-84.5	12	2.2
	2 : Q^2	-91	11	4.5
	3 : Q^3	-97.5	11	13.2
	4 : Q^4_{1Ga}	-104	11	24.8
	5 : Q^4	109.8	12	55.4

A partir à ce modèle de déconvolution des spectres ^{29}Si quantitatifs, il est possible de décrire l'évolution du réseau silicatés vitreux lors de séparation de phase et de la croissance de la taille des nodules riches en Nb/Ga. Pour le verre homogène, ces résultats indiquent que le réseau silicate est principalement constitué d'unités Q^3_{mGa} et Q^2_{mGa} avec m = 0, 1. Lorsque la teneur en Na_2O diminue, les proportions de ces unités diminuent progressivement au profit des espèces Q^4 dont le pourcentage augmente de 3%, pour le verre homogène x=15, jusqu'à 18% pour x=7 et finalement plus de 55% le verre à séparation de phase x=2.5 Na_2O. Les paramètres (déplacement

chimiques isotropes et largeurs de raies) des différentes contributions utilisées pour ces simulations sont rapportées dans Table III-3.

Ce modèle utilisant 5 contributions pour décrire les environnements de Si dans nos verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O a été ensuite utilisé pour simuler les spectres de corrélation ^{29}Si-^{29}Si POSTC7 et obtenir des informations sur les proximités spatiales entre les différents environnements de ^{29}Si. Les simulations des spectres 2D de corrélation pour les verres x=15, 4 et 2.5 sont présentés à la Figure III-24 et les intensités relatives des pics de corrélation qui permettent de rendre compte de ces spectres 2D sont répertoriées à la Table III-4.

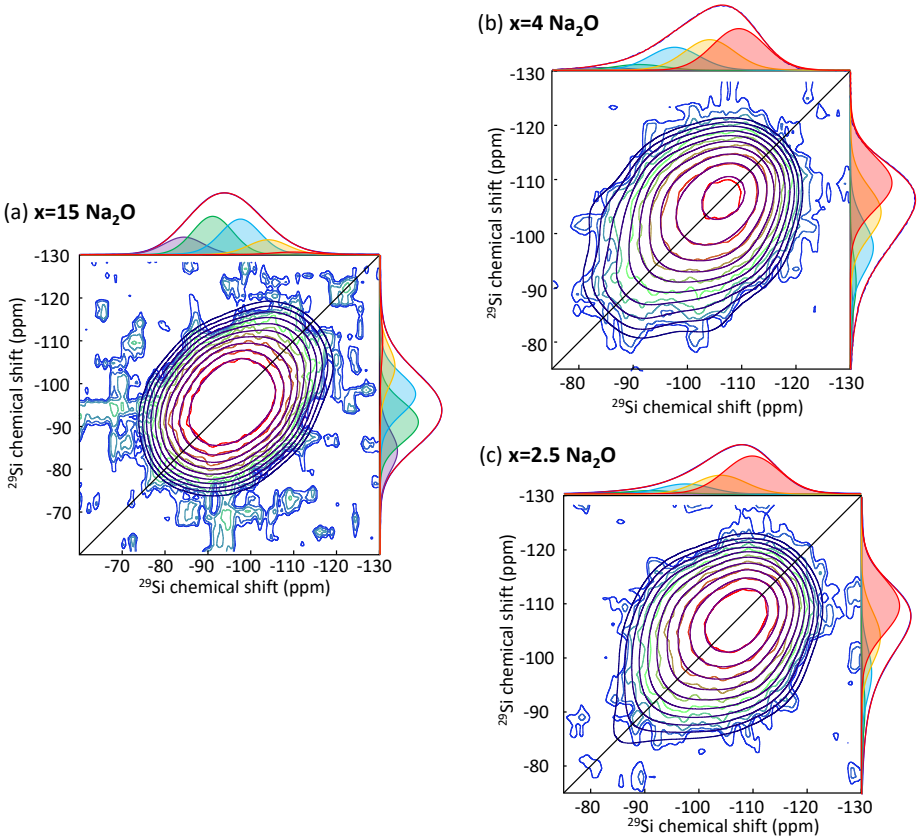


Figure III-24. Simulations des spectres 2D de corrélation homonucléaire ^{29}Si avec les 5 contributions utilisées dans les simulations des spectres ^{29}Si quantitatifs.

Pour simuler le spectre 2D du verre homogène x=15, il est nécessaire de considérer des pics de corrélations entre presque toutes les raies associées à différents environnements Q^n. En revanche pour les verres à séparation de phase x= 4 et 2.5, les spectres semblent plus dominés par des raies d'auto-corrélations très intenses pour les environnement Q^4_{0Ga} et un second groupe de corrélations entre les autres contributions. Ceci indique la formation d'environnements majoritaires Q^4 très polymérisés qu'on pourrait attribuer à la matrice et de régions localement moins polymérisées qu'on pourrait attribuer à l'interface entre la matrice et les gros nodules et également aux petits nodules de la seconde démixtion. A ce stade, cette description ne peut rester

cependant que qualitative car d'une part, les spectres 2D de corrélation ^{29}Si obtenus manquent de résolution pour extraire des intensités de corrélations avec certitude, et d'autre part, ces spectres n'ont pas pu être enregistrés dans des conditions quantitatives dû aux temps de relaxation ^{29}Si très longs dans nos échantillons.

Table III-4. Intensités des différents pics de corrélations utilisées pour simuler les spectres de corrélation homonucléaire ^{29}Si enregistrés à 9.4 T (MAS 8 kHz). La durée des périodes de recouplage POSTC7 est de 65s pour les compositions x=15 et x=4 et 80s pour x=2.5.

Composition x Na_2O	Unités ^{29}Si Q^n_m / Pics	Q^2_{1Ga} C1	Q^2 C2	Q^3 C3	Q^4_{1Ga} C4	Q^4 C5
15	R5: Q^4	0	0	0	1.9	1.1
	R4: Q^4_{1Ga}	0	2.7	8.4	1.8	1.9
	R3: Q^3	1.8	8.8	11.1	8.4	0
	R2: Q^2	4.3	9.9	8.8	2.7	0
	R1: Q^2_{1Ga}	2.6	4.3	1.8	0	0
4	R5: Q^4	0	0	4.8	6.8	20
	R4: Q^4_{1Ga}	1.1	0	7.5	8.1	6.8
	R3: Q^3	0	1.7	7.2	7.5	4.8
	R2: Q^2	1.4	1.7	1.7	0	0
	R1: Q^2_{1Ga}	0	1.4	0	1.1	0
2.5	R5: Q^4	0	0	4.9	4	27.4
	R4: Q^4_{1Ga}	1.1	1.2	3	16.1	4
	R3: Q^3	0	1.2	5.7	3	4.9
	R2: Q^2	0.2	1.3	1.2	1.2	0
	R1: Q^2_{1Ga}	0.9	0.2	0	1.1	0

III.5. Vitrocéramiques nanostructurées du système $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O

Dans les parties précédentes, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation structurale des verres du système $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O. Nous avons pu montrer l'apparition d'une séparation de phase de type nucléation-croissance en fonction de la teneur en Na_2O, qui conduit à la formation de gros nodules très riches en Nb et Ga dans une matrice silicate présentant une seconde démixtion avec des nodules de plus petite taille.

Dans le but d'obtenir des vitrocéramiques transparentes possédant des propriétés optiques spécifiques [51], nous nous sommes intéressés à l'élaboration de vitrocéramiques nanostructurées, constituées de cristaux $GaNbO_4$ dans une matrice silicate, à partir de nos verres $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O. Nous utiliserons des outils de caractérisation structurale à différentes échelles, comme la diffraction des rayons X *in situ* en température, la microscopie électronique en transmission (MET) et la RMN du solide, pour suivre l'évolution de la cristallisation dans ce système et caractériser la structure des vitrocéramiques obtenues.

III.5.1. Elaboration des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques du système $60SiO_2$-$8Ga_2O3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ont été toutes synthétisées à partir d'un morceau de verre parent recuit à différentes températures. Pour ces traitements thermiques effectués dans un four de recuit, les échantillons de verre (2x5mm environ) sont déposés sur un support en alumine. Comme décrit dans le Chapitre I, le choix du traitement thermique est crucial pour l'élaboration de vitrocéramiques. Pour définir le cycle thermique optimal, il est nécessaire de s'appuyer sur des analyses thermiques (DSC), couplées à une étude par diffraction des RX *in situ* en température pour déterminer les plages de températures permettant la croissance de la phase cristalline ciblée $GaNbO_4$.

III.5.2. Synthèse et caractérisation de $GaNbO_4$

Afin de pouvoir mettre en évidence par RMN du solide la formation de cristaux de $GaNbO_4$ dans les vitrocéramiques obtenues, il est nécessaire de connaitre les signatures spectrales ^{71}Ga et ^{93}Nb de cette phase cristalline. Nous avons donc synthétisé la phase cristalline $GaNbO_4$ par réaction solide-solide de précurseurs Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999%) et Nb_2O_5 (Strem Chemical, 99.995%). Les poudres ont été mélangées dans un mortier en agate avec une stœchiométrie 1:1, puis chauffées à 1250°C pendant 90h dans un creuset en platine rhodié 10%. Le diffractogramme des RX de l'échantillon obtenu à la Figure III-25 est caractéristique de la phase cristalline $GaNbO_4$ (pdf n°00-016-0739, ICSD n°18187, a=12.3512, b=3.79210, c=6.61470, α=γ=90°, β=102.73°) [52]. On note tout de même la présence de traces des précurseurs (Ga_2O_3 et Nb_2O_5) qui n'ont pas pu être totalement éliminés par un traitement thermique plus long.

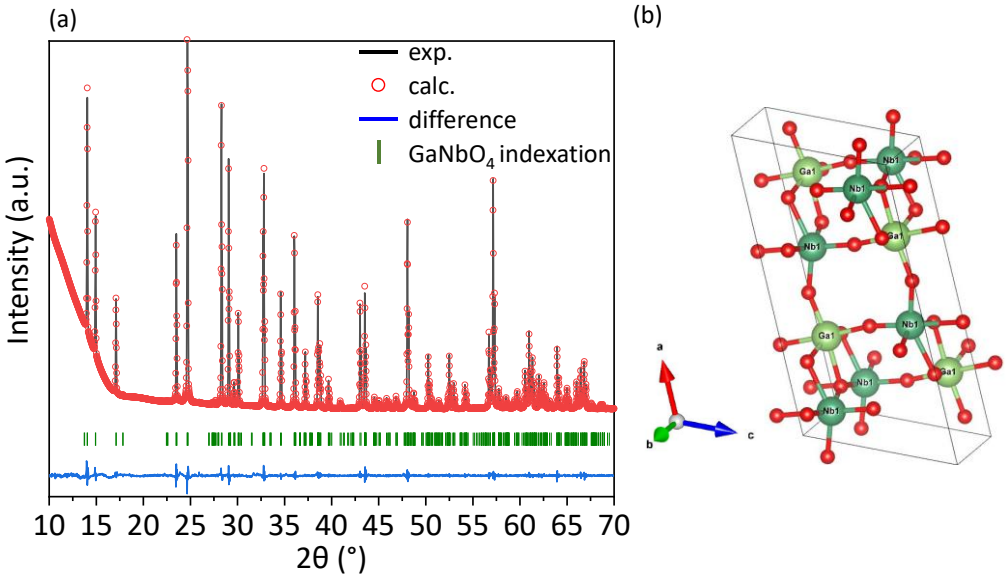


Figure III-25. (a) Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon de $GaNbO_4$ obtenu par réaction solide-solide à 1250°C pendant 90h. Le diffractogramme calculé par la méthode de LeBail est représenté en rouge et les positions des pics de diffraction en vert. Qualité du fit : GOF=2.09, Rp=1.47, wRp=2.08 (b) Représentation de la structure cristalline de $GaNbO_4$ (ISCD n°18187).

Nous avons ensuite enregistré les spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb de la phase $GaNbO_4$ à hauts champs magnétiques (20T et 17.6T), afin d'obtenir les signatures spectrales de cette phase qui n'ont pas été reportées dans la littérature à notre connaissance. La structure de $GaNbO_4$ est constituée d'enchainement d'octaèdres GaO_6 et NbO_6 et elle contient un unique site cristallographique pour Ga et un seul site pour Nb.

Les spectres MAS ^{71}Ga de $GaNbO_4$, obtenus à deux champs magnétiques de 17.6 et 20.0 T, sont représentés sur la Figure III-26 et comparés à ceux de β-Ga_2O_3 qui contient deux environnements distincts GaO_4 et GaO_6. Comme attendu, d'après la structure de $NbGaO_4$, on observe un pic intense unique associé à la transition centrale et un jeu de bandes de rotation associé aux transitions satellites (I=3/2). La position du pic est caractéristique d'un environnement octaédrique GaO_6. Le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires de ^{71}Ga déterminés à partir de la simulation des spectres acquis à deux champs magnétiques sont donnés dans la Table III-5.

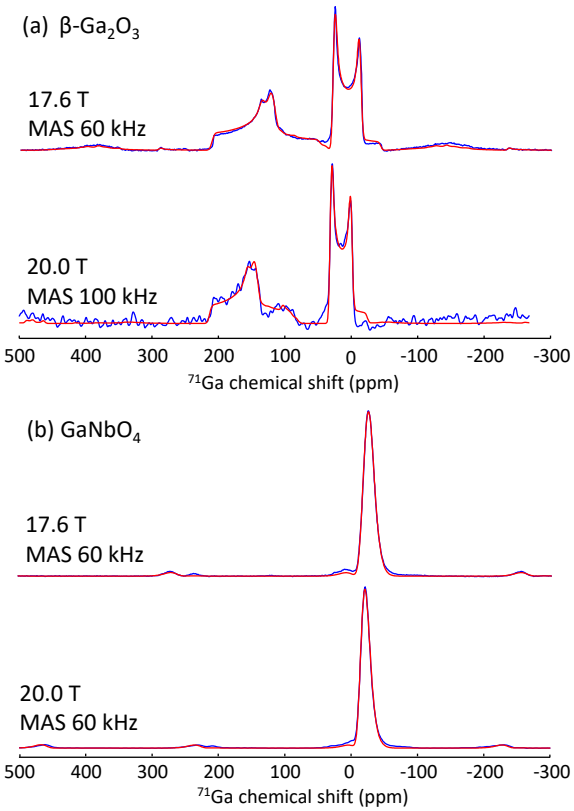


Figure III-26. Spectres MAS ^{71}Ga de β-Ga_2O_3 et $GaNbO_4$ enregistrés à (a)17.6 T, MAS 60 kHz ; (b) 20.0 T, MAS 100 kHz et MAS 60 kHz respectivement ; en bleu spectre expérimental et en rouge spectre simulé.

Les spectres MAS ^{93}Nb de $GaNbO_4$, enregistrés à deux champs magnétiques (17.6 et 20.0 T), sont représentés sur la Figure III-27. Sur ces spectres ^{93}Nb, on observe à nouveau un unique pic intense avec une forme de raie témoignant d'un élargissement dû à l'interaction quadripolaire, et plusieurs jeux de bandes de rotation associés aux différentes transitions satellites (I=9/2). La position de la raie de résonance autours de -1100 ppm est typique d'un environnement NbO_6 [37].

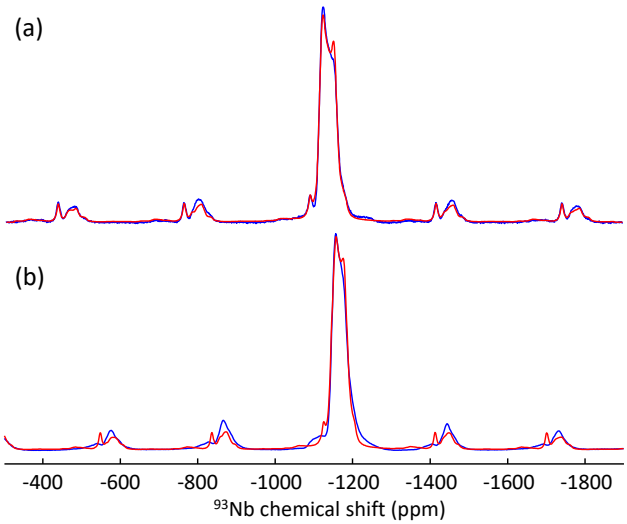


Figure III-27. Spectres MAS ^{93}Nb, MAS 60kHz, du composé de référence $GaNbO_4$ enregistré à (a) 17.6 T, (b) 20T, en bleu spectre expérimental, en rouge spectre simulé.

Table III-5. Paramètres RMN ^{71}Ga et ^{93}Nb déterminés à partir de la simulation des spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb de la phase cristalline $GaNbO_4$ pour les deux champs magnétique 17.6 T et 20.0 T. Les paramètres RMN ^{71}Ga obtenus à partir de la simulation des spectres MAS ^{71}Ga de β-Ga_2O_3. δ_{iso} déplacement chimique isotrope, C_Q constante de couplage quadripolaire et η_Q paramètre d'asymétrie.

Echantillon	Site	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
^{93}Nb $GaNbO_4$	NbO_6	-1138.4	29.2	0.33
^{71}Ga $GaNbO_4$	GaO_6	-11.3	5.0	0.7
^{71}Ga β-Ga_2O_3 (MAS 100KHz)	GaO_4	214.0	11.3	0.84
	GaO_6	40.0	8.3	0

III.5.3. Etude par diffraction des RX *in situ* en fonction de la température

Afin de caractériser la formation d'une vitrocéramique et mettre en évidence les différentes phases cristallines formées lors du traitement thermique des verres $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O, nous avons réalisé des mesures par diffraction des RX *in situ* en fonction de la température.

Les diffractogrammes des RX obtenus *in situ* lors du traitement thermique des verres à séparation de phase avec x=4 et 2.5 sont présentés à la Figure III-28. L'apparition de pics de diffraction nous indique que la cristallisation débute à partir de 710°C pour le verre x=4 et à partir de 670°C pour la composition x=2.5. Dans les deux cas, la phase cristalline qui apparait en premier est $GaNbO_4$ [53] (pdf n°04-011-5999, ICSD n°18187; a=12.6600 Å, b=3.79210 Å, c=6.61470 Å, α=γ=90°, β=107.9°). Sur les diffractogrammes enregistrés pour de plus hautes températures, on observe des réflexions supplémentaires qui traduisent l'apparition d'une phase secondaire identifiée comme la phase $GaNb_{11}O_{29}$ très riche en niobium [17] (pdf n°04-024-8423, a=3.80 Å, b=20.51 Å, c=28.5 Å, α=β=γ=90°). On notera que les températures de cristallisation déterminées

par diffraction des RX *in situ* diffèrent légèrement de celles obtenues par DSC (Figure III-5), ce qui peut être en partie expliqué par les différences de cinétique de chauffage entre les deux mesures.

Ces mesures indiquent donc qu'il est possible de cristalliser la phase $GaNbO_4$ dans les verres nanostructurés. Cependant, une phase cristalline secondaire plus riche en niobium apparait à plus haute température. A partir de ces informations, les traitements thermiques vont être optimisés afin de maximiser la formation de $GaNbO_4$ tout en évitant de cristalliser $GaNb_{11}O_{29}$.

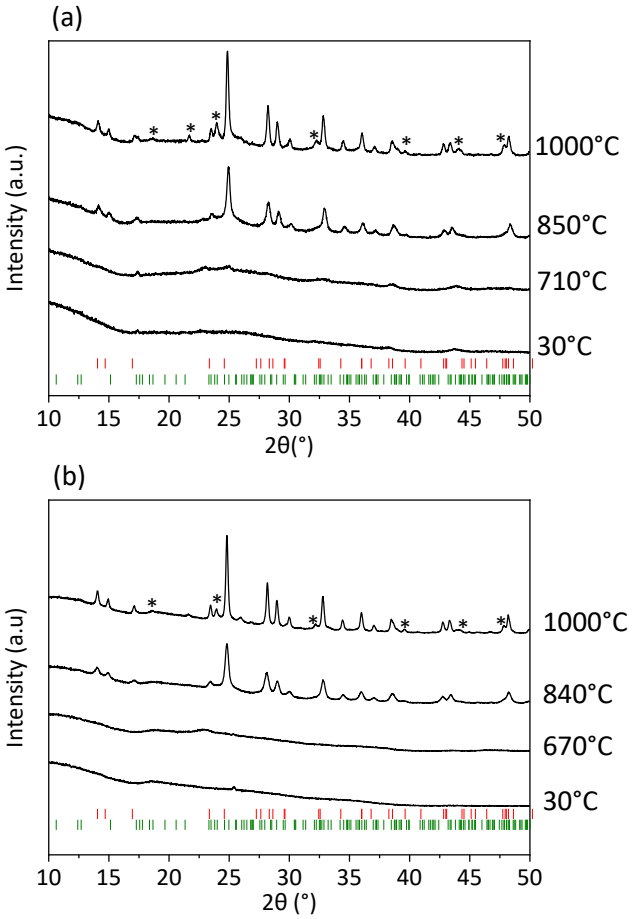


Figure III-28. Diffractogrammes des RX sur poudre obtenus *in situ* en fonction de la température pour les échantillons (a) x=4Na_2O, (b) x=2.5Na_2O. Les indexations des pics des phases cristallines $GaNbO_4$ et $GaNb_{11}O_{29}$, sont indiquées en rouge et en vert. Les réflections correspondant à $GaNb_{11}O_{29}$ sont indiquées par des asterisques sur les diffractogrammes.

Pour illustrer les différences entre le verre homogène x=15 et les verres à séparation de phase, nous avons également étudié *in situ* le comportement du verre homogène en fonction de la température par diffraction des RX. Les diffractogrammes obtenus pour le verre homogène x=15 sont présentées à la Figure III-29. Dans ce cas, le verre reste amorphe jusqu'à une température de 740°C, à partir de laquelle débute la cristallisation de la phase $Na_{6.5}Nb_{17.5}O_{47}$ [54] (ICSD-24882, pdf-04-020-2552 ; a=12.364 Å, b=36.992 Å, c=3.955 Å, α=β=γ=90°). A partir de 960°C, on observe l'apparition d'une seconde phase cristalline $Na_2Nb_4O_{11}$ [55] (ICSD n°18805, pdf n° 04-013-7642 ; a=10.840 Å, b=6.1620 Å, c=12.745 Å, α=γ=90°, β=106.220°) dont la proportion croit jusqu'à 1030°C

au détriment de la première phase. Entre 1030°C et 1060°C, on voit apparaitre la phase $NaNbO_3$ [56] (ICSD-247317, pdf-04-17-2918 ; a=5.570 Å, b=7.766 Å, c=5.513 Å, α=β=γ=90°). L'intensité des pics de $NaNbO_3$ augmente jusqu'à 1100°C au détriment de ceux de $Na_2Nb_4O_{11}$. Ainsi, pour le verre homogène, on observe uniquement la cristallisation de phases de la famille des niobates de sodium et dont les compositions s'enrichissent en sodium en augmentant la température avec l'apparition séquentielle de $Na_{6.5}Nb_{17.5}O_{47}$, $Na_2Nb_4O_{11}$ puis finalement $NaNbO_3$. On ne retrouve en aucun cas la phase cristalline $GaNbO_4$ lors de la montée en température.

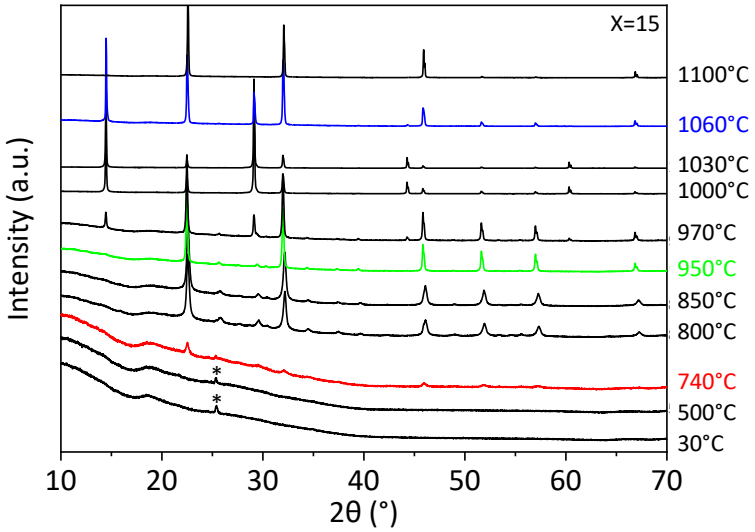


Figure III-29. Diffractogrammes des RX sur poudre obtenus *in situ* en fonction de la température pour le verre homogène x=15 Na_2O. Le diffractogramme en rouge marque le début de la cristallisation de la phase $Na_{6.5}Nb_{17.5}O_{47}$ à 740°C. Celui en vert à 950°C correspond au début de l'apparition de la phase $Na_2Nb_4O_{11}$ qui persiste jusqu'à 1060 (bleu). Les astérisques indiquent des artéfacts instrumentaux.

Pour compléter cette étude par diffraction des RX *in situ* en fonction de la température et afin d'optimiser les conditions de formation de la phase $GaNbO_4$ dans les verres x=4 et 2.5, nous avons également réalisé des traitements thermiques à différentes températures pour une durée de 2h. Nous avons ensuite enregistré, à température ambiante, les diffractogrammes des échantillons qui sont présentés à la Figure III-30. Comme attendu, ces diffractogrammes confirment la formation de la phase $GaNbO_4$ puis la cristallisation de la phase secondaire $GaNb_{11}O_{29}$. La température optimale pour obtenir majoritairement la phase $GaNbO_4$ avec une durée de recuit de 2h est de 800°C pour les deux échantillons. En effet, un traitement thermique à plus haute température conduit à l'apparition de la phase secondaire, ce qui peut s'expliquer par une sur-stœchiométrie en Nb des gros nodules des verres démixés x=4 et 2.5, comme observé par MET. Pour compléter les informations obtenues sur la structure des vitrocéramiques obtenues à partir des verres démixés, nous avons également réalisé une étude par microscopie MET et analyse chimique EDS.

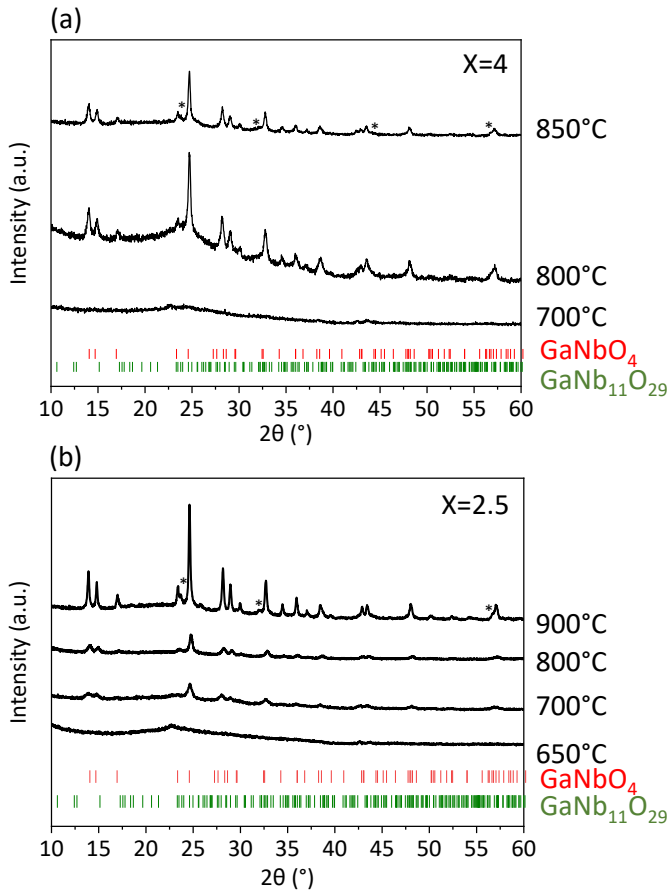


Figure III-30. Diffraction des rayons X réalisée sur poudre à température ambiante pour les échantillons (a) x=4 Na_2O, (b) x=2.5 Na_2O, recuit à différentes températures pour une durée de 2h. La phase secondaire $GaNb_{11}O_{29}$ est indexée par le symbole étoile *.

III.5.4. Etude par microscopie électronique en transmission et analyses chimiques EDX

Afin d'étudier par microscopie électronique en transmission la structure des vitrocéramiques obtenues à partir de nos verres, nous avons préparé un échantillon de vitrocéramique sous forme de lame mince pour la composition x=4. Cette composition a été choisie car la taille des nodules apparait optimale (ni trop gros, ni trop petits) pour éviter la superposition des nodules avec la matrice et améliorer ainsi la précision des analyses chimiques par EDX. La vitrocéramique a été obtenue après un traitement thermique de 2h à 800°C.

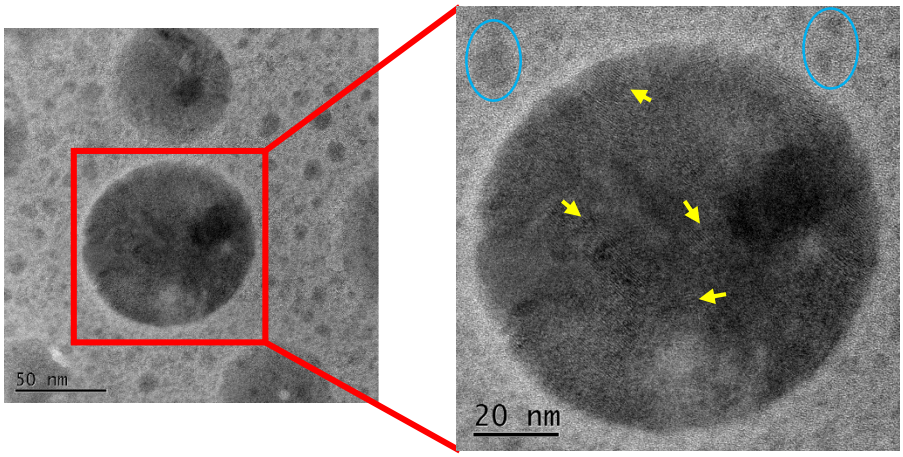


Figure III-31. Images STEM-HAADF de la vitrocéramique de la composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O x=4, avec les flèches jaune indiquant la présence de plusieurs plans cristallins aux orientations différentes et les cercles bleus indiquant la présence de nodules de petite taille amorphes.

Les images de la vitrocéramique obtenues par MET (Figure III-32.a et b) montrent à nouveau clairement la présence de gros nodules, qui apparaissent sous une forme polycristalline avec plusieurs sites de germination (observation de plans cristallins avec différentes orientations voir flèches jaune Figure III-31). Les cartographies élémentaires obtenues par EDS (Figure III-32.c) indiquent des variations locales de la composition des gros nodules qui contiennent de petites zones très riches en Nb (voir la flèche jaune sur la Figure III-32.c) avec une composition de type 20%Ga et 80%Nb. Ceci est cohérent avec la présence de la phase secondaire $GaNb_{11}O_{29}$ observée en DRX, qui est minoritaire mais très riche en Nb (8,3%Ga-91,7%Nb).

Les analyses EDS indiquent que la matrice reste principalement composée de Si (80%-90%at) comme pour le verre. Cependant, la présence de la démixtion secondaire avec de nombreux nodules de très petite taille, rend difficile d'éviter des effets de moyenne dans l'analyse EDS et de déterminer avec précision la composition chimique de la matrice d'une part et celle des nodules de petite taille d'autre part. Comme dans le verre parent, les petits nodules de la démixtion secondaire sont très riches en Ga et Si. Bien qu'il soit possible d'observer quelques plans cristallins (voir la flèche jaune sur la Figure III-32.b), ces petits nodules apparaissent majoritairement amorphe sur les images MET (voir cercles bleus sur la Figure III-31).

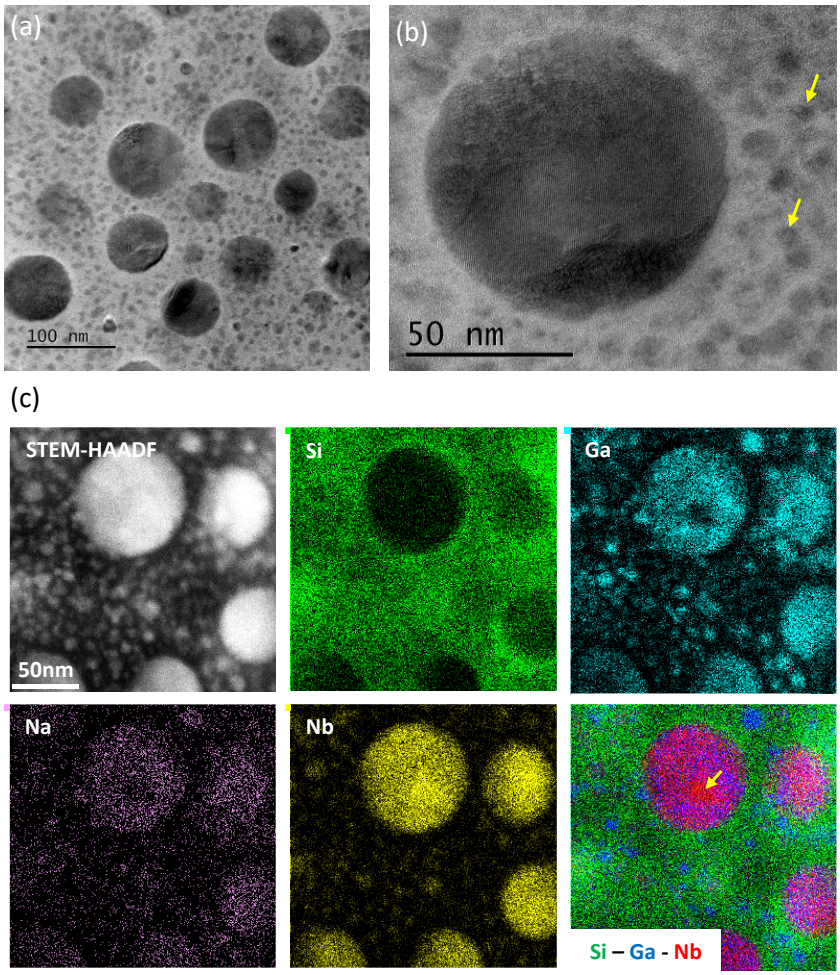


Figure III-32. (a) Images MET obtenues sur une lame mince de la vitrocéramique de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O x=4 ; (b) Zoom sur un gros nodule où l'on observe des plans cristallins, les flèches jaunes indiquent la présence de quelques petits nodules qui sont aussi cristallins ; (c) Cartographie élémentaire EDS obtenue pour le même échantillon, la flèche jaune pointe sur une région très riche en niobium dans le gros nodule.

III.5.5. Etude par RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb : la cristallisation d'un point de vue local

Les échantillons obtenus après traitement thermique des verres x= 4 et 2.5 Na_2O à différentes températures pendant 2h ont été également étudiés par RMN ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb, pour suivre les variations de la structure locale des différents cations du système lors du processus de cristallisation. Du fait de la production de quantités d'échantillons de verres relativement limitées dans la synthèse, nous nous sommes principalement concentrés sur la composition x=2.5Na_2O et nous avons préparé uniquement quelques échantillons pour la composition x=4.

Les spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{23}Na obtenus pour les échantillons x=2.5 Na_2O après traitement thermique à différentes températures sont représentés à la Figure III-33 et comparés aux spectres du verre parent. On peut voir clairement que les spectres MAS ^{29}Si et ^{23}Na des échantillons traités thermiquement sont quasiment identiques à ceux du verre parent, indiquant que ^{29}Si et ^{23}Na ne

participent pas à la formation de phases cristallines et sont impliqués dans les phases amorphes, la matrice et/ou les petits nodules de la seconde démixtion.

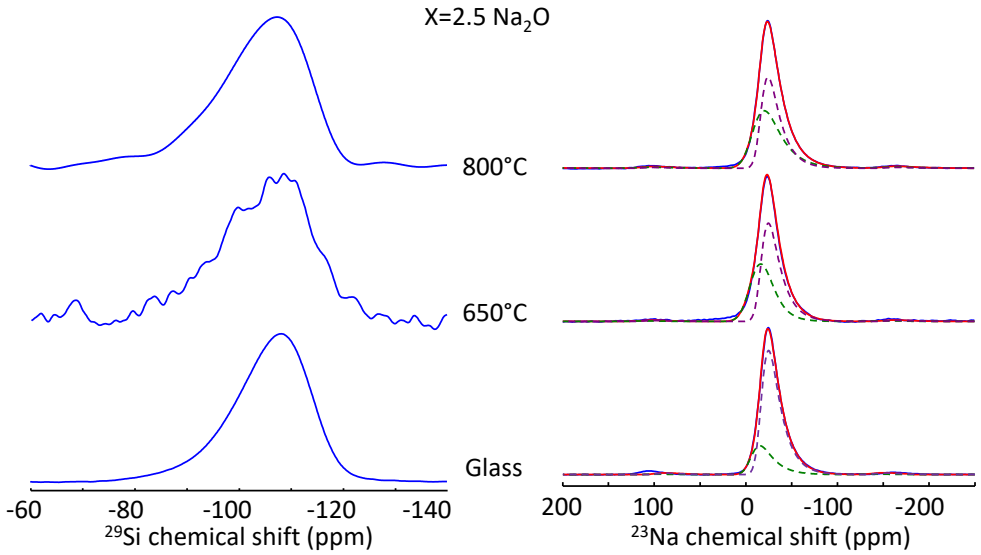


Figure III-33. Spectres MAS ^{29}Si et ^{23}Na, 9.4T, MAS 14 kHz, obtenus sur la vitrocéramique de composition x=2.5 Na_2O pour des recuits de 2h à 800°C et 650°C en comparaison le verre de même composition. Les spectres ^{23}Na ont été simulés avec le modèle à deux raies établis sur les verres.

Les spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb des différents échantillons x=2.5 sont représentés à la Figure III-34 et également comparés aux spectres du verre parent et de la phase cristalline $GaNbO_4$. Contrairement au cas de ^{29}Si et ^{23}Na, on peut observer de fortes modifications sur les spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb en fonction de la température de recuit de l'échantillon x=2.5.

Pour rappel, le spectre MAS ^{71}Ga du verre x=2.5 contient deux contributions. La première avec un déplacement chimique isotrope moyen de 152 ppm est caractéristique d'unités GaO_4 et la seconde avec un δ_{iso} d'environ 94.4 ppm, qui révèle la présence d'unité GaO_5/GaO_6, est attribuée aux gros nodules riches en Nb et Ga. Lors du traitement thermique de l'échantillon on observe la disparition de la raie large des unités GaO_5/GaO_6 au profit de l'apparition d'une raie beaucoup plus fine avec un déplacement chimique isotrope ^{71}Ga d'environ -14 ppm, qui est caractéristique des environnements GaO_6 de la phase cristalline $GaNbO_4$. Cette évolution traduit clairement une réorganisation des environnements locaux de ^{71}Ga dans les nodules amorphes du verre x=2.5 pour former très majoritairement la phase cristalline $GaNbO_4$, en accord avec les résultats de diffraction des RX. Sur ces spectres MAS ^{71}Ga, on observe aussi la signature caractéristique d'environnements GaO_4 dans une phase désordonnée, même pour les traitements thermiques à haute température. Cela indique clairement qu'une partie des atomes de Ga restent incorporés dans une phase vitreuse et confirme les observations MET qui montrent que les petits nodules riches en Si et Ga, et associés à la seconde démixtion, restent amorphes après les traitements thermiques. La raie

^{71}Ga caractéristique des unités GaO_4 dans les vitrocéramiques est donc attribuée à la signature des petits nodules amorphes de la seconde démixtion.

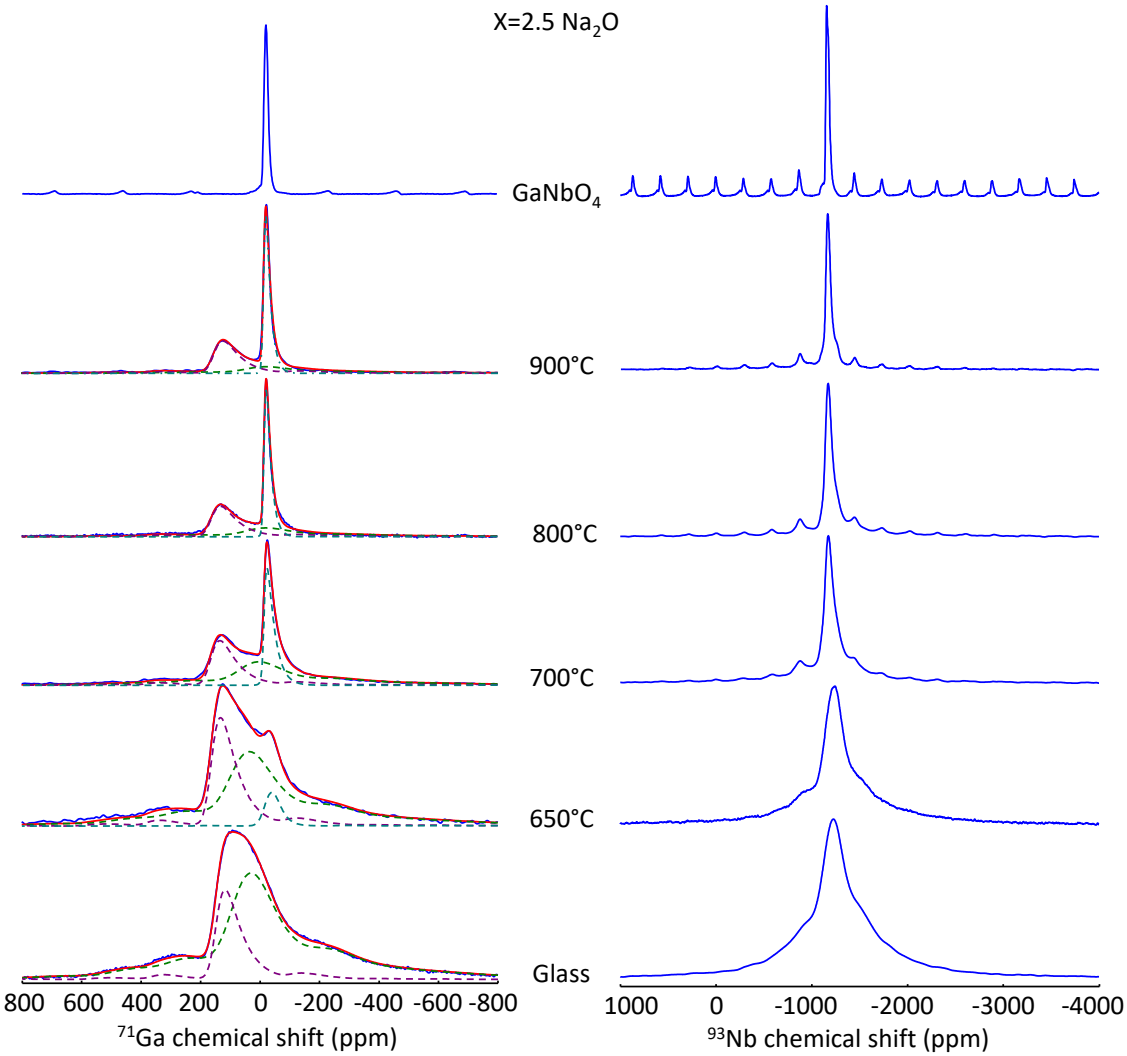


Figure III-34. Spectres MAS ^{71}Ga (à gauche) et ^{93}Nb (à droite) des échantillons obtenus après traitement thermique (2h) du verre x=2.5 à différentes températures, enregistrés à 20.0 T avec une fréquence de rotation de 60kHz. Les spectres MAS ^{71}Ga du verre parent et du composé de référence $GaNbO_4$ sont également représentés pour comparaison. La simulation des spectres MAS ^{71}Ga (modèle Czjzek) est indiquée en rouge et les trois composantes utilisées pour les simulations sont indiquées par les pointillés violets (GaO_4), verts (GaO_5/GaO_6) et cyans (GaO_6).

A partir des simulations des spectres MAS ^{71}Ga, nous avons déterminé les évolutions des proportions relatives des différents environnements de ^{71}Ga en fonction de la température de recuit du verre x=2.5. Dans ces simulations, les paramètres RMN des deux contributions larges restent très proches de ceux obtenus pour le verre parent. Les paramètres RMN de la raie fine typique d'environnements GaO_6 sont très proches de ceux utilisés pour simuler le spectre ^{71}Ga de $GaNbO_4$ (Table III-6). L'évolution des populations relatives de ces environnements Ga avec différentes coordinances est représenté à la Figure III-35.

Table III-6. Paramètres RMN utilisés pour simuler les spectres MAS ^{71}Ga (20.0 T, MAS 60kHz) des échantillons x=2.5 avec différentes températures de recuit. Modèle de Czjzek: δ_{iso} déplacement chimique isotrope, C_Q constante de couplage quadripolaire.

Température (°C)	Site	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	I (%)
Verre	GaO_4	152	13	24
	GaO_5/GaO_6	94	19	76
650	GaO_4	166	13	33
	GaO_5/GaO_6	99	19	61
	GaO_6	-21	8	6
700	GaO_4	168	13	43
	GaO_5/GaO_6	67	19	31
	GaO_6	-14	7.8	26
800	GaO_4	166	13	36
	GaO_5/GaO_6	44	19	27
	GaO_6	-14	6.2	37
900	GaO_4	157	13	39
	GaO_5/GaO_6	44	19	20
	GaO_6	-13	6.2	41

Les évolutions obtenues mettent en évidence la disparition progressive des unités GaO_5/GaO_6 amorphes au profit d'unités GaO_6 qui sont caractéristiques de la phase $GaNbO_4$, ce qui traduit bien la cristallisation des gros nodules Nb/Ga en fonction de la température. On observe que la quantité d'unités GaO_4 dans la phase amorphe correspondant aux petits nodules de la seconde démixtion n'évolue quasiment pas. On note cependant que les intensités obtenues sembleraient indiquer une augmentation de la population des unités GaO_4 avec la température de recuit. Cela pourrait traduire une ségrégation d'une partie des cations Ga vers l'extérieur des gros nodules, lors de leur cristallisation, ce qui est relativement inattendu. Nous interprétons cette augmentation apparente comme une sous-estimation de la proportion d'unités GaO_4 et une surestimation de la proportion de GaO_5/GaO_6 dans la simulation des spectres. En effet, leurs signaux se recouvrent fortement, rendant la simulation du spectre ^{71}Ga non-univoque et la quantification très délicate. Dans l'ensemble, ces résultats traduisent que les cations Ga présents dans les petits nodules ne peuvent pas diffuser vers les gros nodules lors des traitements thermiques, ce qui explique la cristallisation d'une phase secondaire très riche en Nb au sein des gros nodules comme observé par diffraction des rayons X.

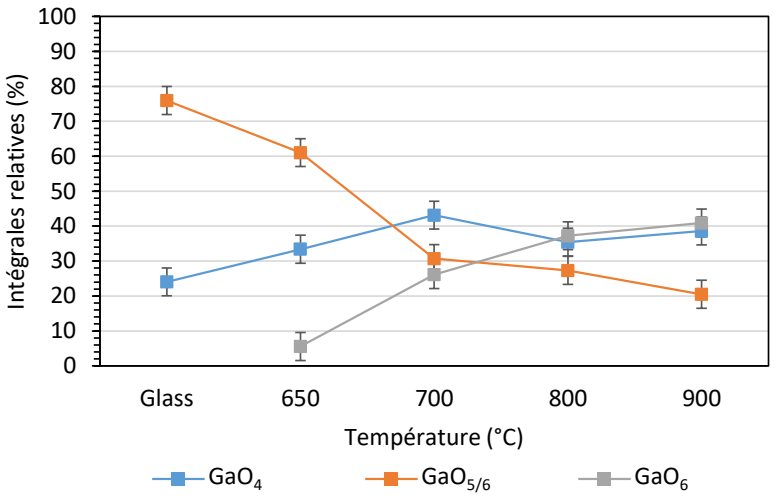


Figure III-35. Evolution des proportions relatives des différents environnements de Ga dans les échantillons x=2.5 en fonction de la température du traitement thermique (2h) du verre parent.

Les spectres MAS ^{93}Nb des échantillons x=2 .5 avec différentes températures de traitement thermique montrent également de fortes variations. En effet, on observe une forte diminution de la largeur de raie ^{93}Nb en fonction de la température de recuit, pour obtenir un spectre ^{93}Nb très similaire à celui de la phase cristalline $GaNbO_4$. Contrairement au cas de Ga, on n'observe pas de variation de la coordinance de Nb qui est présent sous forme d'unité NbO_6 dans les gros nodules du verre parent. Pour illustrer les modifications des spectres MAS ^{93}Nb en fonction de la température de recuit, nous avons représenté l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie de la transition centrale ^{93}Nb sur la Figure III-36. On observe une très nette diminution de cette largeur de raie, passant de 80kHz à 47kHz après un recuit à 650°C (1h), puis à 11kHz après un recuit à 900°C (2h), ce qui traduit bien la cristallisation progressive de la phase $GaNbO_4$. On notera cependant, que le spectre MAS ^{93}Nb de l'échantillon traité à 900°C montre de petites différences par rapport à celui de $GaNbO_4$, ce qui pourrait être associé à la présence de la phase secondaire $GaNb_{11}O_{29}$ observée en DRX.

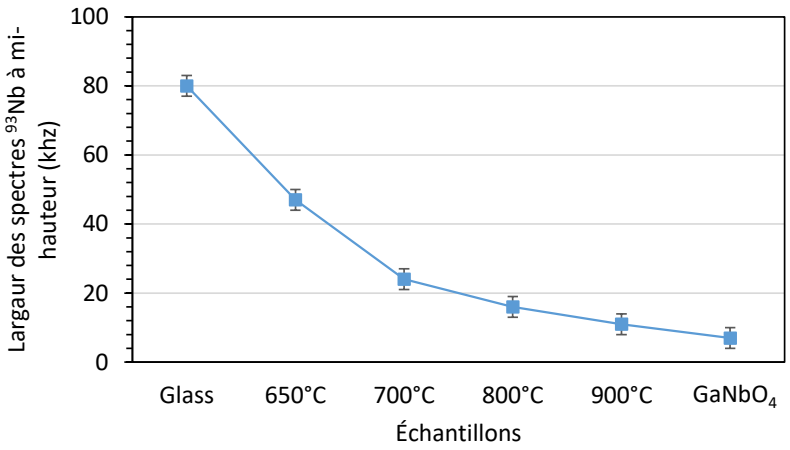


Figure III-36. Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie de la transition centrale ^{93}Nb en fonction de la température de recuit du verre x=2.5. La valeur de largeur de raie à mi-hauteur ^{93}Nb de la phase cristalline $GaNbO_4$ est également reportée.

Nous avons également réalisé les mêmes expériences RMN ^{71}Ga et ^{93}Nb pour deux échantillons de verre x=4, l'un recuits à 700°C (2h) et l'autre à 800°C (2h). Les spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb de ces échantillons sont présentés à la Figure III-37.

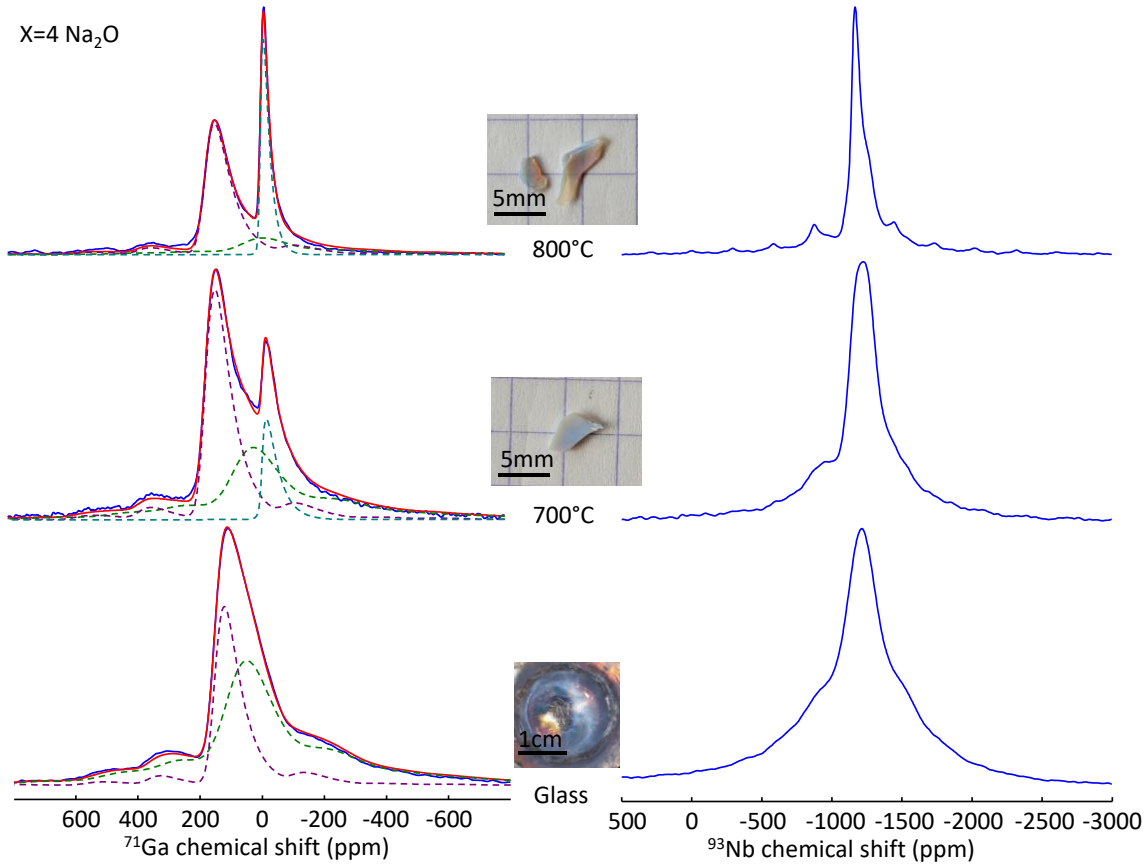


Figure III-37. Spectres MAS ^{71}Ga (à gauche) et ^{93}Nb (à droite) sélectifs de la CT réalisés à 20.0 T, MAS 60 kHz, pour les vitrocéramiques de composition x=4 Na_2O recuites à 700°C (2h) et 800°C (2h). La simulation des spectres ^{71}Ga a été effectué en partant des mêmes modèles que pour la composition x=2.5 Na_2O.

On observe les mêmes évolutions des spectres MAS ^{71}Ga et ^{93}Nb que pour l'échantillon de composition x=2.5. Sur les spectres MAS de ^{71}Ga, on voit à nouveau l'apparition d'une raie fine à -13 ppm caractéristique des environnements GaO_6 de la phase cristalline $GaNbO_4$ et l'intensité de ce pic augmente au dépend de la contribution large associée aux unités GaO_5/GaO_6 des gros nodules amorphes riches en Nb et Ga. Comme pour les échantillons avec x=2.5, les proportions relatives des différents environnements de ^{71}Ga en fonction de la température de recuit du verre ont été déterminées à partir des simulations des spectres MAS ^{71}Ga. Les paramètres obtenus sont rapportés dans la Table III-7. Ces résultats illustrent à nouveau la cristallisation progressive de la phase $GaNbO_4$ au sein des gros nodules. La quantification des proportions des unités GaO_5/GaO_6 et GaO_4 à partir des spectres est cependant relativement imprécise, comme dans le cas précédent. En effet, dans ces simulations complexes, les constantes de couplage quadripolaire de ces unités ont été fixées aux valeurs obtenues pour le verre. Pour une quantification plus précise, il apparait nécessaire de tenir compte des variations des constantes de couplage quadripolaire lors du recuit. Ceci pourra être effectué dans la suite à partir de la simulation de spectres MAS ^{71}Ga de nos vitrocéramiques à différents champs magnétiques.

Table III-7. Paramètres RMN utilisés pour simuler les spectres MAS ^{71}Ga (20.0 T, MAS 60 kHz) des échantillons x=4 Na_2O avec différentes températures de recuit. Modèle de Czjzek : δ_{iso} déplacement chimique isotrope, C_Q constante de couplage quadripolaire.

Température (°C)	Site	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Intégrale (%)
Verre	GaO_4	157	13	34
	GaO_5/GaO_6	145	19	66
700	GaO_6	168	13	49
	GaO_5/GaO_6	74	19	41
	GaO_6	-17	9.8	11
800	GaO_4	169	13	55
	GaO_5/GaO_6	43	19	19
	GaO_6	-13	7.2	26

Comme pour les échantillons avec x=2.5, les spectres MAS ^{93}Nb des échantillons x=4 recuits à différentes températures montrent une forte diminution de la largeur de raie ^{93}Nb. Pour la température de recuit de 800°C, on note aussi la présence d'un léger épaulement vers les plus bas déplacements chimiques, en plus de la signature caractéristique de la phase cristalline $GaNbO_4$. Ceci est à nouveau en accord avec la présence de la phase secondaire $GaNb_{11}O_{29}$ observée en DRX.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit la synthèse des nouveaux verres de composition $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O avec x variant de 15 à 2.5 Na_2O, qui apparaissent transparents à forte teneur en Na_2O et opalescents pour les teneurs en Na_2O plus faible. Nous avons ensuite caractérisé en détail la structure de nos verres à différentes échelles, en combinant une étude par microscopie électronique en transmission et analyses chimiques par spectroscopie des RX à dispersion d'énergie (EDX), et RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb.

Nos résultats mettent en évidence la présence d'un mécanisme de séparation de phase de type nucléation croissance en fonction de la teneur en sodium, qui conduit à la formation d'un verre homogène pour la composition x=15 et à des verres à séparation de phase pour les teneurs en Na_2O plus faibles. La teneur en sodium dans la composition permet de contrôler la taille des nodules de 10 nm pour x=10 jusqu'à 100 nm pour x=2.5. Pour les faibles teneurs en sodium on voit aussi l'apparition d'une démixtion secondaire avec des nodules de plus petite taille, inférieure à 10 nm. Les analyses EDX indiquent que les gros nodules sont majoritairement composés de Nb et Ga, tandis que les petits nodules de la démixtion secondaire sont riches en Ga, et la matrice résiduelle très riche en Si.

L'étude par RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb à très haut champs magnétiques a permis de mettre en évidence de fortes différences entre les structures du verre homogène et des verres à séparation de phase. Les spectres RMN MAS de ^{29}Si montrent la formation de réseaux silicatés très polymérisés dans les verres à séparation de phases. Les expériences RMN de double résonnance entre ^{29}Si et les autres noyaux mettent en évidence la ségrégation d'une partie des cations Nb et Ga à l'extérieur du réseau silicaté en parfait accord avec la formations de gros nodules riches en Nb et Ga, et que ^{23}Na reste quant à lui majoritairement dans les phases amorphes silicate. Les spectres MAS ^{71}Ga, montrent la présence de deux types d'environnements pour Ga dans les verres à séparation de phase, des unités GaO_4 associées à la phase silicate et des unités GaO_5/GaO_6 associées aux gros nodules. La présence de GaO_4 dans les phases silicatées implique la présence de Na pour compenser leur charge et l'évolution des spectres MAS ^{23}Na indique bien un caractère de compensateur de charge plus marqué pour Na dans les verres à séparation de phase. Les spectres MAS ^{93}Nb montrent quant à eux que la coordinance du niobium ne varie pas et qu'il forme des unités NbO_6 dans le verre homogène et les verres démixés.

A partir de ces verres à séparation de phase et avec des tailles de domaines contrôlées, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer de nouvelles vitrocéramiques silicatées incluant des nano-domaines polycristallins de $GaNbO_4$. L'étude par microscopie, diffraction des rayons X et

RMN multinucléaire de la structure des matériaux obtenus pour différents traitements thermiques confirment en effet la formation préférentielle de la phase cristalline ciblée $GaNbO_4$, et d'une phase secondaire minoritaire $GaNb_{11}O_{29}$. L'optimisation du rapport Ga/Nb dans la composition du verre n'a pas pu être abordée dans ce travail mais elle devrait permettre d'éviter certainement la cristallisation de la phase secondaire. Nos résultats ouvrent néanmoins la voie vers l'élaboration de vitrocéramiques avec des nano-domaines de $GaNbO_4$ polycristallins pour des applications optiques après dopage par des métaux de transitions.

Cette étude démontre également que l'utilisation des techniques avancées de RMN du solide, et de très hauts champs magnétiques dans le cas des noyaux quadripolaires, peuvent apporter des informations structurales précieuses dans des verres complexes à séparation de phase et des vitrocéramiques nanostructurées.

III.7. Paramètres d'acquisitions des expériences RMN

Spectres ^{29}Si :

Figure III-9**,** Figure III-23 **:**

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.2µs ($\frac{\pi}{8}$), ns=280, D1=65s (x=15Na_2O), D1=65s (x=4Na_2O), D1=80s (x=2.5Na_2O)
- B_0= 7T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.125µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=60s, ns=1684 (x=10 et 7Na_2O)

Figure III-11 :

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, saturation-récupération, P1=4.8µs ($\frac{\pi}{8}$), 13 t_1 incréments, d1=90s, et d1= 2160s, ns=1.

Figure III-22, Figure III-24:

- B_0=9.4T, MAS 8kHz, POSTC7 ^{29}Si-^{29}Si, MAS 8kHz, ν_{RF}=56kHz, pré-saturation, temps excitation et reconversion=1ms, P1=P2=4.8µs ($\frac{\pi}{2}$), pré-saturation, 32 t_1 incréments de 125µs, ns=32, D1=65s (x=15 et 4Na_2O), D1=85s (2.5Na_2O)

Figure III-33:

- B_0=9.4T, MAS 14kHz, CMPG, P1=4.8µs ($\frac{\pi}{2}$), pré-saturation, ν_{RF}=52kHz, D1=80s, ns=2048 (800°C 2h)
- B_0=9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1= 1.125µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=80s, ns= 2048 (650°C 2h)

Spectres REDOR ^{29}Si-{^{23}Na, ^{93}Nb, ^{71}Ga} :

Figure III-21:

- B_0=9.4T, MAS 20kHz, PM-REDOR, ^{29}Si-{^{23}Na, ^{93}Nb, ^{71}Ga}, Canal X (^{29}Si), P1=3.4µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=6.8µs (π), présaturation, ν_{RF}=73.5kHz, Canal Y (^{23}Na/^{93}Nb/^{71}Ga), impulsion de saturation PM (10 périodes de rotations ν_{RF}≈10kHz), séquence de recouplage SR412 : ν_{RF}=40kHz, variant de 0.9ms à 4.5ms, D1=60s verre homogène x=15, D1=80s pour le verre x=2.5

Spectres ^{23}Na :

Figure III-12, Figure III-14 :

- (a): B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.12µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=0.5s, ns= 8192 (x=15, 4 et 2.5 Na_2O)

  B_0=7T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.75µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=0.5s, ns= 8192 (x=10 et 7 Na_2O)
- (b) B_0=17.6T, MAS 30303Hz, Simple impulsion quantitative, P1=1.237µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=0.5s, ns= 16384.

Figure III-13, Figure III-14 :

- B_0=17.6T, MAS 30303Hz, MQMAS z-filter, P1=4.5us, P2=1.5µs avec ν_{RF}≈130kHz, T_{90}(CT)=1.75µs avec ν_{RF}=71.4kHz, 32 incréments t_1 de 33µs, D1=0.5s.

Figure III-33:

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.063µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=1s, ns=7168

Spectres ^{71}Ga :

Figure III-16 **:**

- B_0=9.4T, MAS 14kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1.75µs, P2=3.5µs, ν_{RF}=71.4kHz, D1=0.5s, ns= 3072
- B_0=20T, MAS 60kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1µs, P2=2µs, ν_{RF}=125kHz, D1=0.5s, ns= 231424

Figure III-17 :

- (a) B_0=20T, MAS 60kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1µs, P2=2µs, ν_{RF}=125kHz, D1=0.5s, ns= 231424
- (b) B_0=20T, MAS 100kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1.41µs, P2=2.82µs, ν_{RF}=88.6Hz, ns= 164864

Figure III-26:

- (a) B_0=17.6T, MAS 60kHz, Simple impulsion quantitative, P1=0.7µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=0.5s, ns=4096 (β-Ga_2O_3) B_0=20T, MAS 100kHz, simple impulsion quantitative, P1=2.4µs, D1=5s, ns=16 (β-Ga_2O_3)
- (b) B_0=20T, MAS 600kHz, simple impulsion quantitative, P1=0.7µs, D1=0.5s, ns= 7168 ($GaNbO_4$)
  B_0=17.6T, MAS 60kHz, Simple impulsion quantitative, P1=0.44µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=0.5s, ns=4096 ($GaNbO_4$)

Figure III-34, Figure III-37:

- B_0=20T, MAS 60kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1µs, P2=2µs, ν_{RF}=125kHz, D1=0.5s, ns= 231424

Spectres ^{93}Nb :

Figure III-20

- (a) B_0=20T, MAS 60kHz, écho de Hahn, temps d'écho=0.4ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=0.75µs, P2=1.5µs, ν_{RF}=66.66kHz, D1=0.5s, ns=71680
- (c) B_0=20T, MAS 100kHz, écho de Hahn, temps d'écho=0.4ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=0.8µs, P2=1.6µs, ν_{RF}=62.5kHz, D1=0.5s, ns= 57344

Figure III-27:

- (a) B_0=17.6T, MAS 60kHz, Simple impulsion quantitative, P1=0.45µs ($\frac{3\pi}{20}$), D1=0.5s, ns=3072

- (b) B_0=20T, MAS 60kHz, Simple impulsion quantitative, P1=0.375µs ($\frac{\pi}{20}$), D1=0.5s, ns=122880

Figure III-34, Figure III-37:

- B_0=20T, MAS 60kHz, écho de Hahn, temps d'écho=0.4ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=0.75µs, P2=1.5µs, ν_{RF}=66.66kHz, D1=0.5s, ns=71680

Références

[1] J. Lu *et al.*, « Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 71, n° 4, p. 469-473, oct. 2000, doi: 10.1007/s003400000394.

[2] C. Greskovich et J. P. Chernoch, « Polycrystalline ceramic lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 10, p. 4599-4606, oct. 1973, doi: 10.1063/1.1662008.

[3] A. Ikesue, Y. L. Aung, et V. Lupei, *Ceramic Lasers*, 1re éd. Cambridge University Press, 2013. doi: 10.1017/CBO9780511978043.

[4] R. H. Bartram, A. Lempicki, L. A. Kappers, et D. S. Hamilton, « Hole traps in Lu_2O_3:Eu ceramic scintillators. II. Radioluminescence and thermoluminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 106, n° 2, p. 169-176, mars 2004, doi: 10.1016/j.jlumin.2003.09.008.

[5] T. Yanagida *et al.*, « Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to $(YGd)_3Al_5O_{12}$(Ce) for gamma-ray detectors », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 579, n° 1, p. 23-26, août 2007, doi: 10.1016/j.nima.2007.04.173.

[6] J. Q. Hu, Y. Bando, Q. L. Liu, et D. Golberg, « Laser-Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single-Crystal SnO_2 Ribbons », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, n° 6, p. 493-496, juin 2003, doi: 10.1002/adfm.200304327.

[7] A. Ikesue et T. Kinoshita, « Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd: YAG Ceramics for Solid-State Lasers », *J. Am. Chem. Soc*, vol. 78, n° 4, p. 1033-1040, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x.

[8] W. Holand et G. H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, 3rd Edition. Wiley, 2019.

[9] S. F. Wang *et al.*, « Transparent ceramics: Processing, materials and applications », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, n° 1-2, p. 20-54, mai 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

[10] L. J. Andrews, G. H. Beall, et A. Lempicki, « Luminescence of Cr^{3+} in mullite transparent glass ceramics », *Journal of Luminescence*, vol. 36, n° 2, p. 65-74, nov. 1986, doi: 10.1016/0022-2313(86)90054-2.

[11] Cz. Koepke, K. Wiśniewski, M. Grinberg, et G. H. Beall, « Excited state absorption in the gahnite glass ceramics and its parent glass doped with chromium », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 54, n° 11, p. 1725-1734, sept. 1998, doi: 10.1016/S1386-1425(98)00104-8.

[12] G. H. Beall et D. A. Duke, « Transparent glass-ceramics », *Journal of Materials Science*, vol. 4, p. 340-352, 1969.

[13] M. Z. Hu et M. R. D. Guire, *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology: Proceedings of the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium Held at the 104th Annual Meeting of The American Ceramic Society, April 218-May 1, 2003, in St. Louis, Missouri*. American Ceramic Society, 2003.

[14] Y. Wang et J. Ohwaki, « New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 24, p. 3268-3270, déc. 1993, doi: 10.1063/1.110170.

[15] S. Chenu *et al.*, « Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics », *Advanced Optical Materials*, vol. 2, n° 4, p. 364-372, avr. 2014, doi: 10.1002/adom.201400007.

[16] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, et M. Allix, « Long-lasting luminescent $ZnGa_2O_4$:Cr^{3+} transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 46, p. 10002-10010, 2014, doi: 10.1039/C4TC02081B.

[17] G. K. B. Costa, A. López, I. C. S. Carvalho, O. Nakamura, N. Cella, et L. P. Sosman, « Optical and structural properties of chromium impurities in niobium–gallium oxide », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, n° 3, p. 764-771, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.046.

[18] H. Yang, S. Zhang, Z. Xiong, Z. Fang, et B. Tang, « A new low-loss microwave dielectric ceramic $GaNbO_4$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 759, p. 80-84, août 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.151.

[19] L. Perfler *et al.*, « Mechanical Properties, Quantum Mechanical Calculations, and Crystallographic/Spectroscopic Characterization of $GaNbO_4$, $Ga(Ta,Nb)O_4$, and $GaTaO_4$ », *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 11, p. 5384-5397, juin 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00386.

[20] N. F. Fedorov, I. F. Andreev, A. M. Shevyakov, et T. A. Tunilc, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, vol. 7, n° 12, p. 240-245, 1971.

[21] D. Massiot *et al.*, « Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials: Insights from Solid-State NMR », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 9, p. 1975-1984, sept. 2013, doi: 10.1021/ar3003255.

[22] R. K. Harris, E. D. Becker, R. Goodfellow, et P. Granger, « NMR Nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001) », *Pure and Applied Chemistry*, p. 24, 2001.

[23] J. H. Baltisberger, P. Florian, E. G. Keeler, P. A. Phyo, K. J. Sanders, et P. J. Grandinetti, « Modifier cation effects on ^{29}Si nuclear shielding anisotropies in silicate glasses », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 268, p. 95-106, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jmr.2016.05.003.

[24] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, et J. Sanz, « Effect of the SiO_2/Na_2O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 109, n° 1-3, p. 525-534, mars 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.05.062.

[25] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer, « Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 8, p. 1518-1522, avr. 1984, doi: 10.1021/j150652a015.

[26] I. Ponomarev et P. Kroll, « ^{29}Si NMR Chemical Shifts in Crystalline and Amorphous Silicon Nitrides », *Materials*, vol. 11, n° 9, p. 1646, sept. 2018, doi: 10.3390/ma11091646.

[27] P. Florian, E. Veron, T. F. G. Green, J. R. Yates, et D. Massiot, « Elucidation of the Al/Si Ordering in Gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$ by Combined ^{29}Si and ^{27}Al NMR Spectroscopy/Quantum Chemical Calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 21, p. 4068-4079, nov. 2012, doi: 10.1021/cm3016935.

[28] K. J. D. MacKenzie et M. E. Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials, Volume 6 - 1st Edition*, Elsevier., vol. 6. 2002.

[29] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, et T. Charpentier, « Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, n° 9, p. 2453-2469, mai 2011, doi: 10.1016/j.gca.2011.02.003.

[30] U. Werner-Zwanziger, A. L. Paterson, et J. W. Zwanziger, « The Czjzek distribution in solid-state NMR: Scaling properties of central and satellite transitions », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 550, p. 120383, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120383.

[31] G. Czjzek *et al.*, « Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 6, p. 2513-2530, mars 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.2513.

[32] G. Le Caër et R. A. Brand, « General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, n° 47, p. 10715-10774, nov. 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/47/020.

[33] T. Skopak *et al.*, « Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 2, p. 1370-1378, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08632.

[34] Y. Ledemi *et al.*, « ^{71}Ga NMR in chalcogenide and chalco-halide glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 383, p. 216-221, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.038.

[35] J. T. Ash et P. J. Grandinetti, « Solid-state NMR characterization of ^{69}Ga and ^{71}Ga in crystalline solids », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 44, n° 9, p. 823-831, sept. 2006, doi: 10.1002/mrc.1841.

[36] B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzare, C. Legein, et D. Massiot, « From crystalline to glassy gallium fluoride materials: an NMR study of ^{69}Ga and ^{71}Ga quadrupolar nuclei », p. 10, 1999.

[37] O. B. Lapina *et al.*, « ^{93}Nb NMR chemical shift scale for niobia systems », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 28, n° 2-4, p. 204-224, sept. 2005, doi: 10.1016/j.ssnmr.2005.09.003.

[38] T. Gullion et J. Schaefer, « Rotational-echo double-resonance NMR », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 81, n° 1, p. 196-200, janv. 1989, doi: 10.1016/j.jmr.2011.09.003.

[39] W. Strojek, M. Kalwei, et H. Eckert, « Dipolar NMR Strategies for Multispin Systems Involving Quadrupolar Nuclei: ^{31}P{^{23}Na} Rotational Echo Double Resonance (REDOR) of Crystalline Sodium Phosphates and Phosphate Glasses », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 22, p. 7061-7073, juin 2004, doi: 10.1021/jp037041c.

[40] E. Nimerovsky, R. Gupta, J. Yehl, M. Li, T. Polenova, et A. Goldbourt, « Phase-modulated LA-REDOR: A robust, accurate and efficient solid-state NMR technique for distance measurements between a spin-1/2 and a quadrupole spin », *Journal of Magnetic Resonance*, p. 7, 2014.

[41] A. Goldbourt, « Distance Measurements to Metal Ions and Other Quadrupolar Spins by Magic Angle Spinning Solid State NMR », *Isr. J. Chem.*, vol. 54, n° 1-2, p. 125-135, févr. 2014, doi: 10.1002/ijch.201300108.

[42] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Proton-Selective ^{17}O−H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 46, p. 14758-14759, nov. 2006, doi: 10.1021/ja065415k.

[43] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Sensitivity Enhancement and Heteronuclear Distance Measurements in Biological ^{17}O Solid-State NMR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 32, p. 16089-16101, août 2006, doi: 10.1021/jp062809p.

[44] H. Eckert, « Short and Medium Range Order in Ion-Conducting Glasses Studied by Modern Solid State NMR Techniques », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 224, n° 10-12, p. 1591-1654, nov. 2010, doi: 10.1524/zpch.2010.0030.

[45] D. H. Brouwer, R. J. Darton, R. E. Morris, et M. H. Levitt, « A Solid-State NMR Method for Solution of Zeolite Crystal Structures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 29, p. 10365-10370, juill. 2005, doi: 10.1021/ja052306h.

[46] D. H. Brouwer, P. E. Kristiansen, C. A. Fyfe, et M. H. Levitt, « Symmetry-Based ^{29} Si Dipolar Recoupling Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy: A New Method for Investigating Three-Dimensional Structures of Zeolite Frameworks », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 2, p. 542-543, janv. 2005, doi: 10.1021/ja043228l.

[47] L. Olivier, X. Yuan, et A. N. Cormack, « Combined ^{29}Si double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary $Na_2O.SiO_2$ glasses: new prospects and problems », p. 14, 2001.

[48] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt, et N. C. Nielsen, « Broadband dipolar recoupling in the nuclear magnetic resonance of rotating solids: A compensated C7 pulse sequence », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n° 7, p. 2686-2694, févr. 1998, doi: 10.1063/1.475661.

[49] G. Bodenhausen, H. Kogler, et R. R. Ernst, « Selectionof Coherence-TransferPathways in NMR Pulse Experiments », p. 19.

[50] K. Al Saghir *et al.*, « Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 2, p. 508-514, janv. 2015, doi: 10.1021/cm5037106.

[51] L. Martel, « Etude de la séparation de phase dans des verres silicatés par résonance magnétique nucléaire haute résolution solide et microscopie electronique ».

[52] F. A. Philgreen, U.S. Atomic Energy Commission, et Sandia Corporation, *Dielectric properties and phases of some Ga_2O_3-Nb_2O_5 ceramic compositions*. Albuquerque, New Mexico: Sandia Corporation, 1964. Consulté le: 15 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://catalog.hathitrust.org/Record/102325111

[53] B. Morosin et A. Rosenzweig, « The crystal structure of $GaNbO_4$ », *Acta Cryst*, vol. 18, n° 5, p. 874-879, mai 1965, doi: 10.1107/S0365110X65002141.

[54] D. C. Craig et N. C. Stephenson, « The structure of the bronze $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ and the geometry of ferroelectric domains », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, n° 1, p. 89-100, févr. 1971, doi: 10.1016/0022-4596(71)90012-0.

[55] L. Jahnberg, « Crystal structures of $Na_2Nb_4O_{11}$ and $CaTa_4O_{11}$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 1, n° 3-4, p. 454-462, avr. 1970, doi: 10.1016/0022-4596(70)90127-1.

[56] K. E. Johnston, C. C. Tang, J. E. Parker, K. S. Knight, P. Lightfoot, et S. E. Ashbrook, « The Polar Phase of $NaNbO_3$: A Combined Study by Powder Diffraction, Solid-State NMR, and First-Principles Calculations », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 25, p. 8732-8746, juin 2010, doi: 10.1021/ja101860r.

<u>Chapitre IV :</u> La cristallisation congruente pour l'obtention de nouvelles céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$

Chapitre IV : La cristallisation congruente pour l'obtention de nouvelles céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$

IV. Nouvelles céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$

IV.1. Introduction

Les matériaux inorganiques transparents présentant des propriétés optiques et d'éclairage avantageuses sont d'un intérêt primordial pour une variété d'applications technologiques telles que le développement de lasers [1]–[3], de scintillateurs [4], [5], de matériaux d'éclairage [6], de blindages et de fenêtres aux propriétés mécaniques améliorées [7], [8]. Depuis de nombreuses années, des matériaux monocristallins présentant des propriétés optiques exceptionnelles ont été développés pour de telles applications, tout en faisant face à des exigences de synthèse longues et couteuses, à une mise en forme complexe, à une conception restreinte, ou à des niveaux de dopage chimique limités [9], [10].

Plus récemment, les céramiques polycristallines transparentes sont apparues comme une alternative prometteuse permettant de surmonter certaines limitations des matériaux monocristallins et de viser des applications étendues. En effet, les matériaux céramiques offrent une plus grande polyvalence pour le processus de fabrication de matériaux de forme complexe ou de pièces de grande taille. Elles permettent aussi d'accéder à une plus large gamme de compositions chimiques, avec une plus grande quantité d'éléments dopants optiquement actifs, tout en conservant des propriétés optiques et électroniques efficaces adaptées aux applications technologiques avancées [11]. Néanmoins, la synthèse de matériaux polycristallins à haute transparence macroscopique reste un défi car elle nécessite de réunir des conditions particulières. Tout d'abord, minimiser la présence de sources de diffusion de la lumière, telles que les pores résiduels et les joints de grains, ainsi que les effets de biréfringence entre les grains pour éviter la dissipation d'énergie au sein du matériau. La première contrainte est généralement surmontée en utilisant des techniques de frittage à haute pression/haute température telles que le pressage isostatique ou sous vide à chaud, ou le frittage par plasma d'étincelles (SPS) pour obtenir des céramiques ultra-denses [12]. Deux approches sont généralement utilisées pour réduire la biréfringence entre les grains. La première est basée sur l'utilisation de composés à structure cubique présentant ainsi une isotropie structurale, tandis que la seconde repose sur le frittage de poudres nanocristallines tout en maintenant une taille de cristaux inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente [13]. De telles approches ont été utilisées pour obtenir des céramiques transparentes avec des grains micrométriques de grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminium Garnet, YAG) (Figure IV-1) [14], de spinelle $MgAl_2O_4$ (Figure IV-2) [15] ou de Lu_2O_3 [16] qui possèdent des

structures cubiques, ainsi que des nano-céramiques transparentes contenant des phases tricliniques de disthène Al_2SiO_5 et de corindon Al_2O_3 trigonal avec des tailles de grain moyennes inférieures à 50 nm (Figure IV-3) [17]. Néanmoins, ces techniques restent souvent coûteuses et restrictives.

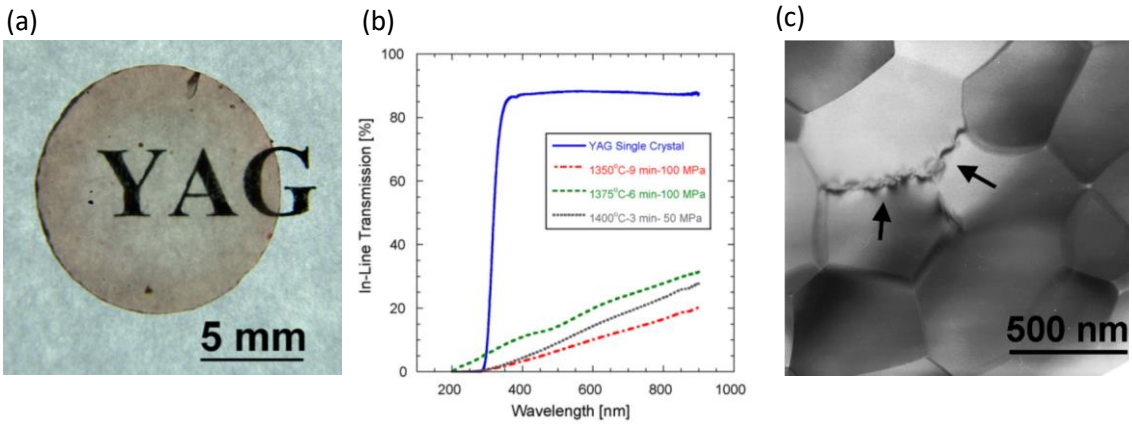


Figure IV-1. (a) Echantillon d'une céramique polycristalline transparente de YAG MgO élaboré par SPS (3min, 1400°C, 100MPa), (b) Spectre de transmission en ligne dans la gamme de la lumière visible pour différents échantillons élaborés avec des conditions différentes, (c) Image TEM de nc-YAG de l'échantillon présenté au point (a) [14].

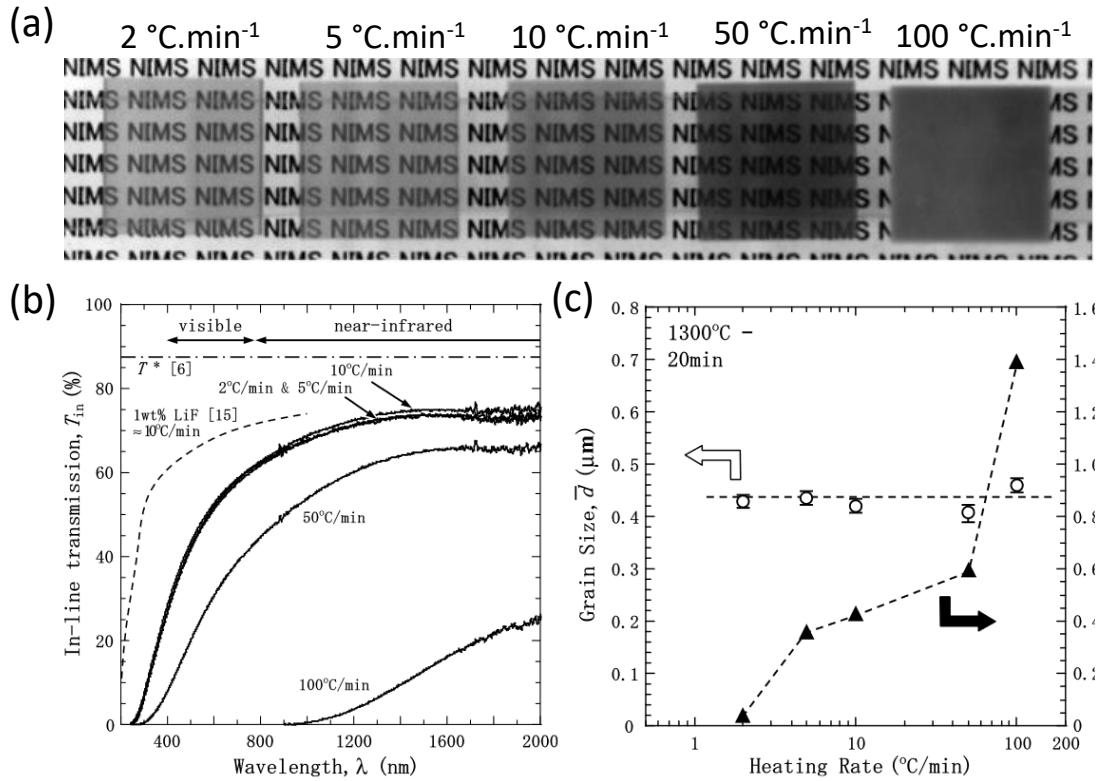


Figure IV-2. (a) Echantillons de spinelle $MgAl_2O_4$ élaborée à 1300°C pendant 20min à différentes rampes de montée en température. Les échantillons ont une taille de 12x12x1.8 mm et sont placés à 10 mm au-dessus du texte ; (b) Mesures de transmission optique (en ligne) en fonction de la longueur d'onde λ en comparaison par rapport à la transmittance maximale T* du monocristal de la spinelle $MgAl_2O_4$ [18] ; (c) Taille des grains (à gauche) et fraction surfacique de la porosité A_p (à droite) en fonction de la rampe de chauffe [15].

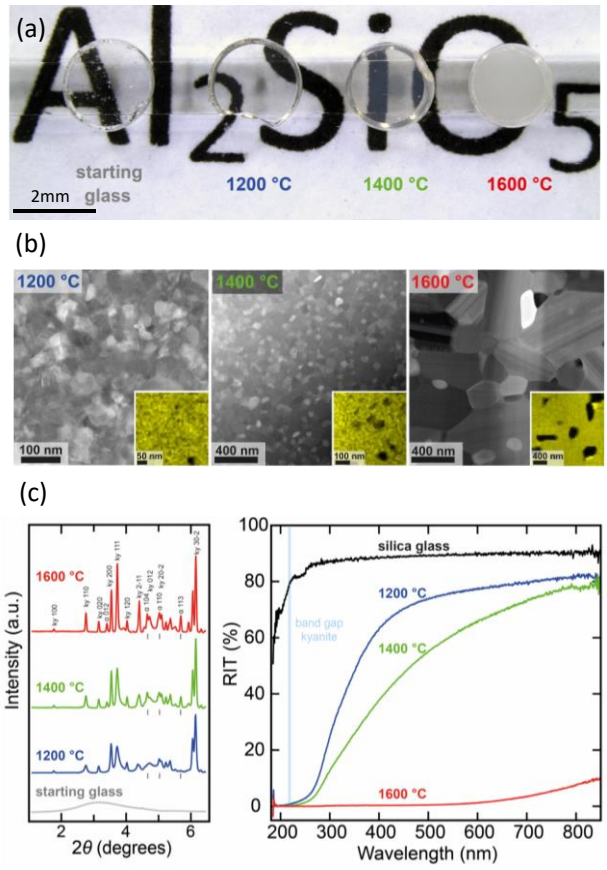


Figure IV-3. (a) Photographie des échantillons cristallisés (kyanite) à partir du verre parent de composition Al_2SiO_5 recuit à 1200°C, 1400°C, et 1600°C, (b) STEM-HAADF des échantillons correspondants ; (c) DRX du verre et des échantillons élaborés à 10 GPa, 1200°C, 1400°C et 1600°C (à droite), mesures de transmission optique des échantillons correspondants par rapport à un verre de silice comme référence externe (à gauche) [17].

Alternativement aux méthodes de frittage à haute pression, l'élaboration de céramiques polycristallines transparentes massives par cristallisation complète et congruente d'un verre parent a également été récemment réexaminée et il a été démontré que des céramiques polycristallines transparentes ultra-denses, sans porosité résiduelle, et avec des joints de grains très fins, peuvent être obtenues de cette manière [19]–[23]. De plus, la cristallisation du verre se produit généralement à des températures avantageusement inférieures à celles requises pour le frittage conventionnel de la poudre ou les réactions à l'état solide et peut permettre la stabilisation à température ambiante de nouvelles phases cristallines métastables [20], [21]. Cette méthode a été utilisée avec succès pour élaborer des céramiques denses et transparentes de composition $Sr_3Al_2O_6$ de symétrie cubique [22] et de composition $BaAl_4O_7$ avec une structure orthorhombique [20]. Al Saghir et al. [21] ont également rapporté récemment l'élaboration de céramiques hexagonales-$SrAl_2Si_2O_8$ polycristallines transparentes à grande échelle par cristallisation vitreuse congruente, qui a été étendue vers la gamme de composition de la solution solide métastable $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 < x \leq 0,4$). Dans ce cas, il a été montré que les effets

de biréfringence entre les grains de taille micrométrique sont fortement réduits dans le matériau non cubique par la présence d'un désordre chimique résiduel dans la structure. Ce désordre est lié à la fois à l'occupation mixte Al/Si des sites tétraédriques et à l'occupation partielle d'un site Sr. En ajustant la composition, il a été possible d'atteindre des valeurs de transmittance élevées (90%) dans les domaines du visible et du proche infrarouge qui approchent la limite théorique calculée à partir de l'indice de réfraction [21] (voir la Figure I-21 du Chapitre I). Ces céramiques transparentes sont constituées d'une seule phase cristalline avec des grains de taille micrométrique. On notera qu'il est aussi possible de fabriquer des nano-céramiques constituées de plusieurs phases cristallines et également très transparentes, telles que les YAG-Al_2O_3 (>80%, Figure IV-4) [23] et $LaAlO_3$/t-ZrO_2 (>65%, Figure IV-5) [24].

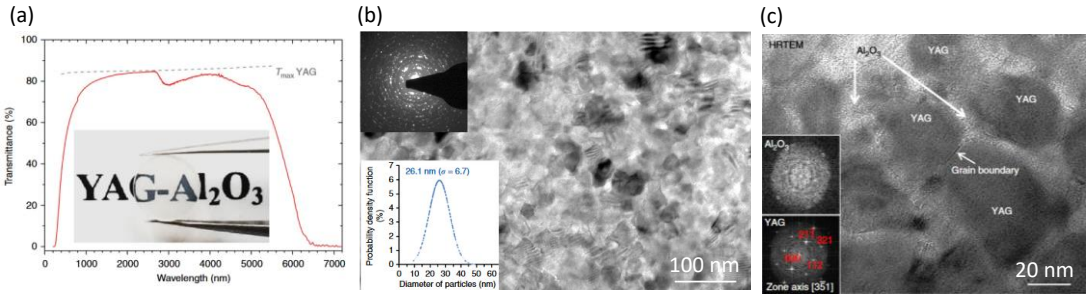


Figure IV-4. Nano-céramique transparente YAG-Al_2O_3 (a) Spectres de transmission optique dans la région UV-VIS-NIR et MIR de la céramique mesurés à travers un échantillon de 1,5 mm d'épaisseur ; (b) Micrographie TEM en champ clair montrant la microstructure à l'échelle nanométrique de l'échantillon complètement cristallisé ; (c) Micrographie HR-TEM de la céramique YAG-Al_2O_3 montrant la présence de deux phases cristallines : de fines zones d'Al_2O_3 entourant des nano-grains de YAG partageant des joints de grains [23].

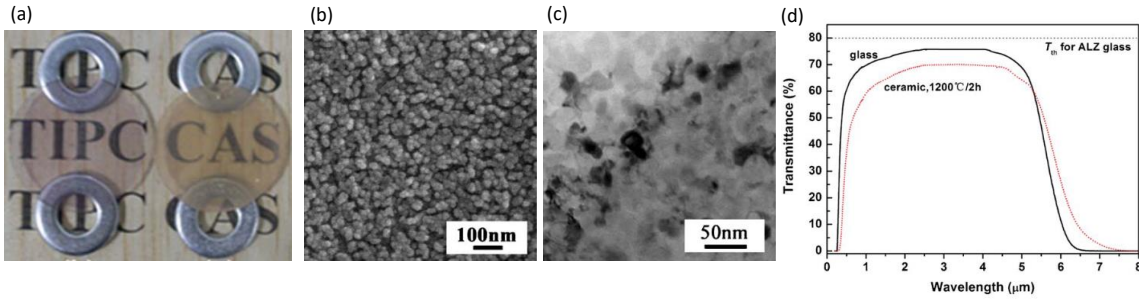


Figure IV-5. (a) Verre transparent ALZ (à gauche) et $LaAlO_3$/t-ZrO_2 nano-céramique transparente élaborée à 1200°C (2h) à partir du verre, (b) Cliché SEM réalisés à la surface de fracture de l'échantillon recuit à 1200°C (2h), (c) Image TEM réalisée sur le même échantillon ; (d) Spectre de transmission optique du verre ALZ en noir et de la nano-céramique cristallisée à 1200°C (2h) (en rouge) [24].

Bien que le processus de cristallisation contrôlée du verre puisse être facilement mis en œuvre, la synthèse du verre parent est une étape cruciale qui pourrait être plus difficile. En effet, la synthèse de verres homogènes $SrAl_2Si_2O_8$ et $BaAl_4O_7$, par exemple, nécessite des températures de fusion très élevées, respectivement de 1750°C et 2100°C, couplées à des exigences de solidification sans contact, qui ont été obtenues par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage par laser CO_2 (ADL). Ces méthodes ADL (présentées dans le Chapitre II) permettent

d'atteindre une température de fusion bien supérieure à la température de fonctionnement des fours électriques de laboratoire (1700°C-1750°C), mais limitent la taille de l'échantillon de verre à une bille de quelques millimètres de diamètre. Les méthodes conventionnelles de trempe et de fusion du verre utilisant des creusets à base de platine rhodié présentent d'autres inconvénients, tel que la diffusion du Pt dans la fonte verrière à haute température, ce qui entraîne une pollution. De plus, la plage de température accessible reste limitée, entraînant alors le piégeage de bulles lorsque le liquide en fusion reste très visqueux.

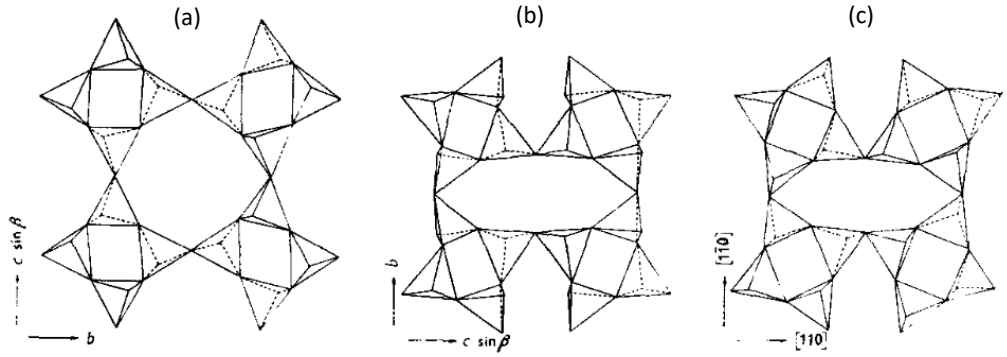


Figure IV-6. Projections des structures feldspathique (b), paracelsienne (c) et harmotome (a) suivant l'axe des chaines constituées d'anneau à 4 tétraèdres avec des orientations UUDD (Up Up Down Down) [30].

Une réduction de la température de fusion du verre parent apparaît donc comme un élément clé pour produire des verres homogènes de grande taille et pour rendre le processus de cristallisation congruente plus efficace pour la fabrication de céramiques transparentes à grande échelle. Le remplacement de Al_2O_3 par Ga_2O_3 dans la composition du verre d'aluminosilicate parent pourrait être intéressant car le gallium et l'aluminium présentent des propriétés structurelles très similaires, tandis que Ga_2O_3 est beaucoup moins réfractaire que Al_2O_3 [26]. Le choix de la composition vitreuse $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$ se justifie également car une phase cristalline minéralogique de même composition ($SrGa_2Si_2O_8$) [27] a été également rapporté dans la littérature. Cette composition est située sur la ligne de compensation de charge du diagramme de phase ternaire $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}SiO_2$ qui est représenté à la Figure IV-7.b à partir du diagramme ternaire analogue contenant Al_2O_3, puisqu'il n'est pas décrit dans la littérature. Pour cette composition, on attend la formation d'un réseau tridimensionnel entièrement polymérisé de tétraèdres SiO_4 et GaO_4 où le cation Sr^{2+} assure l'équilibre des charges. La phase cristalline $SrGa_2Si_2O_8$ ordonnée adopte une topologie de réseau de type paracelsien, également adoptée par les phases ($CaAl_2Si_2O_8$) [28] et $BaAl_2Si_2O_8$ [29], [30] et $SrAl_2Si_2O_8$ [29]. Cette topologie de réseau est basée sur des anneaux de 4 tétraèdres qui sont interconnectés pour donner lieu à une structure tridimensionnelle contenant des anneaux de plus grande taille (8 tétraèdres) et qui forment des canaux dans lesquels les cations alcalins et alcalino-terreux sont localisés.

Pour ces compositions, différentes topologies de réseau existent, dépendant de l'orientation des tétraèdres au sein du motif structural de base. Ainsi Smith *et al.* [30] a répertorié plusieurs conformations possibles (Figure IV-6), où pour une seule composition on peut obtenir des structures de type feldspathique, paracelsienne ou bien harmotome.

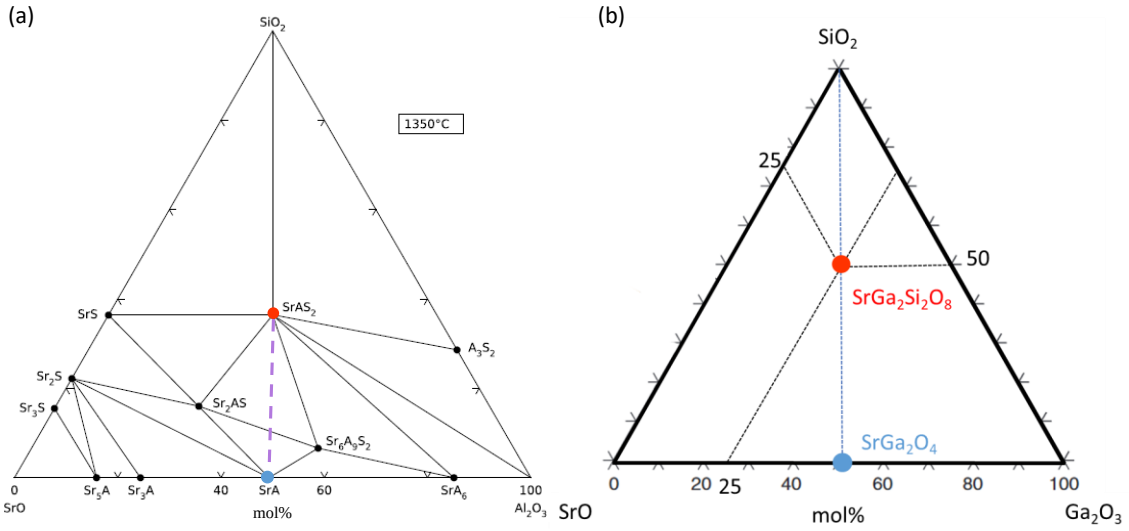


Figure IV-7. (a) Diagramme de phase SrO-Al_2O_3-SiO_2, point rouge $SrAS_2$: $SrAl_2Si_2O_8$, point bleu SrA : $SrAl_2O_4$, d'après Dear et al. [31], ligne violette : solution solide explorée par al Saghir *et al.* [21]; (b) Diagramme de phase SrO-SiO_2-Ga_2O_3 construit à partir du diagramme (a), point rouge $SrGa_2Si_2O_8$, point bleu $SrGa_2O_4$.

De plus, suite aux travaux précédents sur les céramiques transparentes d'aluminosilicate de strontium dans la solution solide $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 < x \leq 0,4$) [21] et au diagramme de phase SrO-Al_2O_3-SiO_2 (Figure IV-7.a), on a pu établir que la composition $SrAl_2Si_2O_8$ possèdent deux polymorphes : un hexagonal (P63/mcm, ICSD 427091) métastable obtenue par cristallisation congruente du verre, et un monoclinique (I2/c, ICSD 4354) stable à haute température. La composition $SrGa_2Si_2O_8$ apparaît alors comme une cible de choix pour la synthèse de nouvelles céramiques transparentes de gallo-silicate puisqu'elle pourrait offrir plusieurs possibilités structurales pouvant peut-être conduire à un matériau transparent. De plus, les composés cristallins pseudo-orthorhombiques $SrGa_2Si_2O_8$ dopés par RE^{3+} ou Mn^{2+} sont connus pour présenter des propriétés de luminescence intéressantes pour des applications d'éclairage [25], [32], [33] (voir exemples donnés en Figure IV-8 et Figure IV-9).

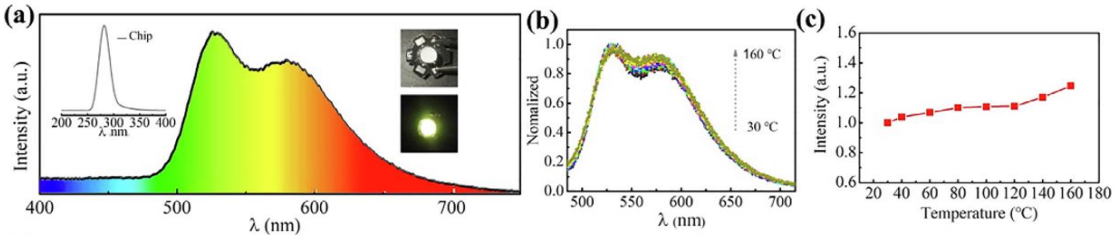


Figure IV-8. (a) Spectre de photoluminescence (PL) du dispositif combinant $SrGa_2Si_2O_8$:0.03Mn^{2+} avec une puce 280 nm, en haut à gauche spectre PL de la puce 280 nm , en haut à droite image du dispositif et son émission correspondante ; (b) Spectres d'émission normalisés en fonction de la température du dispositif d'émission en jaune ; (c) Intensité d'émissions du dispositif émettant une lumière jaune en fonction de la température d'après les intensités intégrées du signal [25].

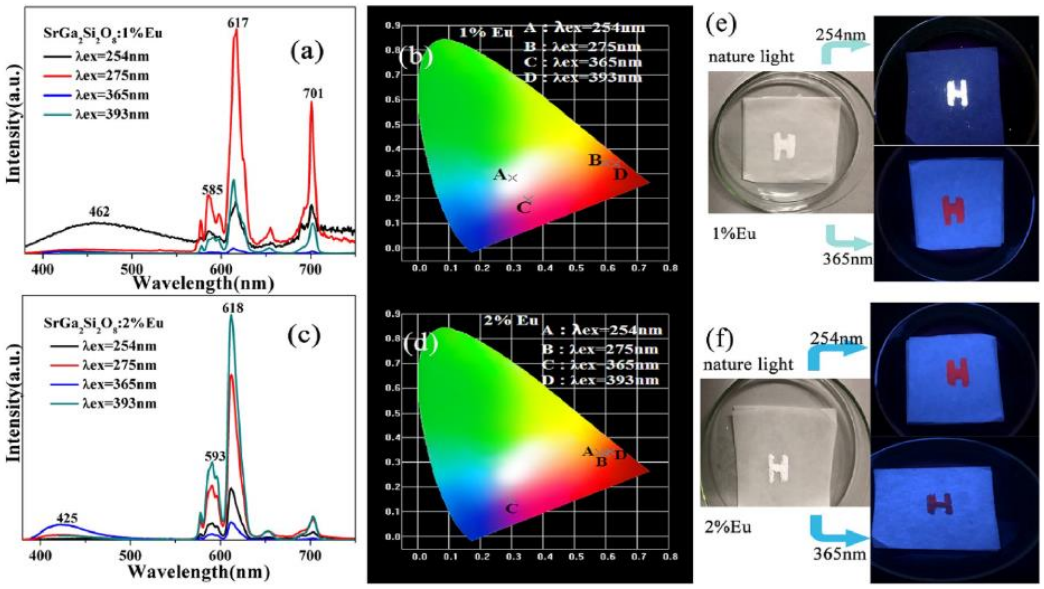


Figure IV-9. (a) à (c) Spectre d'émission sous excitation aux longueurs d'ondes de 254, 275, 365, 393 nm respectivement pour la composition $SrGa_2Si_2O_8$:1% et 2% Eu ; (c) et (d) Diagramme CIE des mêmes échantillons pour chaque longueur d'onde d'excitation utilisées ; (e) et (f) Photo des échantillons sous la longueur d'onde 254 nm et 36 5nm produit par une lampe ultra-violette pour les deux échantillons précédents [32].

Ce chapitre va être consacré à la synthèse d'une nouvelle céramique polycristalline transparente de composition chimique $SrGa_2Si_2O_8$ par cristallisation complète congruente à partir du verre de même composition. La microstructure et la structure à l'échelle atomique de cette nouvelle phase métastable va être caractérisée par DRX, MET haute résolution, et par des méthodes de RMN à l'état solide avancées. Il est montré dans cette phase métastable qu'une mise en ordre topologique, similaire à celui de la phase stable à haute température, se produit pendant la cristallisation. La phase métastable maintient un fort désordre chimique qui est lié à l'occupation mixte du site tétraédrique par Ga et Si et à l'existence de liaisons Ga-O-Ga et Si-O-Si énergétiquement défavorables par rapport aux liaisons Si-O-Ga. La possibilité de régler la composition des céramiques transparentes tout en conservant la topologie du réseau tridimensionnel est discutée en relation avec les phases analogues d'aluminosilicate présentées par Al Saghir et al. [21].

IV.2. Synthèse et cristallisation du verre parent $SrGa_2Si_2O_8$ – détermination des températures caractéristiques

IV.2.1. Synthèse

Il est possible de vitrifier facilement la composition $SrGa_2Si_2O_8$. Ce verre sera le point de départ afin d'obtenir des céramiques par cristallisation congruente. Le verre est élaboré à partir de précurseurs de haute pureté $SrCO_3$ (Strem Chemical, pureté 99,9%), Ga_2O_3 (Alfa Aesar, pureté 99,999%) et SiO_2 (Alfa Aesar, pureté 99,8%). Les précurseurs ont été pesés à la stœchiométrie et ont été mélangés intimement dans un mortier en agate avec de l'éthanol pour maximiser l'homogénéité. La poudre obtenue a été séchée à 150°C pour éliminer l'éthanol, puis placée dans un creuset en platine/rhodium, et introduite dans un four de décarbonatation à 900°C pendant 6h, pour éliminer le CO_2 et empêcher la formation de bulles. Le verre a ensuite été élaboré dans un four électrique (Nabertherm 1780°C) en deux étapes en minimisant les températures afin d'éviter la volatilisation du Ga_2O_3. Tout d'abord, le creuset a été chauffé jusqu'à 1450°C et maintenu à cette température pendant 20min avant d'être trempé à l'air pour limiter les contraintes internes. Pour améliorer l'homogénéité, le verre obtenu a été ensuite broyé, replacé dans le creuset dans le four à 1500°C pendant 20 min, puis trempé une autre fois dans l'air. Des pièces massives de verre de quelques centimètres de diamètre ont été obtenues et se sont facilement retirées du creuset sans fissures. Pendant la synthèse du verre, la perte de Ga_2O_3, l'élément le plus volatil, a été évaluée en pesant le creuset avant et après vitrification et la perte maximale mesurée était de 2% massique. Ensuite, les morceaux de verre ont été polis jusqu'à une épaisseur de 1 et 2 mm et un seul traitement thermique dans un four à atmosphère ouverte a ensuite été suffisant pour assurer la cristallisation congruente des verres parents.

En remplaçant Al_2O_3 par Ga_2O_3 la température de fusion pour synthétiser le verre a considérablement diminuée de 1750°C à 1450°C/1500°C, ce qui a permis d'éviter la diffusion du platine dans le verre et donc la possibilité de réaliser une double fusion pour une meilleure homogénéisation. Le verre obtenu est transparent et est présenté à la Figure IV-10.b.

IV.2.2. Températures caractéristiques

IV.2.2.1. Cristallisation de $SrGa_2Si_2O_8$

La phase qui nous intéresse est donc le polymorphe pseudo-orthorhombique $SrGa_2Si_2O_8$ (P21/a) qui possède des propriétés optiques de luminescences intéressantes lorsqu'il est dopé par les ions de terre-rare [25], [32], [33]. On rappellera également l'existence d'un autre polymorphe monoclinique de groupe d'espace I2/c, stable a plus basse température, mais qui n'a pas été étudié jusqu'à présent pour ces propriétés optiques.

Des mesures de DSC du verre parent ont été réalisées sous forme de poudre et sous forme de massif afin de mettre en évidence une différence de cinétique de cristallisation, entre une possible cristallisation de surface ou volumique. Les DSC obtenues sont données à la Figure IV-10.a. On observe un décalage net du pic de cristallisation de 50°C pour la pièce massive. Ce phénomène est typique lorsqu'une cristallisation de surface est présente.

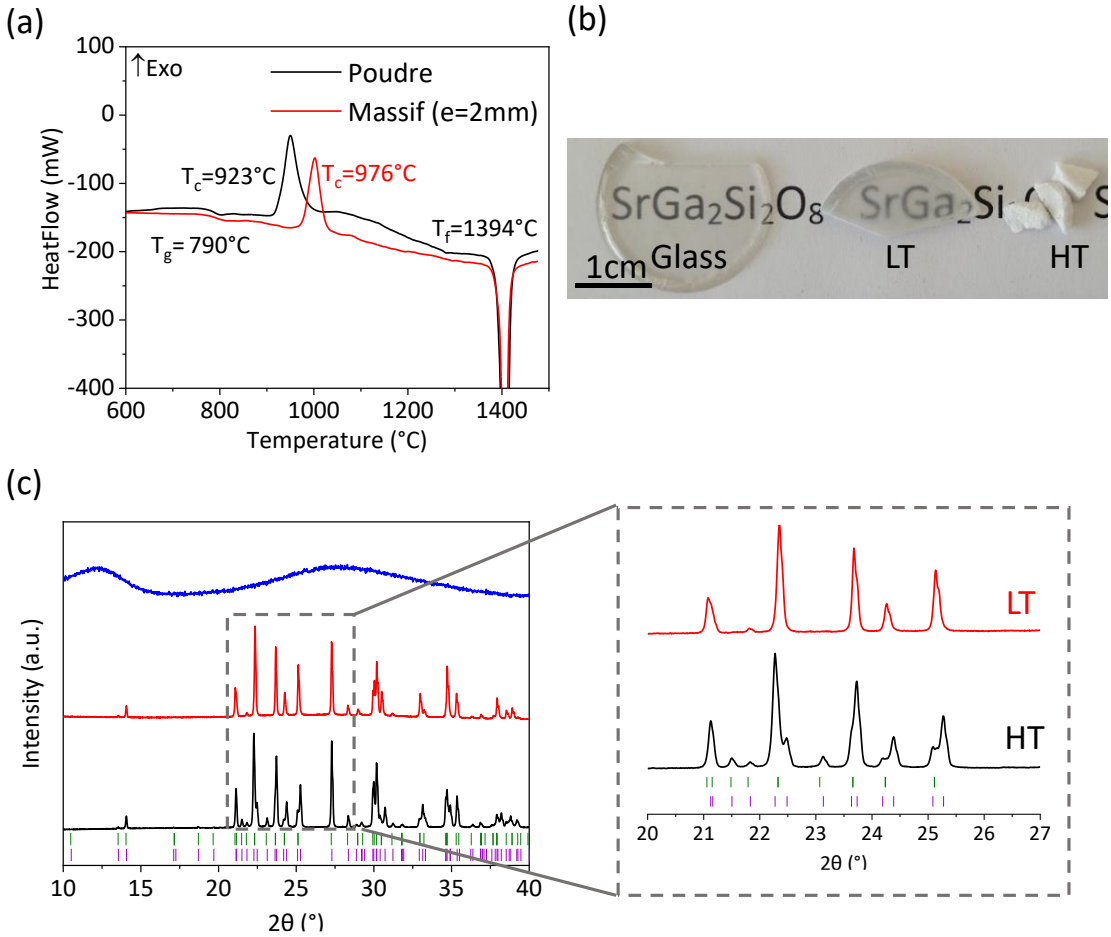


Figure IV-10. (a) Thermogramme obtenu à partir du verre parent $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$ sous forme de massif rouge et sur poudre en noir, (b) Photographie des échantillons de verre, céramique de composition $SrGa_2Si_2O_8$ obtenue après cristallisation congruente du verre, céramique transparente LT 875°C (18h), et céramique opaque HT 1200°C (1h), (c) Diffractogramme sur poudre réalisé sur le verre (en bleu), LT (en rouge), HT (en noir). La phase HT est indexée par les bâtons violet et la phase LT est indexée par les bâtons vert (voir la résolution de structure à la partie suivante IV.3) . Le zoom réalisé dans l'encadré montre bien les réflexions manquantes pour la phase LT.

Afin de déterminer la nature de cette cristallisation de surface, des mesures de diffractions des RX sur poudre *in situ* ont été réalisées sur le verre de composition $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$. Les données de diffraction *in situ* à haute température ont été collectées sous air en utilisant un four Anton Paar HTK 1600N et un détecteur Vantec en géométrie Bragg-Brentano. Les poudres obtenues à partir d'échantillons de verre broyés ont été placées sur un porte-échantillon à ruban de platine. Les diffractogrammes ont été collectés à 30°C, puis de 700°C à 1450°C tous les 50°C, avec une

gamme angulaire de 10-55° (2θ), un pas de 0.0246° et un temps de comptage entre 25 et 27 min pour chaque température.

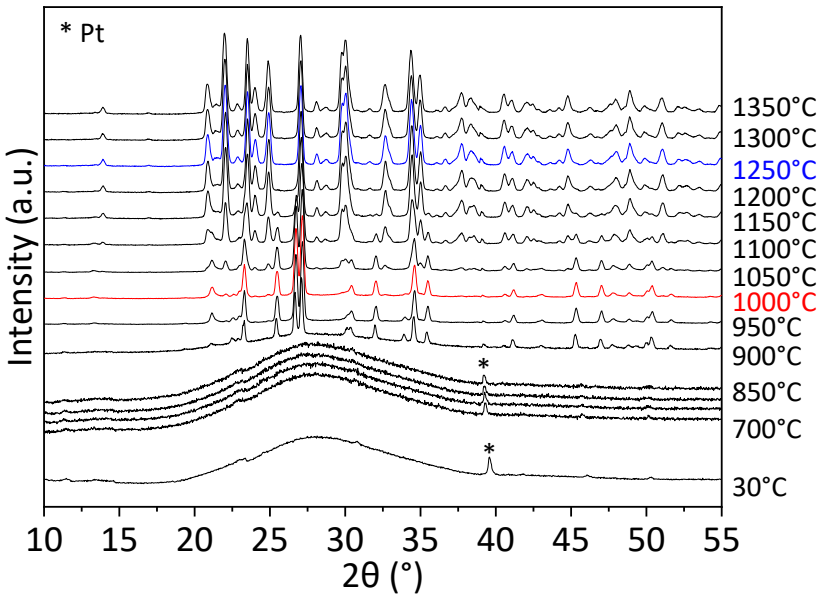


Figure IV-11. Mesures de diffraction des rayons x sur poudre *in situ* faite à partie du verre de composition $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$, de 30°C à 850°C le verre ne cristallise pas (Présence de pic de *Pt du au creuset), 900-1000°C cristallisation de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ I2/c (PDF 01-070-0098), 1000-1200°C la phase I2/c est remplacé par la phase $SrGa_2Si_2O_8$ P21/a (PDF 00-070-1851), à partir de 1250°C il reste uniquement $SrGa_2Si_2O_8$ P21/a.

Les diffractogrammes *in situ* pour chaque température mesurée sont donnés à la Figure IV-11. L'échantillon de verre est toujours amorphe de 30°C à 850°C. Les pics qui apparaissent dans cette plage de températures correspondent à la feuille de platine qui recouvre le porte échantillon en corindon ($\alpha\text{-}Al_2O_3$). La poudre de verre $SrO\text{-}Ga_2O_3\text{-}2SiO_2$ cristallise d'abord à 900°C dans une structure monoclinique dans le groupe spatial I2/c (a ≈ 8,527Å, b ≈ 13,147Å, c ≈ 14,396Å, β ≈ 115. 672°, PDF 04-010-2826), ce qui correspond à la cristallisation de surface identifiée avec la mesure DSC. Le polymorphe monoclinique I2/c est un obstacle à la transparence et peut être éliminé par un polissage à la surface des pièces massives. Entre 1000°C et 1200°C, la phase monoclinique I2/c du $SrGa_2Si_2O_8$ se transforme progressivement en une phase pseudo-orthorhombique qui nous intéresse : P21/a (a=9.0009Å, b=9.484Å, c=8.3937Å, α=γ=90°, β=90. 682°, PDF 00-070-1851, ICSD 4336). La transformation de phase est complète à 1250°C et on observe uniquement le polymorphe pseudo-orthorhombique paracelsien $SrGa_2Si_2O_8$ (P21/a) à plus haute température (jusqu'à 1350°C). Pour comparaison, la cristallisation de la phase vitreuse analogue $SrAl_2Si_2O_8$ conduit à l'apparition d'une phase hexagonale de groupe spatial P63/mcm à 1020°C [34], puis d'une phase monoclinique à plus haute température qui elle adopte une topologie de type paracelsien. La substitution de l'aluminium par le gallium ne change pas seulement le

comportement thermique, mais aussi l'arrangement structural qui est plus stable pour la phase paracelsienne monoclinique/pseudo-orthorhombique dans le cas de $SrGa_2Si_2O_8$.

Avec toutes ces informations, issues de la DSC et de la DRX *in situ*, nous avons synthétisé de multiples échantillons à différentes températures entre Tg+20°C et Tc-50°C selon la procédure standard de traitement thermique. Le traitement thermique optimal retenu pour obtenir une pièce de céramique transparente entièrement polycristalline a été trouvé à 875°C pendant 18h (Figure IV-10.b) où le diffractogramme ne laisse aucune trace de dôme amorphe (voir la photo Figure IV-10.c). En effet, dans ces conditions, il a été possible d'élaborer une nouvelle phase métastable, non répertoriée dans la littérature, résultant en une céramique polycristalline bien transparente. Cet échantillon est appelé par la suite LT (Low Temperature). L'étude de la microstructure de la céramique par MEB obtenue montre bien l'absence de porosité et la présence de joints de grain très fins, qui contribuent fortement à la transparence de l'échantillon. Pour des températures de traitement thermique plus hautes ou des durées de recuit plus longues, on observe malheureusement l'apparition de fissures dans la masse de l'échantillon, ce qui conduit à une réduction, voire une perte, de la transparence de l'échantillon (Figure IV-12).

Un échantillon de verre parent de la composition $SrGa_2Si_2O_8$ a été recuit à haute température à 1200°C pendant 1h. On obtient alors une céramique complétement cristallisée et opaque (Figure IV-10.b) que l'on nomme par la suite HT (High Temperature).

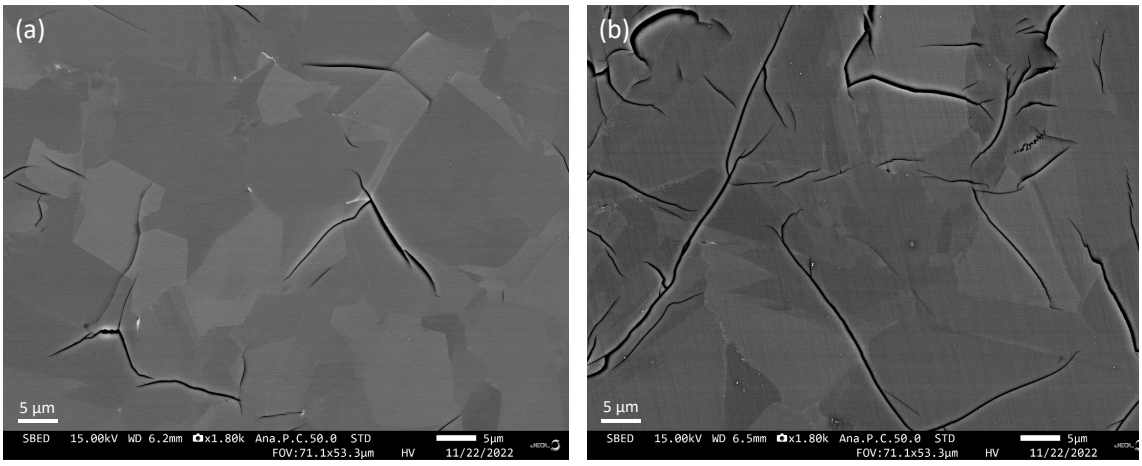


Figure IV-12. Images MEB en mode BSE de l'échantillon $SrGa_2Si_2O_8$ LT, recuit à (a) 850°C pendant 48h et (b) 875°C pendant 60h.

Les échantillons HT et LT ont ensuite été broyés et mesurés par diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), afin de vérifier la phase cristallisée et son état de cristallinité. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire Bragg-Brentano D8 Advance Bruker (rayonnement Cu Kα) équipé d'un détecteur LynxEye XE. Les données ont été recueillies de 10° à

70° (2θ) avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition de 2.35s par pas pour le verre et de 0,01°/pas, 1.7s/pas pour les céramiques.

La PXRD de l'échantillon HT présente des pics de réflexion parfaitement indexés par le polymorphe pseudo-orthorhombique $SrGa_2Si_2O_8$ déjà reporté par Phillips *et al.* (P21/a (14) avec a=9.0009Å, b=9.484Å, c=8.3937Å, α=γ=90°, β=90.682°, PDF 00-070-1851, ICSD 4336) (Figure IV-10.c) [27]. Le diffractogramme réalisé au laboratoire de l'échantillon recuit à 875°C pendant 18h contient aussi les principales réflexions du pseudo-orthorhombique $SrGa_2Si_2O_8$ (P21/a (14) avec a=9.0009Å, b=9.484Å, c=8.3937Å, α=γ=90°, β=90.682°, PDF 00-070-1851, ICSD 4336) (Figure IV-10.c). Cependant, on note l'absence de certaines réflexions par rapport à l'échantillons HT (voir le zoom fait les PXRD Figure IV-10.c). Un traitement thermique à plus basse température et pour une durée plus courte conduit à une cristallisation partielle avec du verre résiduel. Ceci permet d'obtenir un échantillon de vitrocéramique hautement transparente.

Pour mieux comprendre le phénomène d'apparition de fissures qui n'avait pas été observé dans le cas des céramiques transparentes solide $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ [34], nous avons déterminé les coefficients d'expansion thermique de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ à partir de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Les mesures ont été faites lors de la montée en températures puis de la descente et elles sont répertoriées en Annexe 2. On peut observer une variation significative des paramètres a et c en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique (CTE) déterminé à partir de ces évolutions est de 22.10^{-6} K^{-1}, ce qui pourrait expliquer la formation de fissures lors de la cristallisation et leur propagation dans le temps.

Dans la partie suivante nous allons proposer la résolution structurale de la phase métastable LT. Pour cela on se basera sur la structure du polymorphe HT, déjà répertorié P21/a (14) [27], qui sera également ré-affinée à partir de nos données expérimentales obtenues sur synchrotron.

IV.3. Détermination structurale des phases cristallines

IV.3.1. Diffraction des rayons X - synchrotron

Les affinements structuraux ont été réalisés à partir de mesures de diffraction de poudre synchrotron (SPD) à haute résolution, collectées sur la ligne de faisceau 11BM à l'Advanced Photon Source (APS, Argonne National Laboratory, U.S.). Les échantillons cristallisés HT et LT ont été réduits en poudre et introduits dans des capillaires Kapton de 0,8 mm de diamètre. Les données ont été acquises avec une longueur d'onde incidente de λ=0.459003Å, de -6.5 à 28° (2θ) avec un pas de 0.001° et un temps de mesure de 0.1s par pas.

Les diffractogrammes des phases HT et LT enregistrés sur synchrotron, (Figure IV-13) peuvent être indexés avec le polymorphe pseudo-orthorhombique $SrGa_2Si_2O_8$ de groupe d'espace P21/a (a=9.0009Å, b=9.484Å, c=8.3937Å, α=γ=90°, β=90.682°, V=716.900352 $Å^3$, PDF 00-070-1851) avec certaines réflexions absentes pour la phase LT par rapport à la phase HT, confirmant les observations précédentes sur les diffractogrammes de laboratoire (voir le zoom fait à la Figure IV-10).

Une analyse structurale et des affinements Rietveld [35], avec le logiciel JANA 2006 [36], des diffractogrammes de poudre ont ensuite été réalisés en utilisant le modèle structural de groupe d'espace P21/a précédemment évoqué comme modèle de départ. Cette structure de type paracelsienne, représentée à la Figure IV-13.c, peut être décrite comme un assemblage d'anneaux de quatre tétraèdres (2 SiO_4 et 2 GaO_4) formant des chaînes interconnectées et un réseau tridimensionnel contenant de plus grands anneaux à 8 tétraèdres et au sein desquels les atomes de Sr sont localisés et compensent les charges des tétraèdres GaO_4^-. La structure contient un seul site octaédrique occupé par Sr et les anneaux impliquent 4 sites tétraédriques cristallographiquement inéquivalents (T_1, T_2, T_3, T_4), dont 2 sont occupés par les atomes de Si (T_2:Si_2 et T_3:Si_3) et 2 par les atomes de Ga (T_1:Ga_1 et T_4:Ga_4). Les paramètres de maille (a=9.0073Å, b=9.4813Å, c=8.4049Å, α=γ=90°, β=90.6440, V=717.740820 $Å^3$, Table IV-1) et les positions atomiques (Table IV-2) affinées à partir des données synchrotron pour le polymorphe HT sont très proches des valeurs de départ. Les taux d'occupation obtenus par affinement confirment la présence d'un seul site occupé par Sr, de 2 sites tétraédriques occupés par Si (Si_2 et Si_3) et 2 sites tétraédriques occupés par Ga (Ga_1 et Ga_4), chaque tétraèdre SiO_4 étant liés à 4 tétraèdres GaO_4 et inversement. Les distances interatomiques Si-O et Ga-O sont bien distinctes (1.6210 Å et 1,8300 Å, respectivement) en accord avec les rayons ioniques de Si et Ga.

Table IV-1. Paramètres de mailles issus des affinements des diffractogrammes collectés au synchrotron du polymorphe HT 1200°C 1h et du polymorphe LT 875°C, 18h.

Paramètres de maille	**HT 1200°C**	**LT 875°C**
a	9.0073Å	9.0266Å
b	9.4813Å	9.4820Å
c	8.4049Å	8.4315Å
α	90°	90°
β	90.6440°	90.0106°
γ	90°	90°

Les paramètres de maille obtenus par affinement pour l'échantillon LT (875°C - 18h) sont légèrement différents, a=9.0266Å, b=9.4820Å, c=8.4315Å, α=γ=90°, β=90.0106°, V=721.653992 $Å^3$ (Table IV-1), et l'absence de certaines réflexions suggère une occupation mixte des sites tétraédriques. Les positions atomiques issus de l'affinement du polymorphe LT sont données à la Table IV-3. L'affinement de la structure avec un seul site occupé par les atomes de Sr et 4 sites tétraédriques inéquivalents, mais cette fois occupés de manière mixte par Si et Ga (indifférenciée 50 : 50 ±2%), est une très bonne solution pour décrire la structure moyenne à longue distance. Les distances interatomiques moyennes T_1-O,.., T_4-O sont alors d'environ 1.728 Å (voir Table IV-4). Le polymorphe métastable LT adopte donc exactement la même topologie de réseau que le polymorphe stable HT, avec toutefois un désordre chimique dû à la présence de sites mixtes Si/Ga. Cette description structurale reste néanmoins une vision moyenne de la structure, qui pourrait être approfondie en utilisant une approche un peu plus locale comme la microscopie électronique en transmission haute résolution.

Table IV-2. Paramètres de la structure issue de l'affinement Rietveld du diffractogramme synchrotron du polymorphe HT (1200°C, 1h) (groupe d'espace : P21/a, a=9.0073Å, b=9.4813 Å, c=8.4049Å, α=γ=90°, β=90.6440°)

Atoms	x	y	z	U	Occ.
Sr1	0.88943(5)	0.41349(5)	0.25170(6)	0.00583(16)	1
T_1:Ga1	0.22831(7)	0.92585(7)	0.92992(7)	0.00295(16)	1
T_2:Si2	0.24320(16)	0.91770(18)	0.55886(18)	0.0039(4)	1
T_3:Si3	0.06169(18)	0.20105(17)	0.94708(19)	0.0046(4)	1
T_4:Ga4	0.05264(7)	0.19080(6)	0.57337(8)	0.00181(15)	1
O1	0.1937(3)	0.0976(3)	0.0148(4)	0.0019(8)	1
O2	0.1901(3)	0.0675(3)	0.4890(3)	0.0024(8)	1
O3	0.1193(4)	0.3634(3)	0.9387(4)	0.0014(10)	1
O4	0.1249(3)	0.3730(3)	0.5602(3)	-0.0033(8)	1
O5	0.9278(3)	0.1965(3)	0.0746(4)	0.0043(10)	1
O6	0.8911(3)	0.1942(3)	0.4386(4)	0.0024(9)	1
O7	0.0046(3)	0.1456(3)	0.7739(4)	0.0027(10)	1
O8	0.3189(3)	0.9274(3)	0.7363(4)	0.0020(8)	1

Table IV-3. Paramètres de la structure issue de l'affinement Rietveld du diffractogramme synchrotron du polymorphe LT (875°C, 18h) (groupe d'espace : P21/a, a=9.0266Å, b=9.4820Å, c=8.4315Å, α=γ=90°, β=90.0106°)

Atoms	x	y	z	U	Occ.
Sr1	0.89008(6)	0.41201(5)	0.2515(2)	0.01108(17)	1
T_1:Si1	0.2337(2)	0.9195(2)	0.9362(2)	0.0092(7)	0.451(6)
T_1:Ga1	0.2337(2)	0.9195(2)	0.9362(2)	0.0092(7)	0.549(6)
T_2:Si2	0.2348(3)	0.9246(3)	0.5671(2)	0.0054(7)	0.524(6)
T_2:Ga2	0.2348(3)	0.9246(3)	0.5671(2)	0.0054(7)	0.476(6)
T_3:Si3	0.0550(3)	0.1967(3)	0.9334(3)	0.0075(8)	0.545(5)
T_3:Ga3	0.0550(3)	0.1967(3)	0.9334(3)	0.0075(8)	0.455(5)
T_4:Si4	0.0564(3)	0.1969(3)	0.5655(2)	0.0073(8)	0.4791
T_4:Ga4	0.0564(3)	0.1969(3)	0.5655(2)	0.0073(8)	0.521(10)
O1	0.1947(8)	0.0910(8)	0.0029(8)	0.0096(19)	1
O2	0.1890(8)	0.0787(8)	0.4811(7)	0.0027(17)	1
O3	0.1246(9)	0.3659(8)	0.9545(7)	0.016(2)	1
O4	0.1234(7)	0.3730(6)	0.5722(6)	-0.0016(16)	1
O5	0.9104(9)	0.2038(8)	0.0650(8)	0.022(2)	1
O6	0.9114(8)	0.1868(7)	0.4284(8)	0.006(2)	1
O7	0.0035(3)	0.1503(3)	0.7493(13)	0.0112(10)	1
O8	0.3187(3)	0.9242(4)	0.7487(14)	0.0202(10)	1

Table IV-4. Tableau des distances interatomiques obtenues à l'issue de l'affinement Rietveld de la structure $SrGa_2Si_2O_8$ HT (1200°C 1h), et LT (875°C, 18h) des diffractogrammes acquis au synchrotron.

HT 1200°C 1h				LT 875°C 18h		
T site	Bond	Sites	d (Å)	T site	Sites	d (Å)
T_2	Si-O	Si2-O2	1.607(4)	T_2: Ga2Si2	O2	1.6825(1)
	Si-O	Si2-O4	1.621(3)		O6	1.6908(0)
	Si-O	Si2-O6	1.606(4)		O8	1.7085(3)
	Si-O	Si2-O8	1.630(3)		O4	1.8052(3)
T_3	Si-O	Si3-O1	1.636(3)	T_3: Ga3Si3	O7	1.6785(2)
	Si-O	Si3-O3	1.627(3)		O1	1.7144(2)
	Si-O	Si3-O5	1.622(3)		O5	1.7145(3)
	Si-O	Si3-O7	1.619(4)		O3	1.7322(0)
T_1	Ga-O	Ga1-O1	1.809(3)	T_1: Ga1Si1	O3	1.6565(2)
	Ga-O	Ga1-O3	1.849(3)		O5	1.7488(0)
	Ga-O	Ga1-O5	1.820(3)		O1	1.7566(0)
	Ga-O	Ga1-O8	1.831(3)		O8	1.7577(3)
T_4	Ga-O	Ga4-O2	1.848(3)	T: Ga4Si4	O7	1.6808(2)
	Ga-O	Ga4-O4	1.853(3)		O6	1.7489(3)
	Ga-O	Ga4-O6	1.835(3)		O4	1.7769(0)
	Ga-O	Ga4-O7	1.798(3)		O2	1.7879(2)

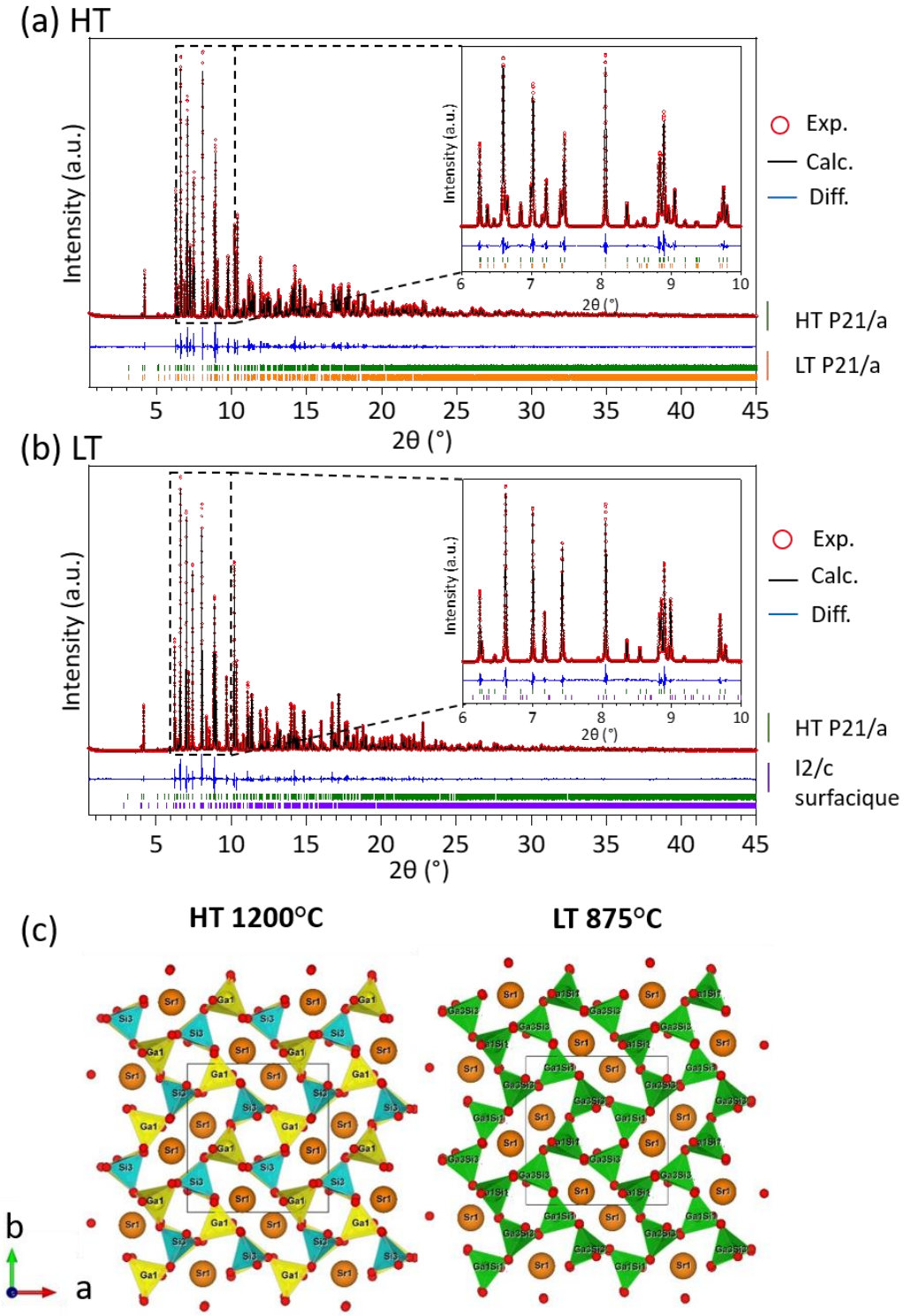


Figure IV-13. Diffraction des poudres par synchrotron (PDS) de $SrGa_2Si_2O_8$ (a) HT 1200°C indexé par la phase $SrGa_2Si_2O_8$ P21/a dans un premier temps puis en ajoutant la phase LT dans un second temps car il reste une part minoritaire de désordre (15%), (b) LT 875°C indexé par la phase $SrGa_2Si_2O_8$ P21/a et la phase surfacique I2/c présente en minorité (3%), (c) Représentation des structures des deux phases HT LT à partir des affinements Rietveld réalisés en (a) et (b).

IV.3.2. Microscopie haute résolution TEM (STEM-HAADF/SAED)

Afin de compléter les informations structurales moyennes obtenues par les mesures de diffraction sur poudre synchrotron, les structures du polymorphe stable HT et métastable LT ont aussi été étudiées à l'échelle atomique par microscopie électronique en transmission à balayage haute résolution - champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF) et par diffraction d'électrons en aire sélectionnée (SAED). Sonder la présence d'une occupation mixte des sites tétraédriques dans le réseau direct de la phase LT, par microscopie, permettra de valider ou non le modèle structural établi par l'affinement des donnés synchrotrons dans l'espace réciproque. Ces expériences ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission (TEM) JEOL ACCEL ARM Cold FEG 200F (Jeol Ltd.) fonctionnant à 200kV et équipé d'un double correcteur d'aberration sphérique. En mode d'imagerie STEM-HAADF, un angle de collecte intérieur-extérieur de 68-174,5 mrad et une sonde de 0,1 nm ont été utilisés. Les échantillons ont été préparés par polissage mécanique avec un tripod et des disques de diamant incrustés jusqu'à 50 µm d'épaisseur. Les lames minces ont finalement été obtenues par bombardement ionique à l'argon (PIPS GATAN).

Afin de visualiser correctement les plans atomiques des structures des phases LT et HT de $SrGa_2Si_2O_8$, l'échantillon doit être orienté le long des directions cristallographiques [010] ou [100], puisque dans la direction [001] les sites Ga et Si se superposent ce qui ne permettra pas de les différencier. Le long de ces directions, chaque colonne d'atomes est composée d'un seul type de site cristallographique tétraédrique, et il est donc possible de différencier les sites T_1, T_2, T_3 et T_4 de la structure. Par soucis de clarté, il serait préférable d'observer les deux matériaux suivant la même direction cristallographique, mais malheureusement, seul l'axe [010] pour les échantillons LT et l'axe [100] pour les échantillons HT ont pu être trouvés expérimentalement. Les images obtenues sur les deux échantillons suivant ces directions particulières et les clichés de diffraction électronique correspondant aux orientations sélectionnées (SAED) sont présentés à la Figure IV-14. En mode STEM-HAADF, l'intensité de l'image acquise est proportionnelle au numéro atomique moyen (Z), cela signifie que plus un élément est lourd, plus il apparaîtra lumineux sur les images. Grâce à ce contraste, il est possible de distinguer les sites complétement occupés par les atomes de Sr (Z_{Sr}=38), de ceux occupés par les atomes de Ga (Z_{Ga}=31) et Si (Z_{Si}=14) dans la phase HT, et de ceux occupés de manière mixte par 50% de Ga et 50% de Si ($Z_{Ga/Si}$=24) dans la phase LT.

À l'aide du logiciel JEMS, des images STEM-HAADF simulées ont été générées pour les deux directions [100] et [010] (encadrés bleus sur la Figure IV-14) à partir des modèles structuraux obtenus après affinements synchrotron.

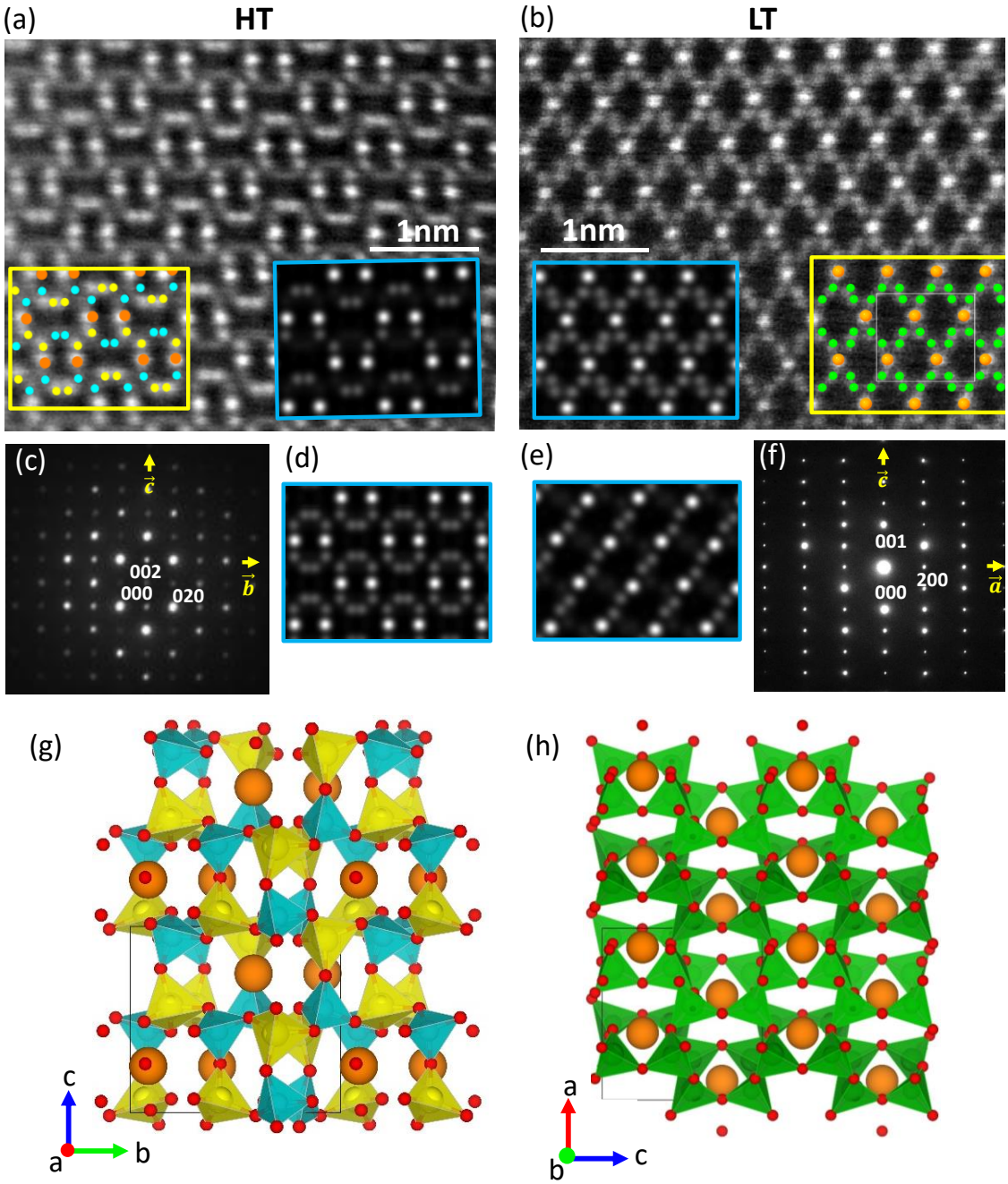


Figure IV-14. (a) Image STEM-HAADF du polymorphe HT (1300°C, 2h) orientée selon l'axe [100]. Dans l'insert jaune la projection de la structure cristalline HT où les points oranges, bleus et jaunes représentent respectivement les sites Sr, Si et Ga. Dans l'encadré bleu, l'image STEM-HAADF simulée pour la structure HT ; (b) Image STEM-HAADF du polymorphe LT (875°C, 18h) orientée selon l'axe [010]. Dans l'insert jaune, la projection de la structure cristalline LT où les points orange et verts représentent respectivement les sites Sr et les sites mixtes Ga/Si. Dans l'insert bleu, l'image STEM-HAADF simulée pour la structure LT ; (c) SAED du polymorphe HT selon l'axe [100] ; (d) Image STEM-HAADF simulée pour LT selon l'axe [100] (même axe que (a)) ; (e) Image STEM-HAADF simulée pour HT selon l'axe [010] (même axe que (b)) ; (f) SAED du polymorphe LT selon l'axe [010] ; (g) Structure cristalline HT selon l'axe [100], en orange sites Sr, en bleu les sites Si et en jaune les sites Ga. (h) Structure cristalline LT selon l'axe [010], en vert site mixtes Si/Ga, en orange sites Sr.

Pour la phase HT, le constate Z est très net sur l'image obtenue selon l'axe [100], où l'on peut distinguer très clairement les sites Sr, des sites Ga et Si. Cette image confirme la localisation des atomes de Si dans deux des sites tétraédriques et la localisation des atomes de Ga dans les deux autres sites tétraédriques pour former une structure complétement ordonnée. En effet, on observe une coïncidence parfaite entre l'image expérimentale et celle simulée (encadré en bleu) à partir de la structure issue de l'affinement des données synchrotron (Figure IV-14.a encadré en jaune). Sur l'image STEM-HAADF de l'échantillon LT (Figure IV-14.b), on observe des taches de même intensité pour l'ensemble des 4 sites tétraédriques, confirmant le désordre chimique et l'occupation mixte Si/Ga de ces sites, en accord avec l'image STEM-HAADF simulée à partir du modèle de structure moyenne (Figure IV-14.b encadré en bleu et jaune respectivement). La microscopie haute résolution atomique se présente alors comme un outil puissant permettant de valider les modèles structuraux établis précédemment et de distinguer, très clairement dans le réseau direct, deux structures identiques de même topologie mais avec des taux d'occupations des sites tétraédriques différents comme illustré sur les Figure IV-14.d et Figure IV-14.e.

IV.3.3. Exploration à l'échelle locale : RMN du solide et calcul GIPAW

L'étude par diffraction des RX et par microscopie électronique haute résolution nous a permis de valider et affiner le modèle structural de la phase HT mais n'apporte qu'une vision moyenne de la structure de la phase LT. Pour cette dernière, nous verrons que la spectroscopie RMN à l'état solide du ^{29}Si et du ^{71}Ga permet d'obtenir des informations sur la structure locale et de quantifier le désordre chimique. Cette étude a été effectuée à la fois sur les échantillons synthétisés précédemment et également sur des échantillons enrichis avec 99% de $^{29}SiO_2$ pour améliorer la sensibilité RMN et le rapport signal sur bruit de certaines expériences.

IV.3.3.1. Structure locale des polymorphes HT et LT : RMN ^{29}Si et ^{71}Ga

IV.3.3.1.1. Etude par RMN du ^{29}Si et ^{71}Ga du polymorphe HT

Le spectres ^{29}Si MAS de la phase HT est constitué de deux pics isotropes résolus (Figure IV-15.a). Sur ce spectre, les bandes de rotations résiduelles sont de très faible intensité (<1%) et les deux raies isotropes sont de même intensité, confirmant la présence de deux sites inéquivalents et de même multiplicité occupés par Si. Les déplacements chimiques isotropes de ces deux sites SiO_4 liés à 4 tétraèdres GaO_4 sont de -74,5 et -76,15 ppm.

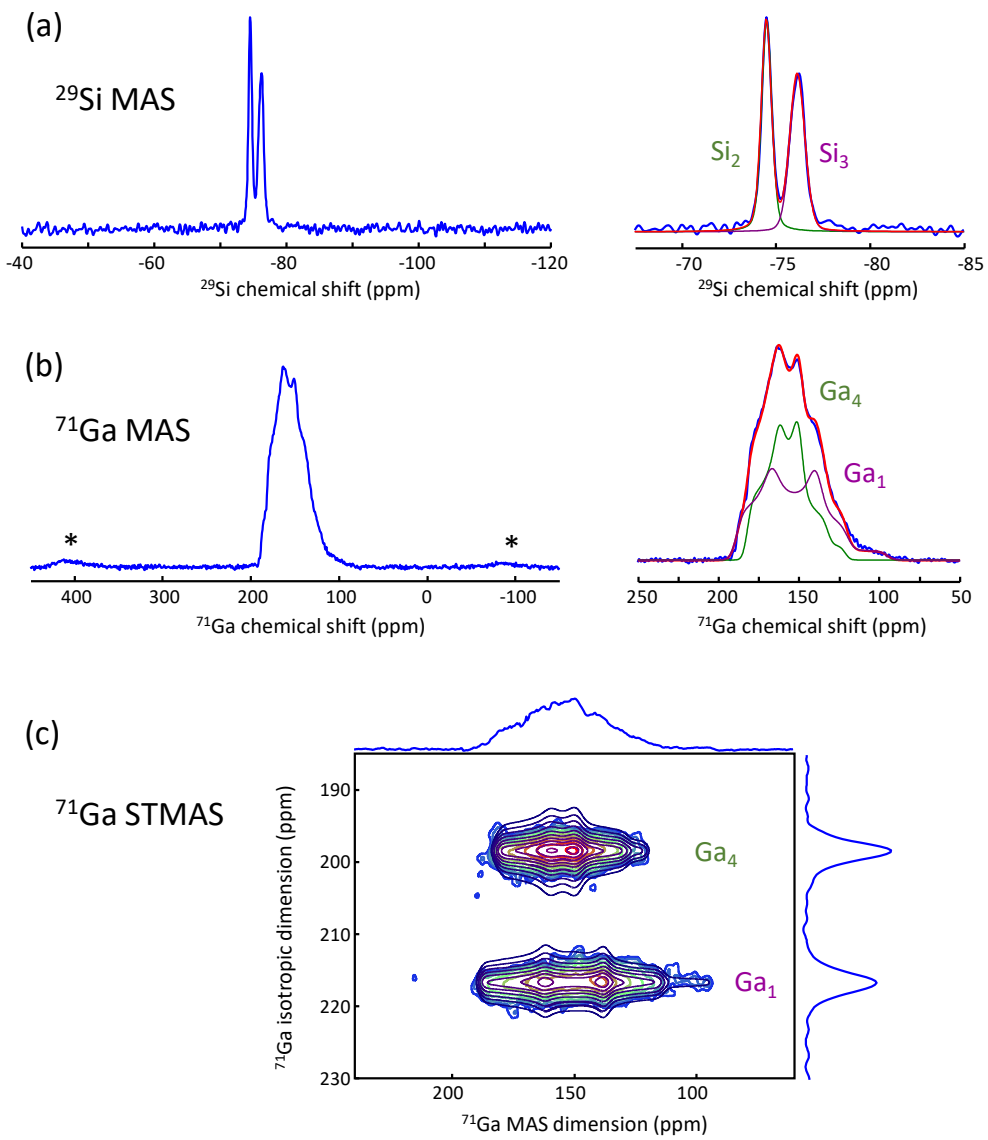


Figure IV-15. (a) Spectre RMN MAS ^{29}Si de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT (1200°C 1h) enregistré à 9.4 T avec une fréquence de rotation de 14 kHz. La reconstruction du spectre avec deux raies ^{29}Si est présentée à droite. (b) Spectre RMN MAS ^{71}Ga (transition centrale) de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT (1200°C 1h) enregistré à 20.0 T avec une fréquence de rotation de 65 kHz. Les astérisques indiquent des bandes de rotation associées à la CT. La reconstruction du spectre avec deux raies ^{71}Ga est présentée à droite. (c) Spectre 2D ST-MAS ^{71}Ga de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT et sa simulation. L'attribution des signaux ^{29}Si et ^{71}Ga aux différents sites cristallographique de la structure à partir des calculs GIPAW-DFT est indiquée.

Le spectre ^{71}Ga MAS de la transition centrale (CT) obtenu à une fréquence de rotation de 65kHz montre une forme plus complexe, caractéristique de la présence d'élargissement résiduels dus aux effets quadripolaires de second ordre (Figure IV-15.b). L'observation d'un grand nombre de discontinuités sur ce spectre suggère la présence de plusieurs contributions se recouvrant. Pour améliorer la résolution, nous avons réalisé une expérience bidimensionnelle DQF-STMAS [37] qui permet d'éliminer les élargissement quadripolaires de second ordre dans une seconde dimension spectrale (Figure IV-15.c). Le spectre DQF-STMAS obtenu révèle la présence de deux résonances distinctes pour ^{71}Ga, avec une différence de déplacement chimique isotrope d'environ 10 ppm.

Les valeurs de déplacement chimique isotrope, les paramètres d'interactions quadripolaires et les intensités relatives des deux raies ^{71}Ga ont été obtenues à partir de la simulation des spectres MAS et ST-MAS (Figure IV-15). Les deux résonances sont de même intensité indiquant la présence de deux sites Ga inéquivalents et de même multiplicité. Les déplacements chimiques isotropes de ces deux environnements GaO_4 liés à 4 tétraèdres SiO_4 sont de 183.5 et 194 ppm, avec des constantes de couplages quadripolaires de 7.96 et 10.17 MHz respectivement.

Table IV-5. Paramètres RMN ^{29}Si et ^{71}Ga déterminés à partir des spectres expérimentaux et calculés par GIPAW-DFT, avant et après optimisation des positions atomiques (OPA) issues de l'affinement du diffractogramme de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT. Déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), constante de couplage quadripolaire (C_Q) et paramètre d'asymétrie du couplage quadripolaire (η_Q).

		^{29}Si		^{71}Ga	
Expérimental	Sites	#1: Si	#2: Si	#1: Ga	#2: Ga
	δ_{iso} (ppm)	-74.5	-76.2	183.5	194
	C_Q (MHz)	-	-	7.96	10.17
	η_Q	-	-	0.59	0.4
GIPAW avant OPA	Sites	#1: Si_2	#2: Si_3	#1: Ga_4	#2: Ga_1
	δ_{iso} calc. (ppm)	-75.4	-76.5	199.9	218.0
	σ_{iso} (ppm)	400.3	401.5	1473.4	1454.3
	C_Q (MHz)	-	-	7.95	8.49
	η_Q	-	-	0.42	0.5
GIPAW après OPA	δ_{iso} calc. (ppm)	-73.4	-74.9	188.5	198.3
	σ_{iso} (ppm)	398.2	399.8	1485.3	1475.0
	C_Q (MHz)	-	-	6.50	8.28
	η_Q	-	-	0.42	0.46

Pour aller plus loin dans la discussion du modèle structural de la phase HT, il est également possible de calculer les paramètres RMN de ^{29}Si et ^{71}Ga à partir des positions atomiques par la méthode GIPAW [38] utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de les comparer aux valeurs expérimentales. En effet, cette méthode permet de calculer l'écrantage magnétique de manière efficace et avec une bonne précision pour un grand nombre de composés cristallins organiques ou inorganiques [39], [40]. Nous avons donc calculé les paramètres RMN du ^{29}Si et ^{71}Ga par les méthodes GIPAW [38], [41] (écrantage magnétique) et PAW [42] (paramètres quadripolaires) à l'aide du programme CASTEP 20.0 [43] (Table IV-5). Il est à noter que l'accord entre valeurs expérimentales et calculées est généralement amélioré après avoir effectué une optimisation par DFT des positions atomiques du modèle [39], [40]. Les calculs ont donc été réalisés à partir du modèle structural issu des données synchrotrons et après optimisation de l'ensemble des positions atomiques en fixant le groupe d'espace et les paramètres de mailles aux valeurs expérimentales. Les valeurs d'écrantage isotrope calculées sont converties en valeurs de déplacement chimique isotrope à partir des relations linéaires entre écrantages calculés et

déplacements chimiques mesurés établies pour des composés cristallins de référence (voir Annexe 3 à Annexe 6).

Globalement, on observe un bon accord entre valeurs calculées et expérimentales. La différence de déplacement chimique calculé pour les deux sites ^{29}Si est de 1.1 et 1.5 ppm pour les structures expérimentales et optimisées, est en très bon accord avec la différence mesurée de 1.6 ppm. Dans le cas du déplacement chimique isotrope ^{71}Ga, on obtient un meilleur accord entre valeurs expérimentales et calculées après optimisation des positions atomiques. C'est aussi le cas pour les valeurs de constantes de couplage quadripolaires de ^{71}Ga calculées après optimisation des positions atomiques, qui malgré leur sous-estimation (environ 20%) sont en relativement en bon accord avec les valeurs expérimentales. On notera que les variations des positions atomiques lors de l'optimisation DFT restent faibles (de 0.013 à 0.019 Å pour Ga, de 0.016 à 0.026 Å pour Si et de 0.027 à 0.054 Å pour O) ce qui ne remet pas en cause le modèle structural proposé. A partir des résultats des calculs GIPAW, les différentes raies de résonance ^{29}Si et ^{71}Ga peuvent être attribuées individuellement aux différents sites de la structure sans ambiguïté. On notera que les raies de résonance ^{71}Ga à 193.7 ppm et ^{29}Si à -74.5 ppm avec les plus hauts déplacements chimiques isotropes sont attribués aux sites Ga_1 et Si_2 qui sont significativement plus proches des atomes de strontium dans la structure paracelsienne (Ga_1-Sr=3.41 Å, Si_2-Sr=3.32 Å) que les sites Ga_4 et Si_3 (Ga_4-Sr>3.7 Å et Si_3-Sr>3.6 Å), ce qui traduit l'influence sur les déplacements chimiques de ^{71}Ga et ^{29}Si de la localisation d'atomes de Sr à proximité des sites tétraédriques.

IV.3.3.1.2. Etude par RMN de ^{29}Si du polymorphe LT

Le spectre RMN MAS ^{29}Si de la phase LT couvre une bien plus grande plage de déplacement chimique (-73 à -100 ppm) que celui de la phase HT et montre plusieurs contributions dont deux pics relativement bien résolus à environ -75 et -80 ppm (Figure IV-16). Ceci indique clairement la présence d'une distribution des environnements ^{29}Si caractéristique d'un désordre chimique dans la phase LT.

Par analogie avec les variations connues du déplacement chimique isotrope ^{29}Si dans les aluminosilicates [21], [44], [45] et en considérant les déplacements chimiques ^{29}Si des unités SiO_4 liées à 4 tétraèdres GaO_4 dans la phase HT, on peut supposer que les différents pics observés sont associés à plusieurs types d'unités SiO_4 qui diffèrent par le nombre de tétraèdres GaO_4 et SiO_4 auxquels elles sont liés. En suivant les notations introduites dans les aluminosilicates, ces différents environnements seront notés Q^4_{mGa}, où m représente le nombre de tétraèdres GaO_4 connectés au tétraèdre SiO_4 ($0 \leq m \leq 4$).

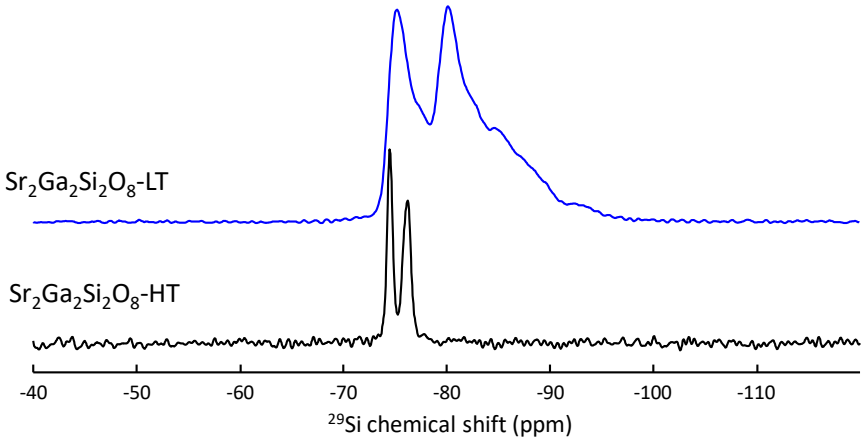


Figure IV-16. Spectres MAS ^{29}Si quantitatifs des phases $SrGa_2Si_2O_8$ LT (haut, bleu) et $SrGa_2Si_2O_8$ HT (bas, noir). B_0=9.4 T, MAS 14 kHz.

Afin de conforter l'attribution des différentes contributions du spectre à des unités Q^4_{mGa}, nous avons également calculé par la méthode GIPAW les gammes théoriques de déplacement chimique isotrope de ces unités dans la phase LT. Pour cela, nous avons dans un premier temps généré à l'aide du logiciel Supercell [46] des modèles structuraux correspondant à une super-maille 2x2x1 de 208 atomes de la phase LT et pour lesquels les atomes de Si et Ga sont distribués de manières différentes dans les quatre sites tétraédriques de la structure. Nous avons ainsi généré 8 modèles qui diffèrent par leurs nombres de liaisons Si-O-Ga, Ga-O-Ga et Si-O-Si. Puisque l'affinement des diffractogrammes ne permet d'obtenir que des positions atomiques moyennes pour la phase LT, il est nécessaire d'optimiser l'ensemble de ces positions par DFT afin d'obtenir des distances Si-O et Ga-O réalistes et de pouvoir effectuer les calculs GIPAW. La Table IV-6 résume les caractéristiques des 8 structures obtenues.

Table IV-6. Nombres de liaisons Si-O-Ga, Si-O-Si et Ga-O-Ga dans les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ LT. Les paramètres de mailles fixés pour ces modèles sont a=18.0532Å, b=18.9640Å, c=8.4315Å, α=γ=90°, β=90.0106° et le groupe d'espace P1. Les positions des 208 atomes des modèles ont été optimisés par DFT. Les énergies totales des structures après optimisation sont données en prenant comme point de référence le modèle 2x2x1 complètement ordonné.

2x2x1 model	N(Si-O-Ga)	N(Si-O-Si)	N(Ga-O-Ga)	Energy (eV)
#0	128	0	0	0
#1	70	29	29	9.3
#2	64	32	32	11.1
#3	68	30	30	11.6
#4	68	30	30	10.7
#5	88	30	30	8.5
#6	102	13	13	4.1
#7	98	15	15	5.2
#8	98	15	15	5.2

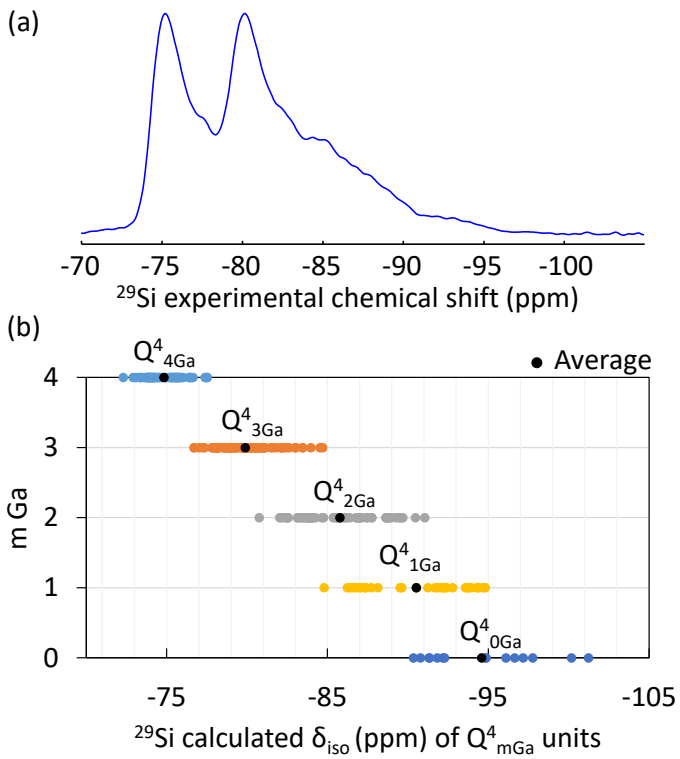


Figure IV-17. (a) Spectre MAS ^{29}Si quantitatif expérimental, 9.4T, MAS 14kHz (b) Gammes de déplacements chimiques isotrope ^{29}Si des espèces Q^4_{mGa} calculées pour les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ LT. Les points noirs correspondent aux valeurs moyennes.

Les gammes de déplacements chimiques isotropes ^{29}Si calculées pour les différents environnements de Si dans ces 8 modèles sont représentées sur la Figure IV-17.b. Comme dans le cas des aluminosilicates, on retrouve une relation entre le déplacement chimique isotrope du ^{29}Si et le nombre d'atomes de Ga présents dans sa seconde sphère de coordinance. En moyenne, on observe une variation du déplacement chimique isotrope de 6 ppm lors du remplacement d'une liaison Si-O-Ga par une liaison Si-O-Si (Table IV-7). Cette valeur est très proche de la variation du celle rapportée pour le remplacement d'une liaison Si-O-Al par une substitution d'un Al par Si en seconde sphère de coordinence de Si (5 ppm) [44]. La comparaison entre les gammes de déplacements chimiques isotropes calculées et le spectres expérimental ^{29}Si indique clairement la présence d'unités Q^4_{mGa} liées à 4, 3, 2 ou 1 tétraèdres GaO_4 dans la structure de la phase LT. On remarque cependant un certain recouvrement des gammes de déplacement chimique des Q^n_{mGa} qui pourrait rendre délicate l'attribution de certaines contributions du spectre.

Table IV-7.Valeurs moyennes des déplacements chimiques isotropes ^{29}Si calculés par GIPAW-DFT pour les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT $SrGa_2Si_2O_8$.

$SrGa_2Si_2O_8$-LT (2x2x1)	
Units	δ_{iso} (ppm)
Q^4_{4Si}	-74.8
Q^4_{3Si}	-79.9
Q^4_{2Si}	-85.8
Q^4_{1Si}	-90.5
Q^4_{0Si}	-94.6

Afin de simuler le spectre expérimental avec fiabilité, d'attribuer et de quantifier les signaux associés aux différents types d'unités Q^n_{mGa} présentes, nous avons réalisé des expériences ^{29}Si d'édition spectrale. Ces expériences sont basées sur l'utilisation des couplages homonucléaires ^2J(Si-O-Si) et de filtres à cohérences multi-quanta pour sélectionner dans le spectre MAS de ^{29}Si les signaux des unités Q^n_{mGa} en fonction de leur nombre de liaisons Si-O-Si [47]. Ce type d'expérience nécessite donc l'utilisation d'échantillons enrichis en isotopes ^{29}Si, si possible à 100 %. Nous avons employé la séquence d'impulsion INADEQUATE-refocalisé avec des filtres de cohérences double (2Q) ou triple quanta (3Q) [47]–[50], comme schématisé dans la Figure IV-18.b. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des expériences, ces séquences ont été combinées avec la méthode PROJECT [51] qui permet d'additionner un train d'écho de spin en présence de couplage *J* homonucléaires. De manière à générer efficacement des cohérences multi-quanta pour l'ensemble des unités Q^n_{mGa}, nous avons aussi utilisé des durées variables d'excitation de cohérence et effectué la somme des spectres résultants comme proposé précédemment [52]. Les spectres filtrés 2Q sont la somme de 6 spectres enregistrés avec des durées d'excitations 2Q de 10, 16, 22, 28, 34 et 40 ms. Les spectres filtrés 3Q sont la somme de 6 spectres enregistrés avec des durées d'excitations 3Q de 22, 28, 34, 40, 46 et 52 ms. Pour chacun de ces spectres, 64 échos séparés de 8 ms et 40 échos séparés de 44 ms acquis avec la méthode PROJECT ont été sommés pour le verre et la phase LT respectivement.

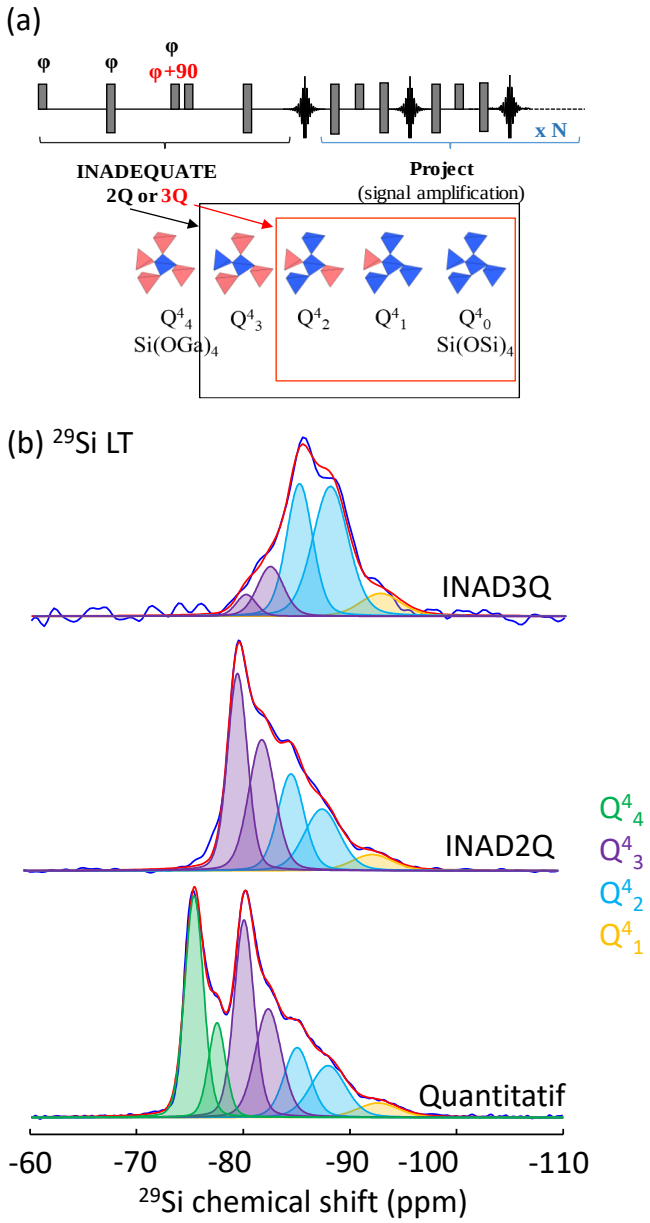


Figure IV-18. (a) Séquence d'impulsion de l'expérience INADEQUATE refocalisé avec filtre 2Q (encadré noir) ou filtre 3Q (encadré rouge); (b) Spectres RMN MAS ^{29}Si INADEQUATE filtrés 2Q et 3Q et spectre quantitatifs enregistrés à 9.4T, MAS 14kHz.

Les spectres MAS ^{29}Si obtenus en utilisant les filtres 2Q et 3Q basés sur les couplages ^{2}J(Si-O-Si) sont présentés sur la Figure IV-18. L'utilisation du filtre 2Q permet de sélectionner dans le spectre les contributions des unités Q^n_{mGa} avec au moins une liaison Si-O-Si (Q^4_3, Q^4_2, Q^4_1, Q^4_0, Figure IV-18.a encadré noir). Sur le spectre MAS filtré 2Q, on observe la disparition de signaux qui sont donc attribués à des unités Q^4_4, en accord avec leurs déplacements chimiques isotropes. De manière analogue, le filtre 3Q permet de conserver uniquement les signaux des unités Q^n_{mGa} avec au moins deux liaisons Si-O-Si (Q^4_2, Q^4_1, Q^4_0, Figure IV-18.a encadré rouge). On observe à nouveau la quasi-disparition de plusieurs pics qui sont attribués aux unités Q^4_4 et Q^4_3. En comparant ces spectres, on peut remarquer que les pics associés aux unités Q^4_3 ne sont pas complètement

supprimés sur le spectre filtré 3Q. Ceci pourrait être dû au fait que les expériences MAS filtrée 3Q nécessitent des durées d'excitation très longues et sont donc plus sensibles à la présence possible de faibles couplages dipolaires homonucléaires Si-Si résiduels entre unités Q^n_{mGa} et à la qualité de réglage de l'angle de rotation MAS. A partir de ces expériences, nous avons pu proposer une déconvolution du spectre ^{29}Si MAS quantitatif (Figure IV-18.a). Pour cela, nous avons d'abord reconstruit le spectre MAS filtré 3Q en considérant 2 raies associées à des unités Q^4_2 et une contribution plus large attribuée aux unités Q^4_1. Nous avons ensuite considéré deux contributions supplémentaires qui sont les plus intenses sur le spectre MAS filtré 2Q et qui sont attribuées à des unités Q^4_3. En considérant ces cinq contributions il est possible de rendre compte simultanément des spectres filtrés 2Q et 3Q. Pour pouvoir reconstruire le spectre MAS quantitatif, il est alors nécessaire d'ajouter à nouveaux deux raies supplémentaires qui sont attribuées aux unités Q^4_4. Les positions et largeurs de ces 7 raies ont été ensuite affinées de manière à rendre compte simultanément de l'ensemble des spectres MAS (quantitatif, filtrés 2Q et 3Q) avec un jeu unique de paramètres et des intensités ajustables. Les paramètres obtenus (déplacements chimiques isotropes et largeurs de raie) pour les différentes contributions Q^n_{mGa} sont donnés à la Table IV-8.

Table IV-8. Déplacement chimiques isotropes (δ_{iso}) et largeur de raie (fwhm) obtenus par simulations des spectres MAS ^{29}Si avec filtre 2Q, 3Q et quantitatif de la phase métastable LT $SrGa_2Si_2O_8$ Les intensités relatives des différentes contributions Q^n_{mGa} sont obtenues à partir du spectre quantitatif.

Peak	δ_{iso} (ppm)	Fwhm (ppm)	Integral (%)	Units
#7	-75.3	2.6	24.4	Q^4_{4Ga}
#6	-77.5	1.9	9.7	Q^4_{4Ga}
#5	-80.0	2.2	23.5	Q^4_{3Ga}
#4	-82.3	2.9	17.1	Q^4_{3Ga}
#3	-85.0	2.9	10.9	Q^4_{2Ga}
#2	-88.0	4.0	10.9	Q^4_{2Ga}
#1	-92.6	4.5	3.5	Q^4_{1Ga}

On notera qu'il est nécessaire de considérer deux contributions pour chaque unité Q^4_4, Q^4_3 et Q^4_2 avec une différence de déplacement chimique isotrope d'environ 2 ppm. Cette valeur est très proche de la différence de déplacement chimique entre les deux sites Q^4_4 de la phase HT (qui diffèrent en fonction des distances Si-Sr). On pourrait donc supposer que l'observation de deux contributions pour les unités Q^4_4, Q^4_3 et Q^4_2 dans la phase LT est lié à la présence de deux types de sites tétraédriques qui diffèrent par leurs distances Si-Sr dans la structure paracelsienne. Ce dédoublement d'environnement n'est pas mis en évidence pour la contribution les unités Q^4_1, qui est plus large et de plus faible intensité. A partir des intensités relatives des différentes contributions Q^n_{mGa} dans le spectre MAS quantitatif, il est possible de caractériser le désordre

chimique lié à la distribution du silicium et du gallium dans les sites tétraédriques et de montrer que les environnements ^{29}Si majoritaires dans la phase LT sont de type Q^4_3, Q^4_4, et Q^4_2.

IV.3.3.1.3. Etude par RMN de ^{71}Ga du polymorphe LT

Nous avons également sondé le désordre chimique dans la phase LT associée à l'occupation mixte des sites tétraédriques par RMN de ^{71}Ga. Les spectres MAS de la transition centrale ^{71}Ga de la phase LT obtenu à très haut champ magnétique (20.0 T) et pour des fréquences de rotation très élevées de 65 et 100 kHz, sont représentés sur la Figure IV-19.

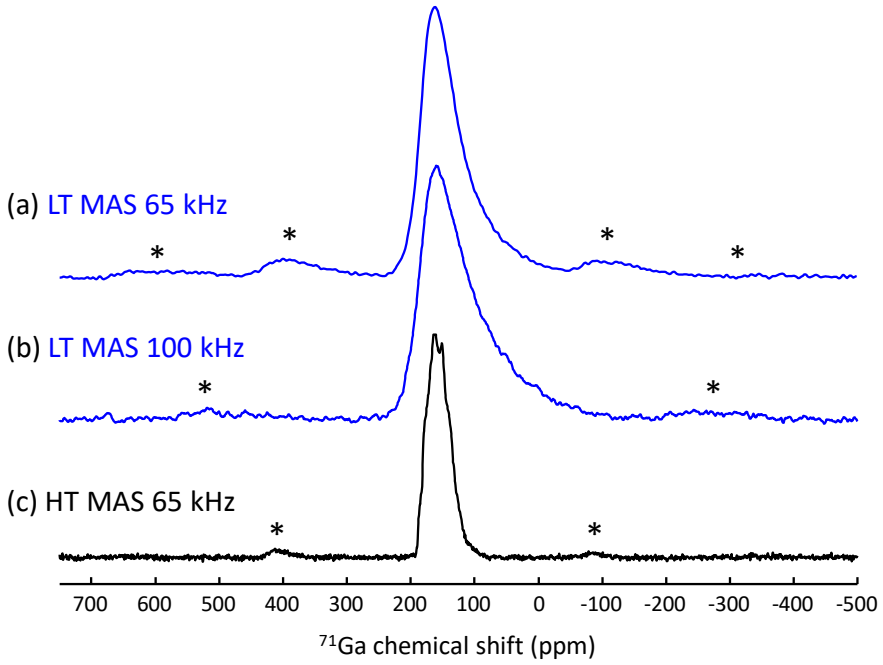


Figure IV-19. Spectres RMN MAS de la transition centrale (CT) de ^{71}Ga enregistrés à 20.0 T pour la phase LT $SrGa_2Si_2O_8$ (875°C, 18h) avec des fréquences de rotation de (a) 65 et (b) 100 kHz. Le spectre MAS CT de ^{71}Ga de la phase HT $SrSi_2Ga_2O_8$ (20.0 T, 65 kHz) est rappelé en (c). Les astérisques indiquent les bandes de rotation de la transition centrale.

Par comparaison avec le spectre MAS ^{71}Ga de la phase HT, celui-ci ne montre pas de singularités associées à la présence de deux sites bien définis associés à leurs couplages quadripolaires, comme attendu pour une distribution d'environnements, il présente une forme de raie large et asymétrique caractéristique d'une distribution des paramètres d'interaction quadripolaire. Sur ces spectres obtenus à des fréquences de rotation élevées, on observe également des bandes de rotations associées à la CT indiquant la présence de forts couplages quadripolaires. Dans ce cas, les spectres MAS obtenus à très haut champ et très haute vitesse de rotation ne permettent pas d'observer clairement les signatures des différents environnements GaO_4 associés à l'occupation mixte des sites tétraédriques. En effet, puisque l'occupation mixte Si/Ga implique le remplacement de deux liaisons Si-O-Ga par une Si-O-Si et une Ga-O-Ga dans la

structure, on attend pour ^{71}Ga une distribution d'unité de type Q^4_m symétrique à celle observée pour ^{29}Si.

Les gammes de déplacement chimique isotrope et de constantes de couplage quadripolaire des différents sites Ga de type Q^4_{mSi} calculés par GIPAW-DFT pour les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT sont représentés à la Figure IV-20.

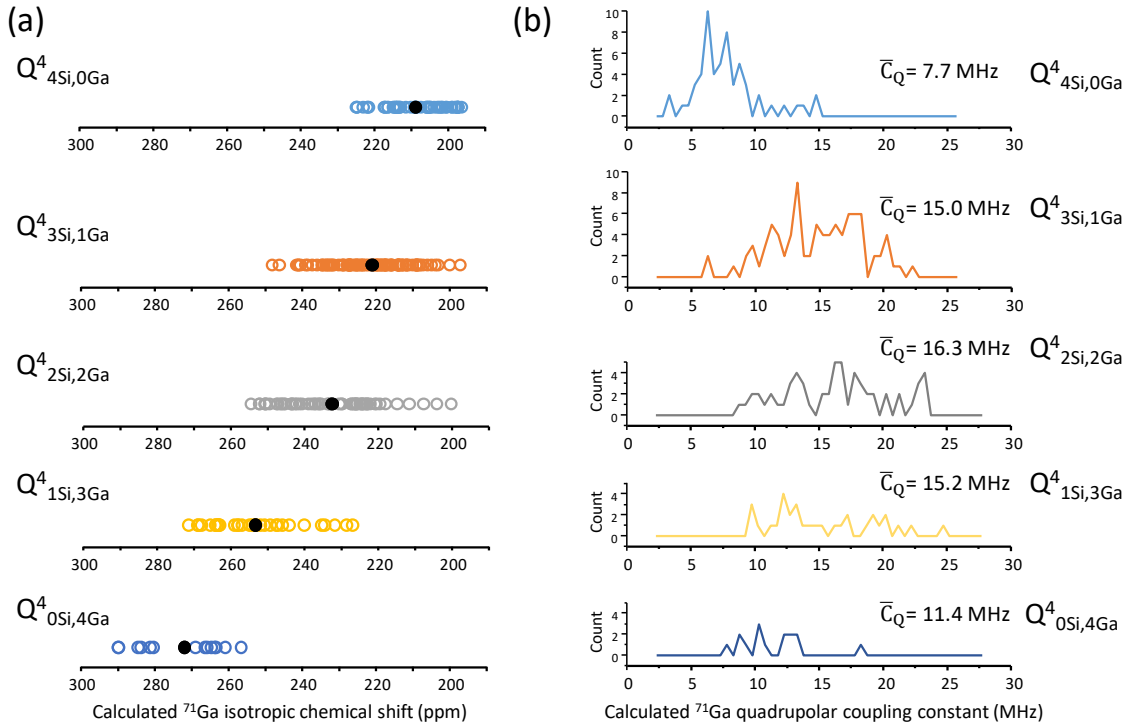


Figure IV-20. (a) Gammes de déplacement chimique isotrope ^{71}Ga des différents types d'unités Q^4_{mSi} calculées par GIPAW-DFT pour les modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT. Les points noirs correspondent aux valeurs moyennes. (b) Distributions des constantes de couplage quadripolaire calculées pour les différents types de Q^4_{mSi} et représentées sous forme d'histogrammes. Les valeurs moyennes de C_Q sont données au-dessus. Pour (a, b), en bleu clair Q^4_{4Si}, en orange Q^4_{3Si}, en gris Q^4_{2Si}, en jaune Q^4_{1Si} et en bleu foncé Q^4_{0Si}.

Table IV-9. Valeurs moyennes des déplacements chimiques isotropes ^{71}Ga calculés par GIPAW-DFT pour les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT $SrGa_2Si_2O_8$.

$SrGa_2Si_2O_8$-LT (2x2x1)	
Units	δ_{iso} (ppm)
Q^4_{4Si}	208.8
Q^4_{3Si}	221.0
Q^4_{2Si}	232.4
Q^4_{1Si}	253.3
Q^4_{0Si}	271.9

Ces calculs GIPAW montrent que le déplacement chimique isotrope ^{71}Ga des sites Q^4_{mSi} est sensible à l'occupation des tétraèdres adjacents par Si ou Ga. En moyenne, on observe une

variation du déplacement chimique isotrope ^{71}Ga de 12 à 20 ppm lors du remplacement d'un Si par un Ga en second sphère de coordinence du gallium (Table IV-9). Cet effet est plus marqué que la variation du déplacement chimique isotrope de ^{29}Si (6 ppm) ou de ^{27}Al (3 ppm) [44] des unités Q^n_m lors de la substitution d'un Ga par un Si ou d'un Si par un Al dans leurs secondes sphères de coordinence, respectivement. Cependant, on notera que les gammes de déplacements chimiques isotropes ^{71}Ga calculées pour les différents Q^4_{mSi} se recouvrent fortement.

Les valeurs de constantes de couplage quadripolaire de ^{71}Ga calculées pour les sites Q^4_{4Si} sont proches des valeurs calculées pour les deux sites Q^4_{4Si} de la phase HT. Les constantes de couplage C_Q calculées pour les environnements moins symétriques sont plus distribuées et en moyenne plus fortes et avec des C_Q moyens de 15.0, 16.3 et 15.2 MHz pour les sites Q^4_{3Si}, Q^4_{2Si} et Q^4_{1Si}. La valeur moyenne de C_Q obtenue pour les Q^4_{0Si} est intermédiaire (11.4 MHz). Ces couplages quadripolaires forts conduisent à des élargissements de second ordre forts et à la présence de bandes rotation de la CT qui rendent l'observation des signaux difficiles, même sur les spectres MAS enregistrés à très hautes fréquences de rotation à 20.0 T. Dans ces conditions, il est très difficile d'identifier et de quantifier les signatures des différents Q^n_{mSi} sur les spectres MAS ^{71}Ga et il semble nécessaire d'utiliser des champs magnétiques beaucoup plus fort pour réduire les élargissements quadripolaires.

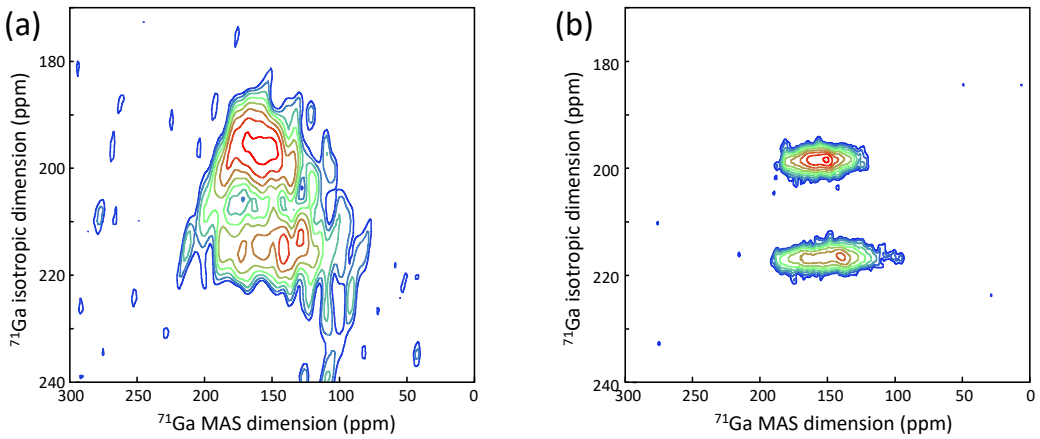


Figure IV-21. Spectres expérimentaux STMAS ^{71}Ga des phases (a) $SrGa_2Si_2O_8$ LT (875°C 18h) et $SrGa_2Si_2O_8$ HT (1200°C 1h) enregistrés à 20.0 T avec une fréquence rotation de 65 kHz.

Afin d'améliorer la résolution spectrale, nous avons aussi enregistré le spectre ST-MAS ^{71}Ga à 20.0 T qui est représenté sur Figure IV-21. Malheureusement, ce spectre ne permet pas d'observer la signature des signaux à forts C_Q (>12 MHz) dont l'excitation nécessite l'utilisation de champs radio-fréquences très forts qui dépassent les capacités de la sonde utilisée. Néanmoins, il permet de distinguer deux types de contributions larges avec des valeurs de δ_{iso} et C_Q proches de celles mesurées pour les deux sites GaO_4 Q^4_{4Si} inéquivalents de la phase HT. Ces deux résonances avec des C_Q modérés sont donc attribuées à deux types d'unités Q^4_{4Si} comme dans la phase HT. Pour

rappel, les deux sites inéquivalents dans la phase HT différent par leurs distances Ga-Sr (3.4 vs 3.7 Å). Cette observation est aussi en accord avec les calculs GIPAW sur les structures modèles 2x2x1 qui suggèrent deux principales gammes de C_Q au sein de la distribution obtenue pour les Q^4_{4Si}. Ceci semble indiquer que la proximité des cations Sr, compensateurs de charge dans le réseau, a une influence notable à la fois sur le déplacement chimique et les paramètres quadripolaires de ^{71}Ga. L'ensemble de ces résultats confirment la présence d'une distribution Ga/Si dans les sites tétraédriques, mais les spectres ^{71}Ga obtenus ne permettent pas de mesurer quantitativement la distribution des unités Q^4_{4Si} associées au désordre chimique de la phase LT.

IV.3.3.1.4. Etude RMN de double résonance ^{29}Si-^{71}Ga du polymorphe LT

Nous avons vu précédemment que les méthodes RMN MAS ^{29}Si basées sur l'utilisation de filtres multi-quanta permettent d'accéder à une description détaillée du désordre dû à l'occupation mixte Ga/Si des sites tétraédriques, alors que les informations structurales obtenues par RMN de ^{71}Ga sont plus limitées. Nous avons également voulu évaluer les potentialités des méthodes RMN de double résonance ^{29}Si/^{71}Ga pour éditer spécifiquement les raies de résonance des différents Q^n_{mGa} dans le spectre ^{29}Si de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ LT. Ces approches, qui sont basées sur l'utilisation des interactions hétéronucléaires dipolaires (à travers l'espace) ou ^2J(Si-O-Ga) (à travers les liaisons) entre ^{29}Si et ^{71}Ga ne nécessitent pas la préparation d'échantillons enrichis en isotopes ^{29}Si et pourraient être utilisées plus largement que les méthodes multi-quanta ^{29}Si. Pour bénéficier d'une meilleure sensibilité, ces expériences ont quand-même été réalisées sur l'échantillon $SrGa_2Si_2O_8$ LT enrichi en ^{29}Si.

Nous avons utilisé des expériences MAS de double résonance hétéronucléaire ^{29}Si-^{71}Ga de type REDOR [53], [54]. Comme rappelé au Chapitre II et III, cette approche permet de sonder les proximités spatiales entre hétéroatomes en utilisant les interactions dipolaires. Dans l'expérience, une séquence impulsionnelle (synchronisée avec la rotation de l'échantillon) $SR4^2_1$ [55] est appliquée sur ^{29}Si pour réintroduire les couplages dipolaires hétéronucléaires. On enregistre un signal de référence en appliquant une impulsion d'inversion ^{29}Si au milieu de la période de recouplage, ce qui annule les effets dipolaires ^{29}Si-^{71}Ga. On enregistre ensuite un signal atténué en appliquant une impulsion simultanée sur chaque noyau de manière à créer un déphasage du signal par les couplages dipolaires ^{29}Si-^{71}Ga. Pour l'impulsion ^{71}Ga, nous avons utilisé une impulsion de longue durée (10 périodes de rotation) et modulée en phase [56] de manière à exciter tous les états de spins ^{71}Ga (CT et ST) et maximiser l'atténuation du signal [54], [56], [57]. Pour exemple, un spectre REDOR ^{29}Si-^{71}Ga de référence S_0 et déphasé S (irradié ^{71}Ga), ainsi que la différence normalisée $\Delta=(S_0-S)/S_0$ entre les deux spectres sont présentés à la Figure IV-22.a pour un temps de recouplage τ=1.5ms. Comme attendu, on observe une atténuation plus forte des

signaux ^{29}Si des Q^4_{4Ga}, que des Q^4_{3Ga}, puis des Q^4_{2Ga} et Q^4_{1Ga}, en fonction du nombre de Ga seconds voisins. La variation de l'intensité des sites Q^4_{3Ga} sur les spectres S et S_0 en fonction du temps de recouplage et les évolutions des signaux REDOR normalisés Δ pour chaque type de Q^4_m sont représentés en Figure IV-22.b et Figure IV-22.c.

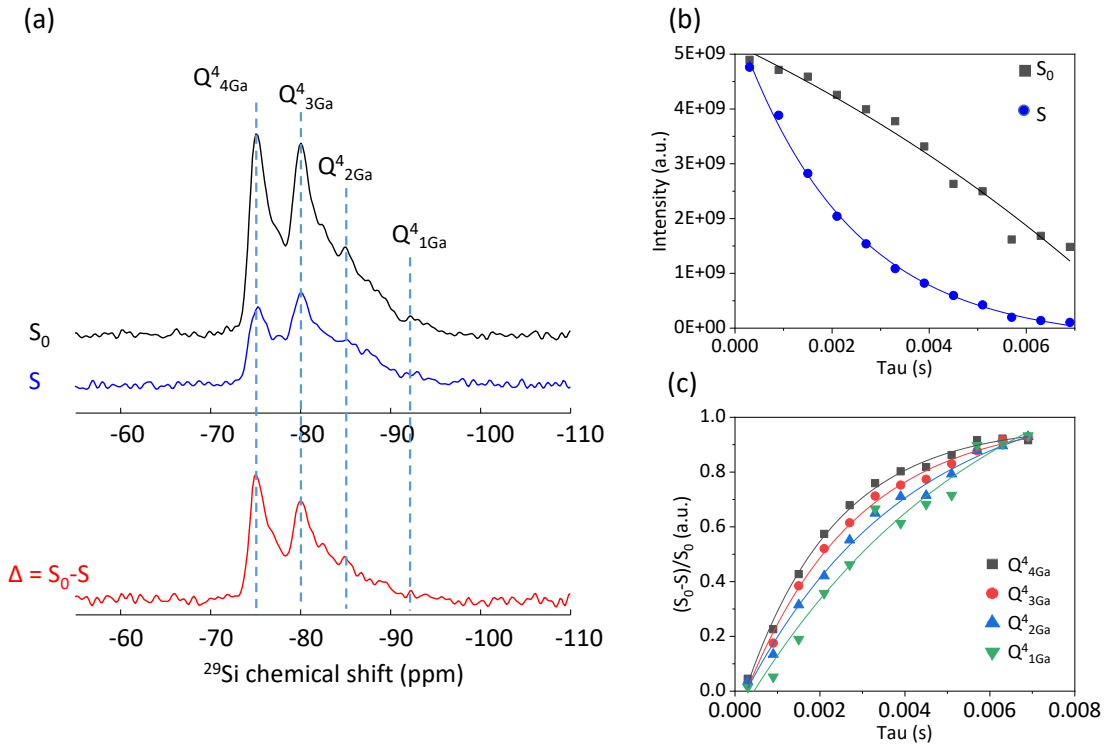


Figure IV-22. (a) Expérience RMN REDOR ^{29}Si-^{71}Ga sur le composé $SrGa_2Si_2O_8$ (875°C) extrait pour le temps τ=1.5ms, (b) Courbe de décroissance du signal ^{29}Si, S_0 signal de référence, S signal déphasé par l'irradiation ^{71}Ga sur le canal Y pour les espèces Q^4_{3Ga}, (c) Courbes REDOR correspondante pour chaque environnement Q^4_{nGa}.

Comme attendu, on observe sur les courbes REDOR ^{29}Si-^{71}Ga une atténuation plus rapide pour les unités Q^4_m avec un plus grand nombre de Ga. Cependant les courbes de déphasage REDOR sont relativement peu contrastées et aucune durée de recouplage ne permet d'atténuer spécifiquement et complètement le signal d'un type de Q^n_{mGa}. Ceci peut s'expliquer par la dilution isotopique du gallium qui possède deux isotopes stables ^{69}Ga et ^{71}Ga, avec des abondances naturelles de 60,108 et 39,892 %. En effet, les noyaux de spin ^{69}Ga dans l'échantillon ne sont pas irradiés. Dans ces conditions, il convient d'écrire le signal différence d'une unité Q^4_{mGa} comme la somme des signaux de $Q^4_{m71Ga,\ k69Ga}$ pondérés par les abondances naturelles de ^{69}Ga ($C_{Ga\text{-}69}$) et ^{71}Ga ($C_{Ga\text{-}71}$) :

$$\Delta Q^4_{4Ga} = C^4_{Ga71}\,\Delta Q^4_{4Ga71} + 4\,C^3_{Ga71}\,C_{Ga69}\,\Delta Q^4_{3Ga71} + 6\,C^2_{Ga71}\,C^2_{Ga69}\,\Delta Q^4_{2Ga71} + 4\,C_{Ga71}\,C^3_{Ga69}\,\Delta Q^4_{1Ga71} + C^4_{Ga69}\,\Delta Q^4_{0Ga71}$$

$$\Delta Q^4_{3Ga} = C^3_{Ga71}\,\Delta Q^4_{3Ga71} + 3\,C^2_{Ga71}\,C_{Ga69}\,\Delta Q^4_{2Ga71} + 3\,C_{Ga71}\,C^2_{Ga69}\,\Delta Q^4_{1Ga71} + C^3_{Ga69}\,\Delta Q^4_{0Ga\text{-}71}$$

$$\Delta Q^4_{2Ga} = C^2_{Ga71}\,\Delta Q^4_{2Ga71} + 2\,C_{Ga71}\,C_{Ga69}\,\Delta Q^4_{1Ga\text{-}71} + C^2_{Ga69}\,\Delta Q^4_{0Ga71}$$

Soit :

$\Delta Q^4_{4Ga} = 0.13\ \Delta Q^4_{4Ga71} + 0.35\ \Delta Q^4_{3Ga71} + 0.34\ \Delta Q^4_{2Ga71} + 0.15\ \Delta Q^4_{1Ga71} + 0.03\ \Delta Q^4_{0Ga71}$

$\Delta Q^4_{3Ga} = 0.22\ \Delta Q^4_{3Ga71} + 0.43\ \Delta Q^4_{2Ga71} + 0.29\ \Delta Q^4_{1Ga71} + 0.06\ \Delta Q^4_{0Ga-71}$

$\Delta Q^4_{2Ga} = 0.36\ \Delta Q^4_{2Ga71} + 0.48\ \Delta Q^4_{1Ga-71} + 0.16\ \Delta Q^4_{0Ga-71}$

Ainsi, on voit que la courbe des Q^4_{4Ga} sera principalement affectée par les contributions des sous-systèmes de spins ^{29}Si-3(^{71}Ga),^{29}Si-2(^{71}Ga), puis ^{29}Si-4(^{71}Ga),^{29}Si-1(^{71}Ga) dans une moindre mesure. La courbe des Q^4_{3Ga} sera dominée par les contributions des sous-systèmes ^{29}Si-2(^{71}Ga), ^{29}Si-3(^{71}Ga) et ^{29}Si-1(^{71}Ga). Cette superposition de signaux associés à différents systèmes de spin pour chaque type d'unité Q^n_{mGa} conduit alors à une perte de contraste entre les différentes courbes REDOR. Même si on observe un déphasage plus rapide en fonction du nombre de Ga second voisins, qui confirme l'attribution des différents pics ^{29}Si de la phase LT, ces effets de dilution isotopique rendent difficile l'édition sélective de différents types de Q^n_{mGa} dans les spectres MAS ^{29}Si.

IV.4. Caractérisation par RMN du verre $SrGa_2Si_2O_8$ parent et comparaison avec les phases LT et HT

Dans les parties précédentes, nous avons caractérisé les structures des phases cristallines $SrGa_2Si_2O_8$ HT et LT. Nous avons pu montrer que ces deux polymorphes adoptent une structure de type paracelsienne et que la phase métastable LT se caractérise par une distribution des cations Si et Ga dans les sites tétraédriques de la structure, avec la formation de liaisons Si-O-Si et Ga-O-Ga qui sont énergétiquement moins favorables que les liaisons Si-O-Ga. Nous avons donc voulu caractériser le désordre structural local dans le verre parent par RMN de ^{29}Si et ^{71}Ga et comparer le degré de désordre entre la phase vitreuse et la phase cristalline métastable LT.

IV.4.1. Etude de l'ordre local dans le verre par RMN de ^{29}Si et ^{71}Ga

Le spectre MAS ^{29}Si du verre $SrGa_2Si_2O_8$ est présenté en Figure IV-23.a. Par comparaison avec ceux des phases HT et LT, le spectre ^{29}Si du verre est uniquement constitué d'une raie large, qui s'étale sur une gamme déplacement chimique typique d'une distribution d'environnements Q^n_{mGa} (voir partie précédente). La raie observée est dissymétrique (comme le spectre de la phase LT) avec un barycentre situé à -83.75 ppm et décalé par rapport à celui du spectre de la phase LT (-81.0 ppm).

Le spectre MAS de la transition centrale ^{71}Ga du verre, obtenu à 20.0 T avec une fréquence de rotation de 65 kHz, est présenté en Figure IV-23.b. Comme pour ^{29}Si, on voit que le spectre MAS ^{71}Ga du verre est bien plus large que ceux des phases cristallines HT et LT. Ce spectre présente une

forme de raie très asymétrique, caractéristique d'une distribution d'élargissements quadripolaires de second ordre, et des bandes de rotation intenses recouvrant le pic central, indiquant la présence de très forts couplages quadripolaires.

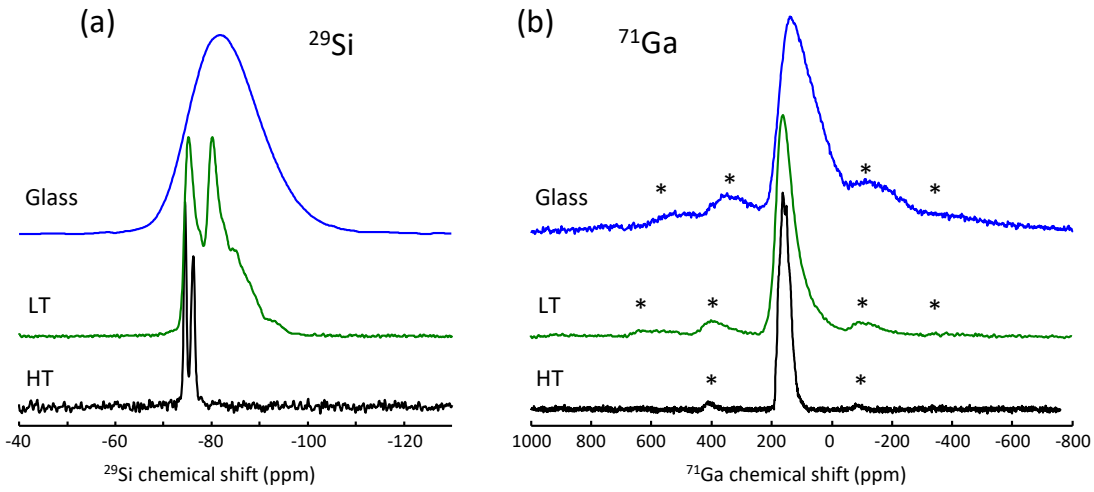


Figure IV-23. (a) Spectre RMN MAS ^{29}Si du verre $SrGa_2Si_2O_8$ (bleu) obtenu à 9.4 T avec une fréquence de rotation de 14kHz. Les spectres MAS ^{29}Si des phases LT (vert) et HT (noir) sont représentés en dessous. (b) Spectre RMN MAS de la transition centrale ^{71}Ga du verre $SrGa_2Si_2O_8$ (bleu) obtenu à 20.0 T avec une fréquence de rotation de 60 kHz. Les spectres MAS ^{71}Ga (65 kHz) des phases LT (vert) et HT (noir) sont représentés en dessous.

Bien que le spectre ^{71}Ga du verre contienne des contributions associées à différents environnements Q^4_{mSi}, il peut être simulé par une contribution unique en considérant le modèle de distribution de gradient de champ électrique gaussien isotrope (GIM) de Czjzek [58], [59]. Ce modèle permet de rendre compte de la distribution de couplage quadripolaire dans les verres pour les cations à polyèdres de coordinance symétriques (tétraédrique, octaédrique) [60]–[63]. La simulation des spectres MAS ^{71}Ga obtenus à des fréquences de 65 et 100 kHz avec une distribution de couplage de mode $\sigma_Q \sim 18.9$ MHz, un déplacement chimique isotrope moyen δ_{iso}= 181 ppm et une distribution de δ_{iso} de 60 ppm sont représentées en Figure IV-24. Cette raie rend compte de l'ensemble des environnements GaO_4 Q^n_{mSi} présents dans le réseau vitreux. On pourra noter que, pour les verres aluminosilicates analogues $SrAl_2Si_2O_8$ et $CaAl_2Si_2O_8$, les spectres ^{27}Al MAS et MQ-MAS à haut champ magnétique (17.6 T) montrent la présence d'une faible quantité d'unités AlO_5 (~5 %) dans la structure [64], [65]. Dans notre cas, les spectres ^{71}Ga MAS ne permettent pas de mettre en évidence la possible présence d'une faible quantité d'unités GaO_5, pour lesquels on attend des déplacements chimiques isotropes vers 70 ppm et des constantes de couplage quadripolaire fortes [66].

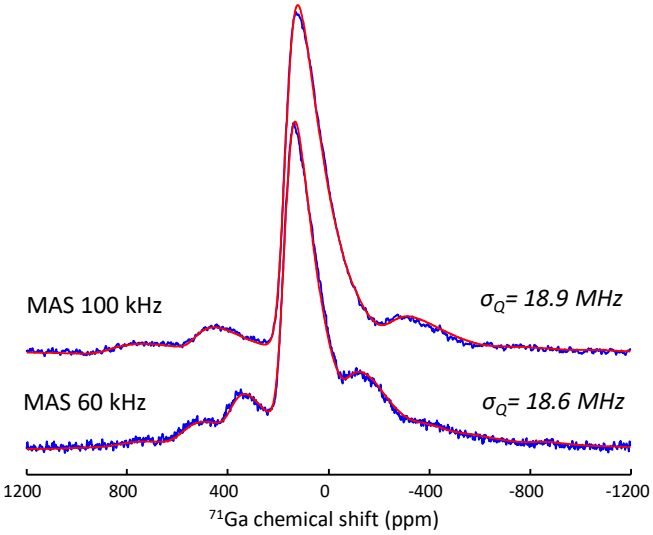


Figure IV-24. Spectres RMN MAS de la transition centrale ^{71}Ga du verre $SrGa_2Si_2O_8$ (bleu) et leurs simulations (rouge). La valeur du mode de la distribution de C_Q est indiquée. Spectres enregistrés à 20.0 T avec des fréquences de rotation de 60 (en haut) et 100 kHz (en bas).

IV.4.2. Quantification du désordre chimique dans le verre par spectroscopie RMN ^{29}Si multi-quanta

Nous avons vu dans la partie IV.3.3.1.2 que les méthodes d'édition spectrale ^{29}Si basées sur l'utilisation de filtres multi-quanta permettaient de supprimer efficacement et sélectivement les signaux ^{29}Si de différents types d'unité Q^n_{mGa} en fonction de leurs nombres de liaisons Si-O-Si et Si-O-Ga. Afin de pouvoir interpréter plus précisément le spectre MAS ^{29}Si du verre $SrGa_2Si_2O_8$ et de proposer une déconvolution fiable, nous avons donc mis en œuvre cette approche méthodologique sur un échantillon de verre enrichi à 99% en ^{29}Si.

Comme pour la phase cristalline LT, les spectres MAS ^{29}Si avec filtres 2Q et 3Q ont été enregistrés avec des temps d'excitation variables, de manière à obtenir les réponses d'une large gamme de couplages ^2J(Si-O-Si) au sein de la distribution d'environnements Q^4_{mGa} du verre. Les spectres MAS ^{29}Si filtrés 3Q, 2Q et quantitatif sont présentés à la Figure IV-25. Comme dans le cas de la phase cristalline LT, on observe la disparition de différentes parties du spectre en appliquant les filtres 2Q et 3Q, ce qui révèle la présence d'unité Q^4_{4Ga} et Q^4_{3Ga}, respectivement. Nous avons donc reconstruit le spectre filtré 3Q avec deux contributions associées aux espèces Q^4_{2Ga} et Q^4_{1Ga}. Nous avons ensuite rajouté les raies des unités Q^4_{3Ga} et Q^4_{4Ga} pour simuler les spectres 2Q et quantitatif. Les positions et largeurs des 4 raies ont été ajustées pour modéliser simultanément les spectres 3Q, 2Q et quantitatif avec des intensités variables.

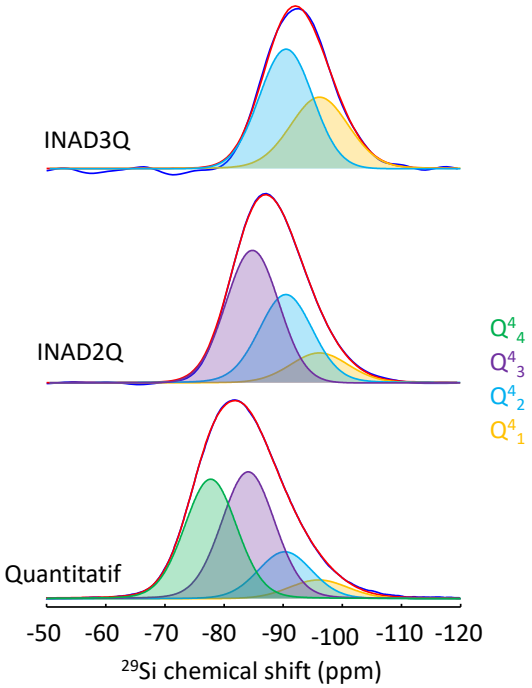


Figure IV-25. Spectre RMN ^{29}Si du verre parent $SrGa_2Si_2O_8$, pour les expériences INADEQUATE 2Q, 3Q et le spectre quantitatif.

Les valeurs de δ_{iso} moyen, largeurs de raie et intensité relative des différentes contributions Q^4_{mGa} obtenus par partir de la simulation des spectres ^{29}Si du verre sont données dans la Table IV-10. Nous avons comparé les populations des différentes unités Q^4_{mGa} dans le verre à celles déterminées par RMN du ^{29}Si dans le cas de la phase métastable LT, ainsi que celles attendues dans le cas d'une distribution aléatoire des cations Ga/Si en seconde sphère de coordinance du silicium (Figure IV-26). On peut voir que les distributions d'environnements Q^4_{mGa} dans le verre et dans la phase métastable LT sont très proches. Bien que la phase LT montre une mise en ordre positionnelle à longue distance, elle conserve une désordre chimique similaire à celui présent dans le verre parent.

Table IV-10. Déplacement chimiques isotropes (δ_{iso}) et largeur de raie (fwhm) obtenus par simulations des spectres MAS ^{29}Si avec filtre 2Q, 3Q et quantitatif du verre $SrGa_2Si_2O_8$ Les intensités relatives des différentes contributions Q^n_{mGa} sont obtenues à partir du spectre quantitatif.

Raies	δ_{iso} (ppm)	Fwhm (ppm)	Intégrale (%)	Q^4_{mGa}
#4	-77.7	10.4	37.6	Q^4_{4Ga}
#3	-84.1	10.60	40.7	Q^4_{3Ga}
#2	-90.3	10.70	15.2	Q^4_{2Ga}
#1	-96.0	11.66	6.60	Q^4_{1Ga}

Les unités majoritairement présentes dans la céramique LT et le verre parent sont de type Q^4_4 et Q^4_3 avec des pourcentages respectifs d'environ 40 et 35% respectivement (Table IV-8 et Table IV-10). On remarque aussi que la distribution des Q^4_{mGa} dans notre verre $SrGa_2Si_2O_8$ (fondu à 1400°C et trempé à l'air) ne correspond pas à une distribution chimique aléatoire, comme on aurait pu le supposer.

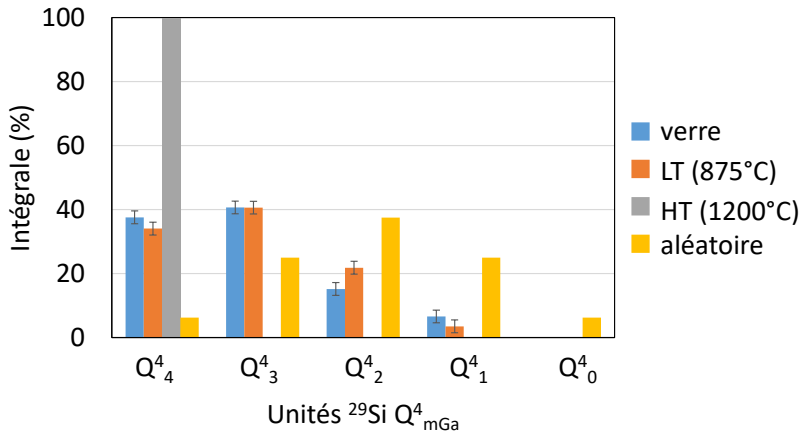


Figure IV-26. Quantification des environnements ^{29}Si dans la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT, LT et le verre parent d'après les simulations réalisées dans dmfit [67]. L'erreur sur les intégrales est estimée à 2%.

La présence d'une distribution d'environnements Q^4_{mGa} dans le verre (et la phase LT) est liée à la formation de liaison Si-O-Si et Ga-O-Ga qui sont énergétiquement moins favorables que les liaisons Si-O-Ga. A partir des calculs DFT réalisés sur les modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT, il est possible de déterminer l'enthalpie de formation de ces défauts de type Lowenstein [68] pour les gallosilicates :

$$2(Si-O-Ga) \rightarrow (Si-O-Si) + (Ga-O-Ga) \qquad \text{(IV-1)}$$

La Figure IV-27 représente la variation de l'énergie totale des différents modèles 2x2x1 en fonction du nombre de défaut de Lowenstein dans la structure, en considérant l'énergie du modèle 2x2x1 ordonné (n(Si-O-Si) = n(Ga-O-Ga)=0) comme point de référence. A partir d'un modèle de régression linéaire, on peut alors obtenir l'enthalpie de formation d'un défaut de Lowenstein, qui correspond au remplacement de deux liaisons Si-O-Ga par une liaison Si-O-Si et une liaison Ga-O-Ga et qui est estimé à 34.7kJ/mol pour $SrGa_2Si_2O_8$. Pour comparaison, on rappellera que l'enthalpie de formation d'un défaut de Lowenstein de type Al-O-Al a été rapportée à 39 ± 12kJ/mol dans l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ par Philips et al. [69] et à 49.6kJ/mol dans la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ par Florian et al. [44]. Dans notre cas, on trouve donc une enthalpie de formation du même ordre de grandeur que celle de la phase aluminosilicate analogue $CaAl_2Si_2O_8$.

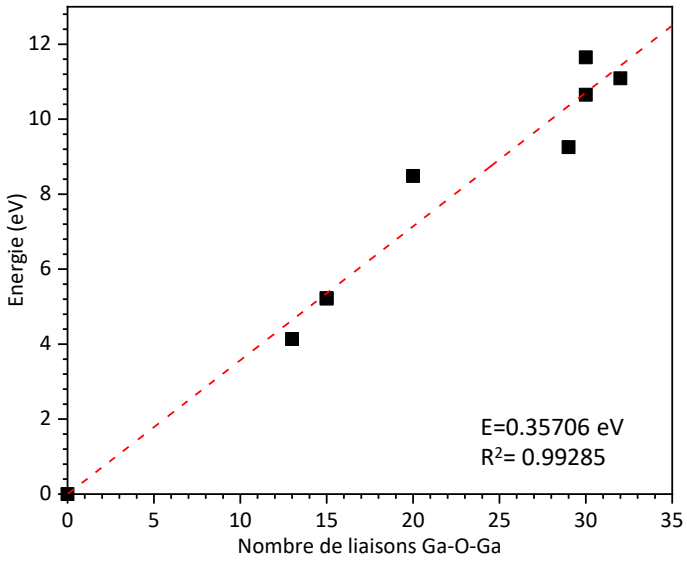


Figure IV-27. Energies totales des différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT (après optimisation des positions atomiques) obtenues par DFT en fonction du nombre de liaison Ga-O-Ga dans la structure. L'énergie totale du modèle 2x2x1 complètement ordonné est prise comme point de référence. Le modèle de régression linéaire est indiquée par la droite en pointillés. Le coefficient de corrélation et l'énergie de formation d'un défaut de Lowenstein obtenue (eV) sont indiquées.

IV.4.3. Echelle intermédiaire – sonder à travers l'espace (couplage dipolaires) : proximités ^{29}Si-^{29}Si

Pour aller plus loin dans la description du désordre chimique dans le verre et de la distribution Si/Ga dans la phase LT, nous avons voulu sonder les proximités spatiales entre différents types d'unités Q^n_{mGa} par RMN de ^{29}Si. Précédemment, nous avons employé des techniques d'édition spectrale en MAS pour sonder le nombre de liaison Si-O-Si, en utilisant les couplages ^2J(Si-O-Si) et des filtres à cohérence multi-quanta. Dans cette partie, nous allons utiliser les interactions dipolaires homonucléaires Si-Si à travers l'espace de manière à sonder les proximités entre tous les types de Q^4_{mGa} dans des spectres de corrélation bidimensionnels. Les distances interatomiques les plus courtes entre Q^4_{mGa} avec une liaison Si-O-Si sont typiquement de 3.1 (160 Hz) et celles entre unités Q^4_{4Ga} sans liaison Si-O-Si sont de 4.1 (70 Hz). L'effet des couplages ^2J(Si-O-Si) qui sont beaucoup plus faibles (1 à 10 Hz) sera négligé. Pour réintroduire les interactions dipolaires Si-Si en rotation à l'angle magique, nous avons choisi la séquence de recouplage S3 [70] avec un champ radiofréquence de faible amplitude vérifiant la condition de résonance rotatoire $\nu_1 = 0.5\nu_{rot}$. Nous avons enregistré des spectres de corrélation double-quanta avec des durées de recouplage de 2.3 et 9.1 ms, pour sonder les interactions à courtes et à plus longues portées. Les spectres de corrélation obtenus ont été symétrisés et sont représentés sous la forme d'un spectre de corrélation 2D simple quantum pour faciliter la lecture et l'interprétation [71]. Les spectres de corrélation ^{29}Si à travers l'espace du verre et de la phase métastable LT, enregistrés à 7.0 T et avec différentes durées de recouplage, sont présentés sur la (Figure IV-28).

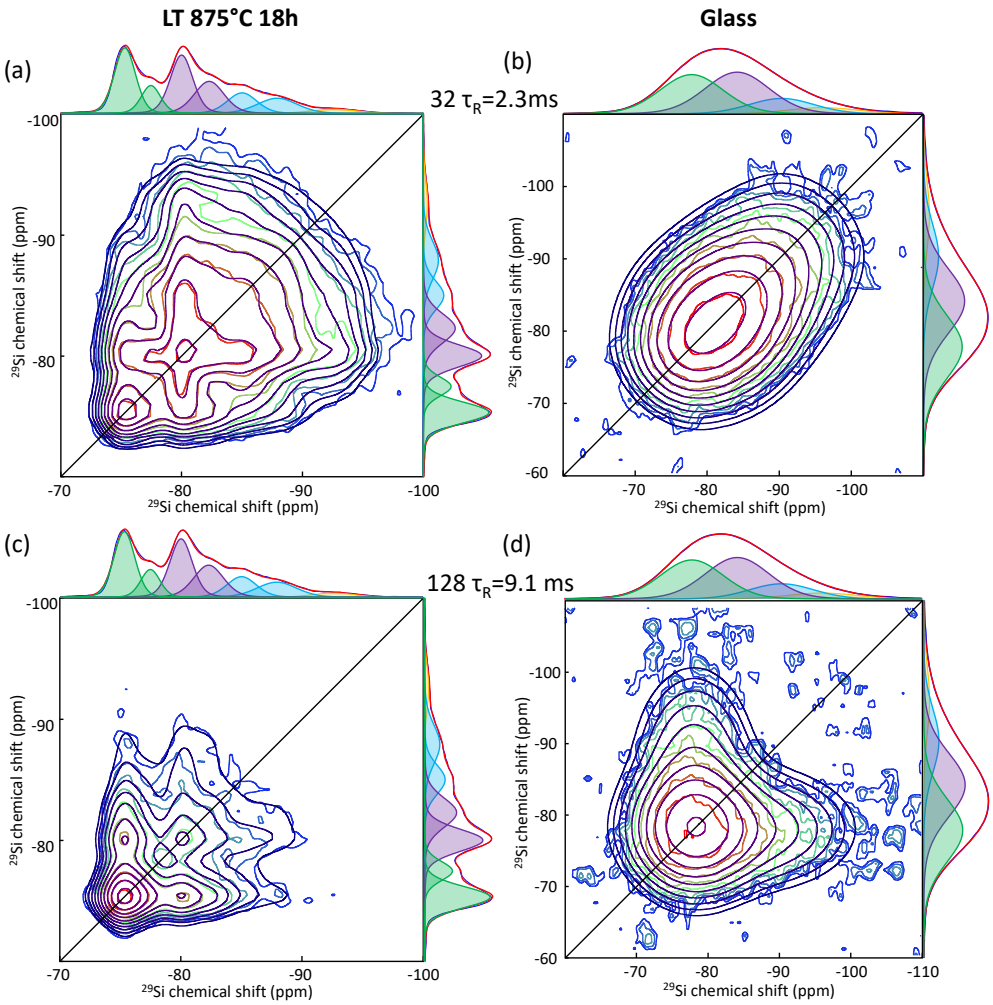


Figure IV-28. Spectres MAS 2D de corrélation ^{29}Si-^{29}Si, obtenus à 7.0 T avec séquence d'impulsion S3 et une fréquence de rotation de 14 kHz, pour la phase LT (a, c) et le verre (b, d). Les durées de recouplage utilisées sont de 2.286 ms (32 périodes de rotation) pour (a,b) et 9.143 ms (128 périodes de rotation) pour (c,d). Les simulations des spectres 2D sont représentées par les niveaux de contours en violet. Les spectres ^{29}Si quantitatifs sont reportés le long des spectres 2D.

Le spectre 2D de corrélation ^{29}Si de la phase LT obtenu pour une durée de recouplage de 2.3 ms met en évidence un ensemble de pics de corrélation entre unités Q^n_{mGa} (Figure IV-28.a). Le long de la diagonale, on observe notamment des raies d'auto-correlation Q^4_{4Ga}-Q^4_{4Ga}, Q^4_{3Ga}-Q^4_{3Ga} et Q^4_{2Ga}-Q^4_{2Ga} entre sites équivalents. On observe aussi des paires de pics de corrélation hors-diagonaux associés aux proximités entre sites inéquivalents mais de même type Q^n_{mGa}. On distingue également des pics de corrélation hors-diagonaux intenses Q^4_{4Ga}-Q^4_{3Ga} et Q^4_{3Ga}-Q^4_{2Ga}, alors que les pics de corrélation Q^4_{4Ga}-Q^4_{2Ga} et Q^4_{3Ga}-Q^4_{1Ga} sont de plus faibles intensités. Sur le spectre 2D obtenu avec une durée de recouplage plus longue de 9.1 ms permettant de sonder des proximités plus lointaines (Figure IV-28.c), on observe une forte augmentation de l'intensité relative du pics d'auto-corrélation Q^4_{4Ga} au dépend des pics de corrélation croisée Q^4_{4Ga}-Q^4_{mGa} avec m=3,2,1. Ceci suggère la présence de régions majoritairement constituées de Q^4_{4Ga} et Q^4_{3Ga} par rapport à d'autres plus riches en Q^4_{3Ga}, Q^4_{2Ga} et Q^4_{1Ga}.

Le spectre de corrélation du verre obtenu pour un temps de recouplage de 2.3 ms montre également la présence de pics d'autocorrélation intenses entre unités Q^n_{mGa} du même type (Figure IV-28.b) comme dans la phase LT. En effet, ce spectre 2D présente une forme étirée le long de la diagonale. Le spectre de corrélation obtenu pour un temps de recouplage plus long de 9.1 ms montre une forme très différente s'écartant de la diagonale (Figure IV-28.d). On observe cette fois des pics de corrélation croisée Q^4_{4Ga}-Q^4_{3Ga} et Q^4_{3Ga}-Q^4_{2Ga} et des raies d'autocorrélation intenses Q^4_{4Ga}- Q^4_{4Ga} et Q^4_{3Ga}- Q^4_{3Ga}. Les spectres de corrélation 2D du verre présentent donc des similitudes avec ceux de la phase LT qui semblent suggérer une distribution non aléatoire des différents types de Q^4_{mGa} dans la structure. Les intensités relatives des pics de corrélation entre Q^4_{mGa} extraites des simulations des cartes 2D avec les paramètres (δ_{iso}, fwhm) obtenus à partir des spectres MAS ^{29}Si quantitatifs et filtrés 2Q et 3Q sont donnés dans Annexe 7et Annexe 8. Ces résultats confirment nos observations précédentes et tendent à montrer de fortes similitudes entre le désordre chimique du verre et celui de la céramique polycristalline métastable.

IV.4.4. Etude par RMN de ^{87}Sr

Pour finir, nous avons complété ce travail par l'étude de l'environnement local du strontium par RMN de ^{87}Sr dans le verre et les céramiques polycristallines $SrGa_2Si_2O_8$. Le seul isotope du strontium actif en RMN est ^{87}Sr. Cet isotope possède un spin nucléaire I=9/2 mais il souffre à la fois d'une faible abondance naturelle (7%), d'un faible rapport gyromagnétique (fréquence de Larmor de 32.509 MHz à 17.6 T) et d'un moment quadripolaire très élevé (33.5 fm² par rapport à -32 fm² pour ^{93}Nb ou 10.7 fm² pour ^{71}Ga) [72] . De ce fait, il possède une faible sensibilité RMN rendant son observation très délicate. Le nombre d'études par RMN de ^{87}Sr dans la littérature est donc très limité et elles concernent des environnements de Sr de haute symétrie pour lesquels les élargissements quadripolaires sont faibles ou nuls [73], [74]. Plus récemment, le développement des très hauts champs magnétiques et de méthodes permettant d'augmenter la sensibilité à conduit à un regain d'intérêt pour la RMN de ^{87}Sr [73]–[79]. Ces travaux récents ont notamment montré que les paramètres quadripolaires (C_Q et η_Q) sont sensibles à l'environnement local du strontium et qu'ils peuvent permettre d'accéder à des informations structurales locales dans des matériaux complexes.

Afin d'augmenter la sensibilité et de réduire les élargissements quadripolaires de second ordre, les expériences RMN de ^{87}Sr ont été réalisées à un très haut champ magnétique de 17.6 T (fréquence de Larmor de 32.5 MHz). Les constantes de couplage quadripolaire de Sr obtenues à partir des calculs DFT pour la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT et pour les modèles de super-maille 2x2x1 LT sont très fortes (>30 MHz). Dans ce cas, les vitesses de rotation accessible en MAS n'apportent pas de gain de résolution et il est souvent préférable d'enregistrer des spectres en condition

statique sans rotation de l'échantillon. Pour augmenter le rapport signal sur bruit des spectres, nous avons utilisé une méthode d'amplification du signal de la transition centrale ^{87}Sr par saturation des transitions satellites (DFS) [80], une acquisition sous forme d'échos CPMG [79], [81], [82] et des impulsions adiabatiques WURST [83], [84] pour exciter l'ensemble de la gamme spectrale (CPMG-WURST) [85], [86] . Les spectres sont obtenus après la transformée de Fourier du train d'échos et sont ainsi constitués de pics fins qui décrivent l'enveloppe du spectre conventionnel. L'espacement entre les pics fins et la largeur des pics sont inversement proportionnels au temps entre les échos et à la durée total du train d'écho. Les spectres sont représentés en magnitude et le déplacement chimique ^{87}Sr est référencé par rapport au signal d'une solution aqueuse de $SrCl_2$ 0.5 M (0 ppm) [87].

Les spectres RMN ^{87}Sr obtenus pour le verre, la phase LT et HT sont présentés à la Figure IV-29. Pour la phase ordonnée $SrGa_2Si_2O_8$ HT qui contient un unique site cristallographique Sr, le spectre de la transition centrale ^{87}Sr s'étend sur environ 400 kHz, avec une forme de raie typique d'élargissements quadripolaires de second ordre. La simulation du spectre nous permet de déterminer un déplacement chimique isotrope ^{87}Sr d'environ 60 ppm et des paramètres quadripolaire C_Q =29.8 MHz et η_Q=0.95. Ces valeurs sont en très bon accord avec les paramètres quadripolaires calculés par DFT (Table IV-11), ce qui valide à nouveau le modèle structural de la phase HT. Dans le cas de la phase métastable LT, le spectre montre des singularités moins marquées que pour la phase HT, en accord avec une distribution d'environnement du strontium associée à l'occupation mixte Si/Ga des sites tétraédriques de la structure paracelsienne. La simulation du spectre avec une contribution unique permet d'obtenir les paramètres pour la phase LT donnés dans la Table IV-11. Cependant, les calculs DFT GIPAW réalisés pour les différents modèles de super-maille 2x2x1 de la phase LT prédisent une très large distribution de couplage quadripolaire pour ^{87}Sr, avec C_Q variant de 18 jusqu'à 80 MHz avec une valeur moyenne de 47 MHz. Ces très forts couplages quadripolaires (C_Q >35-40 MHz) conduisent à des élargissements trop forts pour être excités et observés dans les conditions expérimentales utilisées et les spectres obtenus ne permettent donc pas de caractériser l'ensemble des sites du Sr dans la phase LT.

Table IV-11. Paramètres RMN obtenus pour le ^{87}Sr pour la phase ordonnée $SrGa_2Si_2O_8$ HT 1200°C 1h par rapport aux paramètres expérimentaux de la phase HT et LT simulés par le modèle Int2QUAD.

Phase		δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
$SrGa_2Si_2O_8$ HT	Exp.	60	29.8	0.95
	GIPAW		32.5	0.95
$SrGa_2Si_2O_8$ LT	Exp.	100	31	0.90
	GIPAW		47.0	0.60
			(17.7 à 85.1)	(0.13 à 1.0)

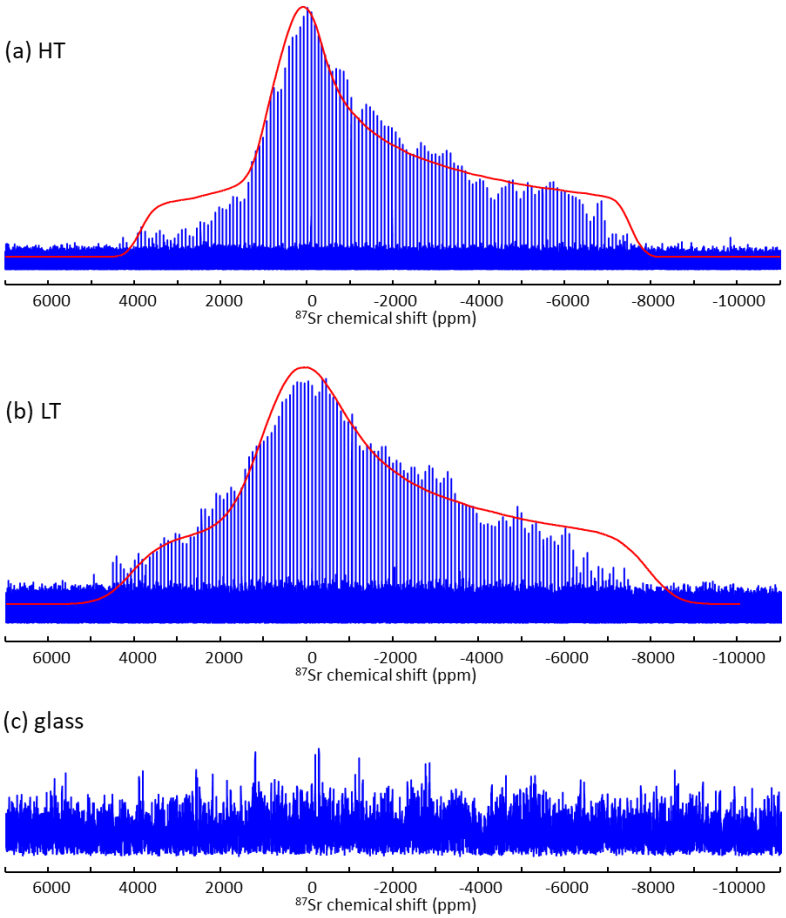


Figure IV-29. Spectres RMN ^{87}Sr CPMG WURST statique enregistrés à 17.6 T de (a) $SrGa_2Si_2O_8$ HT 1200°C 1h, (b) $SrGa_2Si_2O_8$ LT 875°C 18h et (c) du verre parent.

Pour le verre $SrGa_2Si_2O_8$ (Figure IV-29.c), le spectre CPMG WURST ^{87}Sr, obtenu avec les mêmes conditions d'acquisition que les spectres des deux céramiques HT et LT, présente un rapport signal sur bruit beaucoup plus faible. Dans le cas du verre, on peut s'attendre à des couplages quadripolaires ^{87}Sr aussi forts que pour la phase LT, avec une distribution de C_Q plus importante comme observé dans le cas de ^{71}Ga. Une partie des environnements Sr associés aux forts couplages (C_Q >35-40 MHz) ne sera donc pas observée sur le spectre ^{87}Sr, comme pour la phase LT. Néanmoins, cela n'explique pas complètement la perte de signal observée dans le cas du verre par rapport à la phase LT.

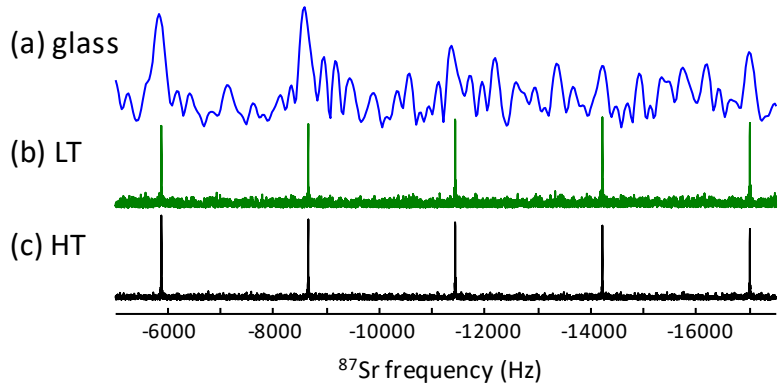


Figure IV-30. Zoom sur les spectres RMN ^{87}Sr CPMG WURST statique enregistrés à 17.6 T du (a) verre en bleu, (b) de la phase LT en vert et (c) de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT en noir.

En comparant ces spectres CPMG WURST (Figure IV-30), on peut voir que les pics sur le spectre du verre sont beaucoup plus larges (250 Hz) que pour les phases cristallines (~5 Hz), ce qui traduit une atténuation beaucoup plus rapide du train d'écho dans le cas du verre. Cette atténuation plus forte du train d'écho pour le verre, de plus d'un ordre de grandeur, traduit une relaxation plus rapide de l'aimantation. Pour ^{87}Sr, la relaxation du signal est liée aux fluctuations de l'interaction quadripolaire qui est dominante. Cette très nette différence entre le verre et les polymorphes LT et HT marque donc une différence de la dynamique locale des cations Sr dans les structures cristallines et le verre de même composition. Les mouvements locaux résiduels présent dans la phase vitreuse (liquide figé hors équilibre thermodynamique), ne sont pas présent dans les phases cristallines au sein desquelles une mise en ordre positionnel des cations à grande distance est établie. Cette observation pourrait traduire une caractéristique fondamentale de l'état vitreux.

IV.4.5. Exploration des compositions $Sr_{1+x/2}Ga_{2+x}Si_{2-x}O_8$

Nous nous sommes jusqu'à présent concentrés sur le composé défini $SrGa_2Si_2O_8$, par analogie avec la céramique transparente $SrAl_2Si_2O_8$ décrite par Al Saghir *et al.* [34]. Dans cette étude, il est démontré qu'il est également possible d'obtenir des céramiques transparentes de compositions $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 \leq x \leq 0.4$) présentant un optimum de transparence pour la composition x = 0.2 [21] [34]. Ceci nous a conduit à explorer la possibilité de synthétiser des céramiques de composition $Sr_{1+x/2}Ga_{2+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Nous avons donc élaboré des verres de composition $Sr_{1+x/2}Ga_{2+x}Si_{2-x}O_8$ (x = 0.2 et 0.4) selon le même protocole. Comme pour la cristallisation congruente de la phase $SrGa_2Si_2O_8$ LT, les verres ont été recuits basse température à 860 °C pendant 36h. Les diffractogrammes de poudre des échantillons obtenus pour les compositions x=0.2 et 0.4 sont présentés à la Figure IV-31 en comparaison avec celui $SrGa_2Si_2O_8$ LT. Ces diffractogrammes montrent un ensemble de réflexions qui ne peuvent être indexées qu'en prenant en compte la présence de trois phases cristallines : la

phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT (monoclinique, P21/a, a=9.0009Å, b=9.484Å, c=8.3937Å, α=γ=90°, β=90. 682°, PDF 00-070-1851), la phase $SrGa_2Si_2O_8$ I2/c (monoclinique, I2/c, a ≈ 8,527Å, b ≈ 13,147Å, c ≈ 14,396Å, β ≈ 115. 672°, PDF 01-070-0098) et la phase $SrGa_2SiO_7$ de type gehlénite (quadratique, P-421m, a = b ≈ 7,94Å, c ≈ 5,32Å, PDF 00-038-0186).

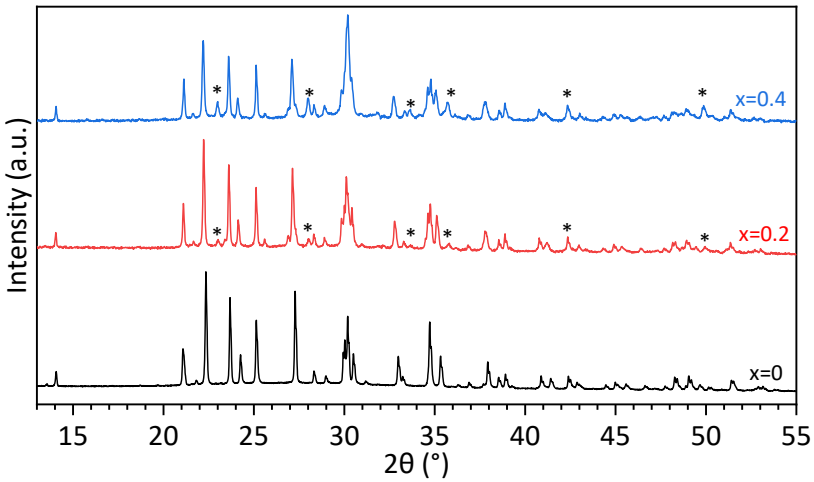


Figure IV-31. Diffractogrammes sur poudre (PXRD) obtenus pour les échantillons de composition x=0 recuit à 875°C pendant 18h ($SrGa_2Si_2O_8$ LT), x=0.2 recuit à 860°C pendant 36h, x=0.4 recuit à 860°C pendant 36h. Les diffractogrammes s'indexent avec la phase $SrGa_2Si_2O_8$ HT et I2/c (PDF 00-070-1851 et PDF 01-070-0098) et la gehlénite (PDF 00-038-0186) dont les pics sont marqués par des astérisques.

Ces résultats indiquent qu'il n'existe pas de solution solide sur le domaine de composition $Sr_{1+x/2}Ga_{2+x}Si_{2-x}O_8$ contrairement au système aluminosilicate de strontium analogue. Ceci pourrait s'expliquer par les différences structurales entre les phases métastables $SrGa_2Si_2O_8$ LT et $SrAl_2Si_2O_8$ LT. En effet comme nous l'avons vu précédemment, la phase $SrGa_2Si_2O_8$ LT adopte une structure de type paracelsienne alors que la phase $SrAl_2Si_2O_8$ LT adopte une structure hexagonale avec une topologie de réseau très différente et basée sur une structuration en forme de couche constituées d'anneaux à 6 tétraèdres interconnectés [21] [34]. La présence de plusieurs phases cristallines et avec des compositions chimiques différentes (donc des indices optiques différents) conduit à une perte des propriétés de transparences des céramiques polycristallines obtenues. Contrairement au cas de $Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O_8$, il n'est pas possible de moduler la composition chimique (sur la ligne de compensation de charge du diagramme de phase) pour optimiser la transparence macroscopique.

IV.5. Dopage aux terres rares de la céramique transparente $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$

La phase HT entièrement ordonnée est bien connue dans la littérature pour présenter des propriétés de luminescence sous la lumière UV intéressantes lorsqu'elle est dopée avec des ions de terres rares tels que Dy^{3+}, Tm^{3+} [33], Eu^{3+} [32]. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés de luminescence de la phase LT, ce qui nécessite la synthèse des verres parents dopés, avec des ions de terre rare (TR) pour ensuite obtenir les phases LT et HT par cristallisation congruente du verre. On pourra également comparer les propriétés de luminescence du verre et des polymorphes LT et HT, en lien avec la présence ou non d'un désordre chimique dans ce type de matériaux. Le travail de synthèse, d'optimisation des temps et températures de recuit, et de dopage au TR des phases $SrGa_2Si_2O_8$ a été réalisé avec l'aide de Louna Morel, étudiante en 4ème année à Polytech Orléans, lors de son stage au laboratoire.

IV.5.1. Synthèse des verres $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$

Les verres dopés aux ions de terre-rare (TR) ont été élaborés en utilisant le même processus d'élaboration décrit dans ce chapitre à la partie IV.2.1. En s'appuyant sur les travaux décrits dans la littérature, nous avons étudié des taux de dopage variables de 1% jusqu'à 20%. Les cations TR avec des états d'oxydation 3+ sont introduits en substitution de Ga^{3+} dans la composition ($SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$). Nous avons ainsi synthétisé des échantillons avec 1, 5, 10, 20 % molaire de Dy^{3+} ou Tm^{3+} et 1, 2, 5 % molaire de Eu^{3+}. Les précurseurs oxydes de terre rare pour la synthèse sont Dy_2O_3 (Alfa Aeasa, 99.99%), Tm_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%) et Eu_2O_3 (Strem Chemical, 99.99%), dont les poudres ont été préalablement séchées à 1000°C pendant 12h avant la pesée.

IV.5.2. Luminescence des verres $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$

Les photographies des verres obtenus avec différents taux de TR sont présentées à la Figure IV-32, lors d'une exposition à la lumière visible et sous une lampe UV réglée à une longueur d'onde de 365 nm.

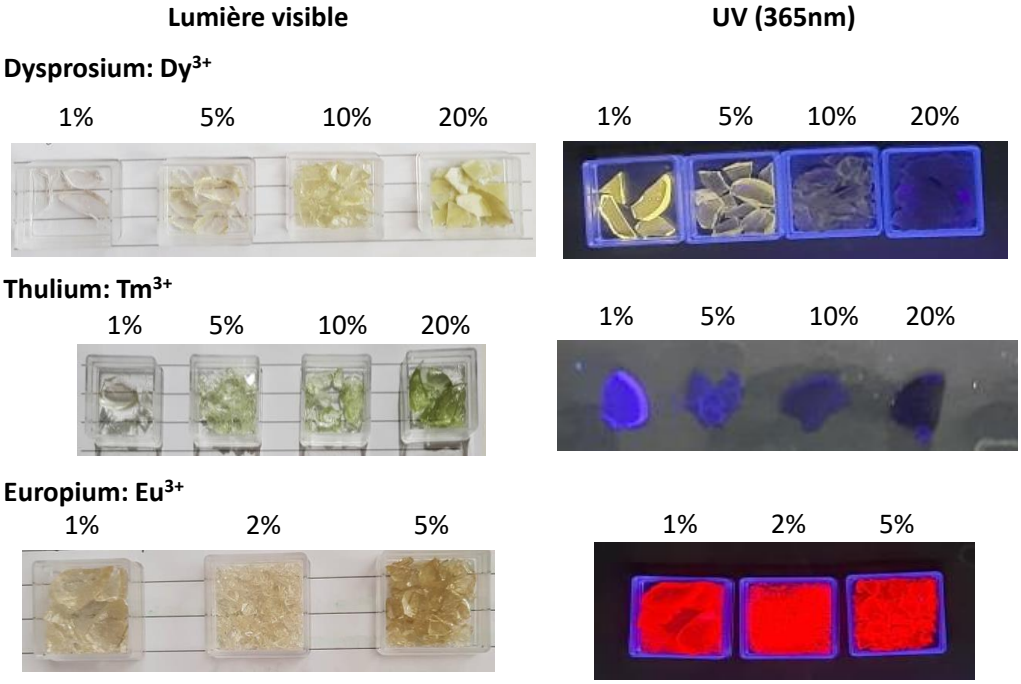


Figure IV-32. Photographies des échantillons de verres de composition $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$ observés à la lumières visible et sous lampe UV de longueur d'onde 365nm.

IV.5.2.1. Verres au dysprosium : Dy^{3+}

Des verres de composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$ - 1%, 5%, 10% et 20% Dy^{3+} ont été élaborés en suivant les travaux de Kadukar *et al*. [33]. Les verres obtenus avec des teneurs en Dy^{3+} de 1% à 10% sont transparents et d'aspect jaunâtre à la lumière visible. Le caractère amorphe des échantillons de la série a été confirmé par diffraction des rayons X (Figure IV-33), sauf pour l'échantillon contenant 20% de Dy^{3+} qui cristallise en partie lors de la trempe. La phase cristalline identifiée est la phase $Sr_2Dy_3(SiO_4)_{0.5}$ hexagonale (PDF n°04-018-2103, a=b=9.4Å, c=6.9Å, α=β=90°, γ=120°) [88]. La présence d'un dôme amorphe important sur le diffractogramme suggère également la présence d'une phase vitreuse et donc la formation d'une vitrocéramique pour cette composition.

A la lumière visible, tous les échantillons ont tendance à être plus colorés avec une quantité plus élevée de TR. Pour tous les échantillons dopés, le phénomène de luminescence est observée, avec des couleurs allant vers le jaune pour le dopage au Dy^{3+} comme attendu d'après la littérature [33]. On remarque cependant que l'intensité de la luminescence diminue avec l'augmentation du pourcentage de terre-rare dans l'échantillon. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des

phénomènes de recombinaisons électroniques qui annulent l'émission de photons des échantillons.

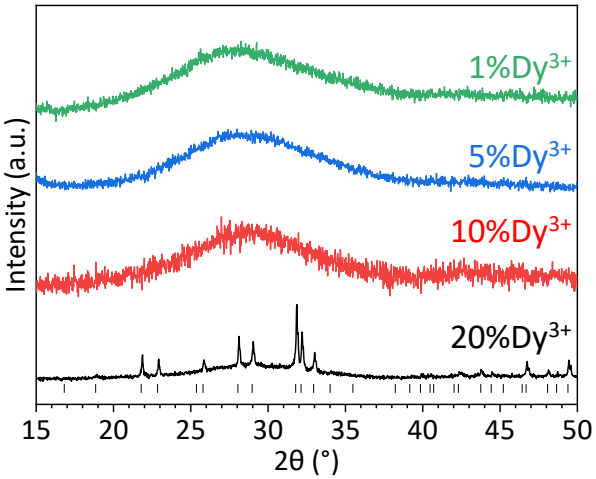


Figure IV-33. Diffractogrammes des RX sur poudre pour les verres de compositions $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%, 5%, 10% et 20% Dy^{3+} (fondus à 1400°C pendant 20min). Pour 20%Dy^{3+} l'indexation de la phase hexagonale $Sr_2Dy_3(SiO_4)O_{0.5}$ (PDF n°04-018-2103) en noir.

IV.5.2.2. Verres au Thulium : Tm^{3+}

Des verres de composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%, 5%, 10% et 20% Tm^{3+} ont aussi été élaborés d'après les travaux de Kadukar *et al*. [33]. L'absence de cristallisation a été confirmée par diffraction des RX sur poudre, y compris pour la composition avec 20% Tm^{3+} (voir Figure IV-34). Le verre dopé à 1% Tm^{3+} apparait transparent à la lumière visible. Pour les autres compositions où %Tm^{3+}>1%, les verres adoptent une coloration plutôt verte tout en conservant de la transparence.

Exposés à une lumière UV de longueur d'onde λ=365nm, ces verres émettent une couleur bleue comme attendu d'après la littérature [33]. Comme pour la série d'échantillons de verres au Dy^{3+}, l'intensité de la luminescence observée diminue avec la concentration de thulium.

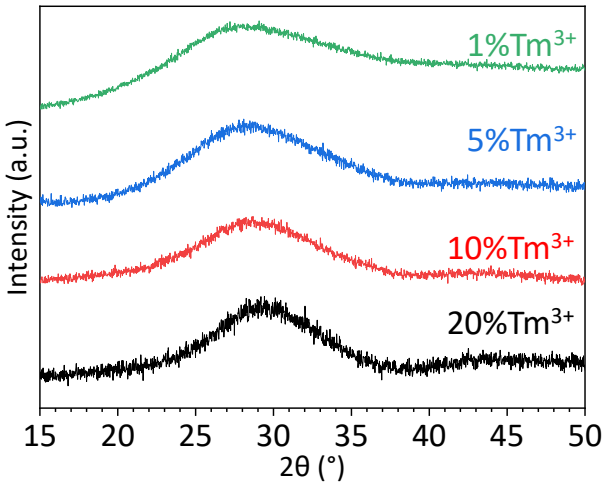


Figure IV-34. Diffractogrammes des RX sur poudre des verres des compositions $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%, 5%, 10% et 20 %Tm^{3+} (fusion à 1500°C pendant 20 min).

IV.5.2.3. Verres dopés à l'europium : Eu^{3+}

Les verres de composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%, 2% et 5% Eu^{3+} ont été élaborés en suivant les travaux précédents de Xu *et al.* [32]. Le caractère complètement amorphe des échantillons a été confirmé encore une fois par diffraction des RX sur poudre (Figure IV-35). Les échantillons apparaissent de couleur orange sous exposition à la lumière visible et de couleur rouge/orangé sous exposition UV (λ=365nm). Pour cette série d'échantillon nous n'observons pas de diminution significative de l'intensité de la luminescence sous lampe UV avec l'augmentation du taux de TR^{3+}.

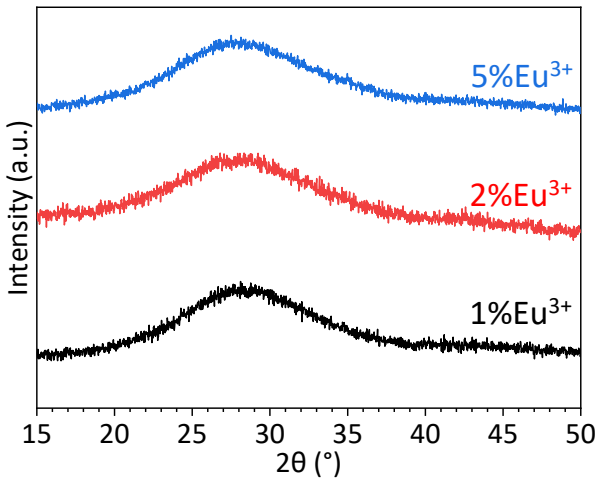


Figure IV-35. Diffractogramme des RX sur poudre pour les verres de composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%, 2%,et 5% Eu^{3+} (fondus à 1500°C, pendant 20 min).

IV.5.2.4. Verres co-dopés TR^{3+}

Dans le but d'élaborer des céramiques transparentes avec des couleurs de luminescence ajustées, nous avons également synthétisé des verres co-dopés avec les trois cations TR (Dy^{3+}, Tm^{3+} et Eu^{3+}). Les verres obtenus sont tous transparents et apparaissent très légèrement colorés à la lumière visible. Les photographies des échantillons exposés à un rayonnement UV (λ=365nm) sont montrées en Figure IV-36. On observe que :

- 1%Dy^{3+}-1%Tm^{3+} émet une couleur blanche
- 1%Tm^{3+}-1%Eu^{3+} émet une couleur rose
- 1%Dy^{3+}-1%Eu^{3+} émet une couleur orange
- 1%Dy^{3+}-1%Tm^{3+}-1%Eu^{3+} émet un mélange des trois couleurs, qui tend entre l'orange et le rose

L'europium semble affecter plus fortement la luminescence sous excitation UV que le dysprosium et le thulium.

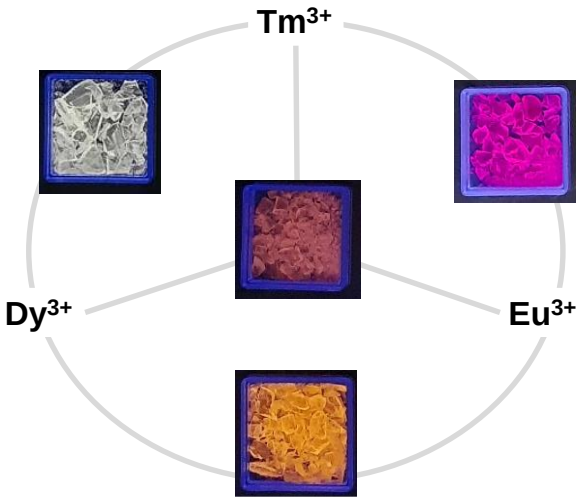


Figure IV-36. Photographies des échantillons de verre co-dopés pour les teneurs en TR suivantes : 1% Dy^{3+}-Tm^{3+}, Dy^{3+}-Eu^{3+}, Tm^{3+}-Eu^{3+} et Dy^{3+}-Eu^{3+}-Tm^{3+} observés lors d'une exposition à un rayonnement UV (λ=365 nm).

Dans la suite, nous avons utilisé ces verres $SrGa_{2-x}TR_xSi_2O_8$: pour élaborer par cristallisation congruente des céramiques polycristallines LT et HT dopées TR^{3+}. Nous avons alors entrepris un travail d'optimisation des cycles thermiques afin de déterminer les conditions de cristallisation des deux phases HT et LT pour les verres dopés avec 1% de TR^{3+}.

IV.5.3. Températures caractéristiques

L'ajout de terre-rare en substitution du Ga dans la structure du verre parent peut avoir un impact sur les températures caractéristiques de cristallisation, de fusion et de transition vitreuse. Nous avons donc réalisé des analyses thermiques par DSC (Figure IV-37) pour les différents verres dopés avec 1% de TR^{3+}. Les températures caractéristiques mesurées pour ces verres sont résumées dans la Table IV-12.

Pour rappel, la courbe DSC du verre $SrGa_2SiO_2O_8$ montre un pic associé à la transition vitreuse autour de T_g=790°C, un pic de cristallisation entre 923 et 976°C (I2/c surfacique et HT volumique) et un pic de fusion à 1394°C. Pour les échantillons dopés de composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%Dy^{3+}, 1%Tm^{3+} et 1%Eu^{3+}, les températures caractéristiques mesurées lors de la montée en température sont très proches de celles de la composition non dopée. On obtient pour les verres dopés à 1% de TR, une température de transition vitreuse autour de 790°C, une température de cristallisation dans la gamme de 910 à 914°C et une température de fusion de 1380°C. On ne s'attend donc pas à de fortes modifications des températures de recuit pour obtenir les phases cristallines LT et HT à partir des verres $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%TR^{3+}.

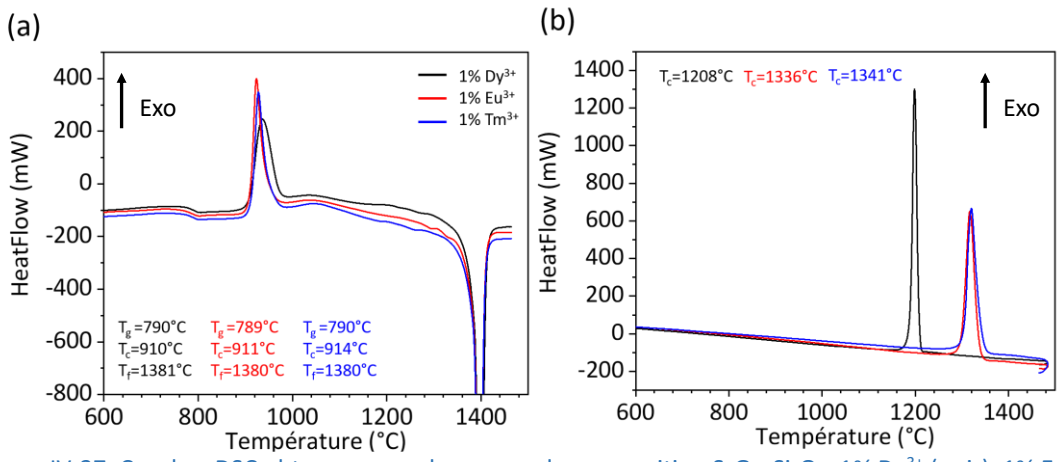


Figure IV-37. Courbes DSC obtenues pour les verres de composition $SrGa_2Si_2O_8$: 1% Dy^{3+} (noir), 1% Eu^{3+} (rouge) et 1% Tm^{3+} (bleu) lors du chauffage (a) et du refroidissement (b). Les échantillons sont sous forme de poudre, la masse utilisée pour chaque mesure est de 400 mg.

Table IV-12. Températures caractéristiques relevées sur les DSC des verres $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%TR. Les températures sont relevées au point onset.

Echantillons	Heating			Cooling
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)
1% Dy^{3+}	790	910	1381	1208
1% Tm^{3+}	790	814	1380	1341
1% Eu^{3+}	789	911	1380	1336

IV.5.4. Céramiques transparentes $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:TR^{3+} LT

L'élaboration d'un échantillon massif de céramique $SrGa_2Si_2O_8$ LT transparente nécessite une optimisation délicate du traitement thermique afin de minimiser la présence de verre résiduel dans l'échantillon tout en évitant la formation de la phase stable HT. Ce traitement thermique doit être optimisé en fonction de différents paramètres comme la température réelle de l'échantillon dans le four ou la taille de la pièce. Pour élaborer des céramiques $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:TR^{3+} transparentes, nous avons utilisé des échantillons de verres en forme de demi-disque de diamètre 5 mm. Les échantillons ont été polis pour maintenir une épaisseur constante (2mm) et ils ont tous été recuits en utilisant une plaque réfractaire d'alumine poreuse comme support. Dans ce cas, nous avons trouvé que le traitement thermique optimal pour obtenir un échantillon de céramique $SrGa_2Si_2O_8$ transparent est de 875°C pendant 16h.

Comme rappelé plus haut, nous nous sommes concentrés sur la synthèse d'échantillons dopés à 1% Dy^{3+}, 1% Tm^{3+} et 1% Eu^{3+}. La liste des différents essais de recuit sur nos échantillons dopés est listée en Annexe 10. Les diffractogrammes des RX de poudre des échantillons dopés recuits à différentes températures pour obtenir les céramiques LT et HT sont présentées à la Figure IV-38. Les proportions de phases cristallines LT, HT et de verre résiduel ont été obtenues par un

affinement Rietveld des diffractogrammes enregistrés avec un étalon interne de $CaCO_3$ (mélange 1/3 $CaCO_3$, 2/3 échantillon) sont données à la Figure IV-39.

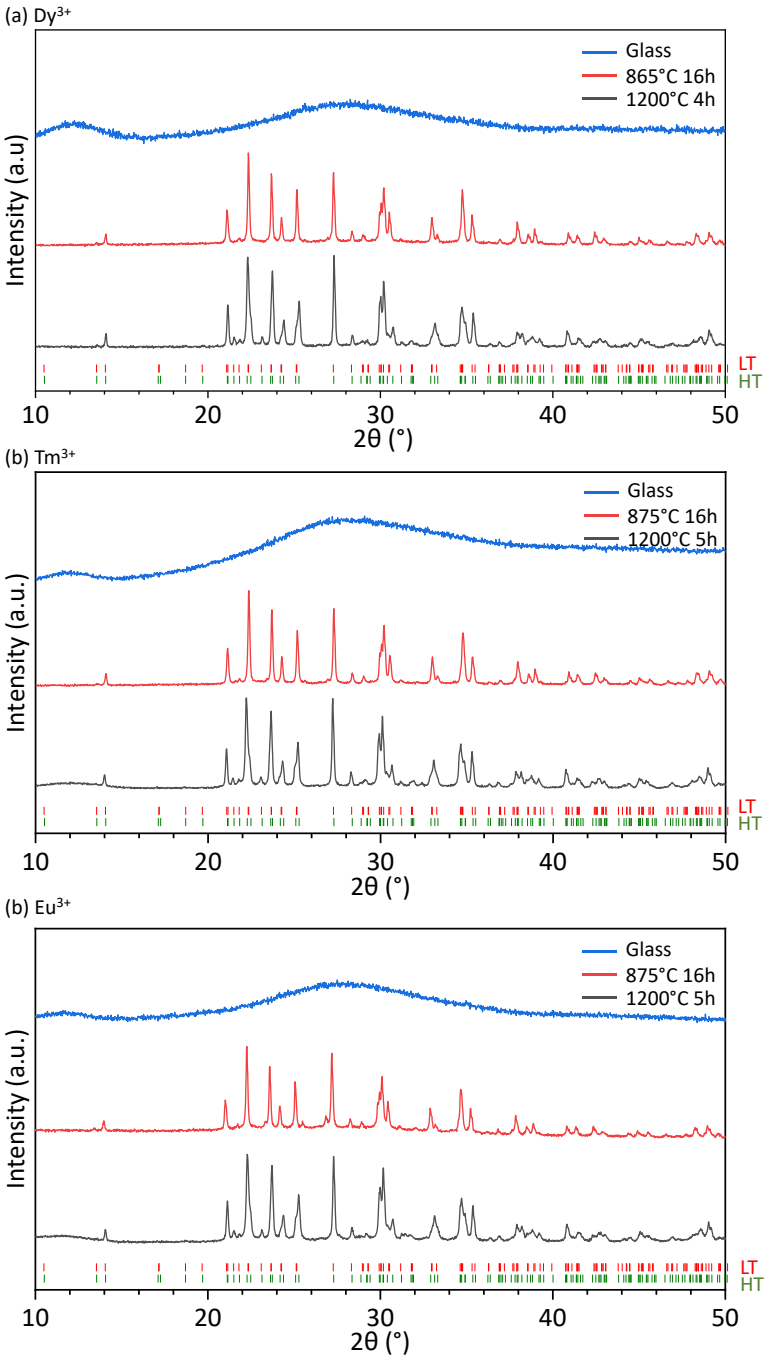


Figure IV-38. Diffractogramme des RX sur poudre des échantillons $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: xTR^{3+} pour le verre en bleu, la phase LT en rouge et HT en noir avec (a) 1%Dy^{3+}, (b) 1% Tm^{3+}, (c) 1% Eu^{3+}.

Pour le verre $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%Dy^{3+}, nous avons trouvé que le traitement thermique optimal pour obtenir la céramique métastable LT est de 16h à 865°C. L'échantillon est alors translucide (Figure IV-40). Le pourcentage massique de verre résiduel dans l'échantillon est estimé à 2%, de phase surfacique à 3% et de phase métastable LT à 95%. Pour cet échantillon, la phase HT est obtenue après un recuit à 1200°C pendant 4h (Figure IV-40). Pour la composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%Tm^{3+} un recuit à 875°C pendant 16h permet d'obtenir majoritairement la phase LT. L'échantillon est alors translucide (Figure IV-40). Les proportions massiques de phase LT, de phase surfacique et de verre résiduel sont estimées à 85, 2 et 13%. Un recuit à 1200°C pendant 5h permet d'obtenir la phase ordonné HT et l'échantillon devient alors opaque (Figure IV-40). Pour la composition $SrGa_{2-x}Si_2O_8$: 1%Eu^{3+} un recuit optimal à 875°C pendant 16h permet d'obtenir la phase LT (Figure IV-40) et à 1200°C pendant 5h pour la phase HT (Figure IV-40). Les proportions de phase LT, de phase surfacique et de verre résiduel sont estimés à 60,4 et 36%. Pour ce traitement thermique, on conserve donc une part assez importante de verre résiduel dans les échantillons dopés 1%Tm^{3+} et 1%Eu^{3+}. Cependant, des traitements thermiques plus longs ou à plus haute température conduisent directement à la formation de la phase ordonnée HT et donc à la perte de la transparence. Il semble donc plus délicat d'élaborer des céramiques polycristallines sans phase vitreuse résiduelle pour ces compositions.

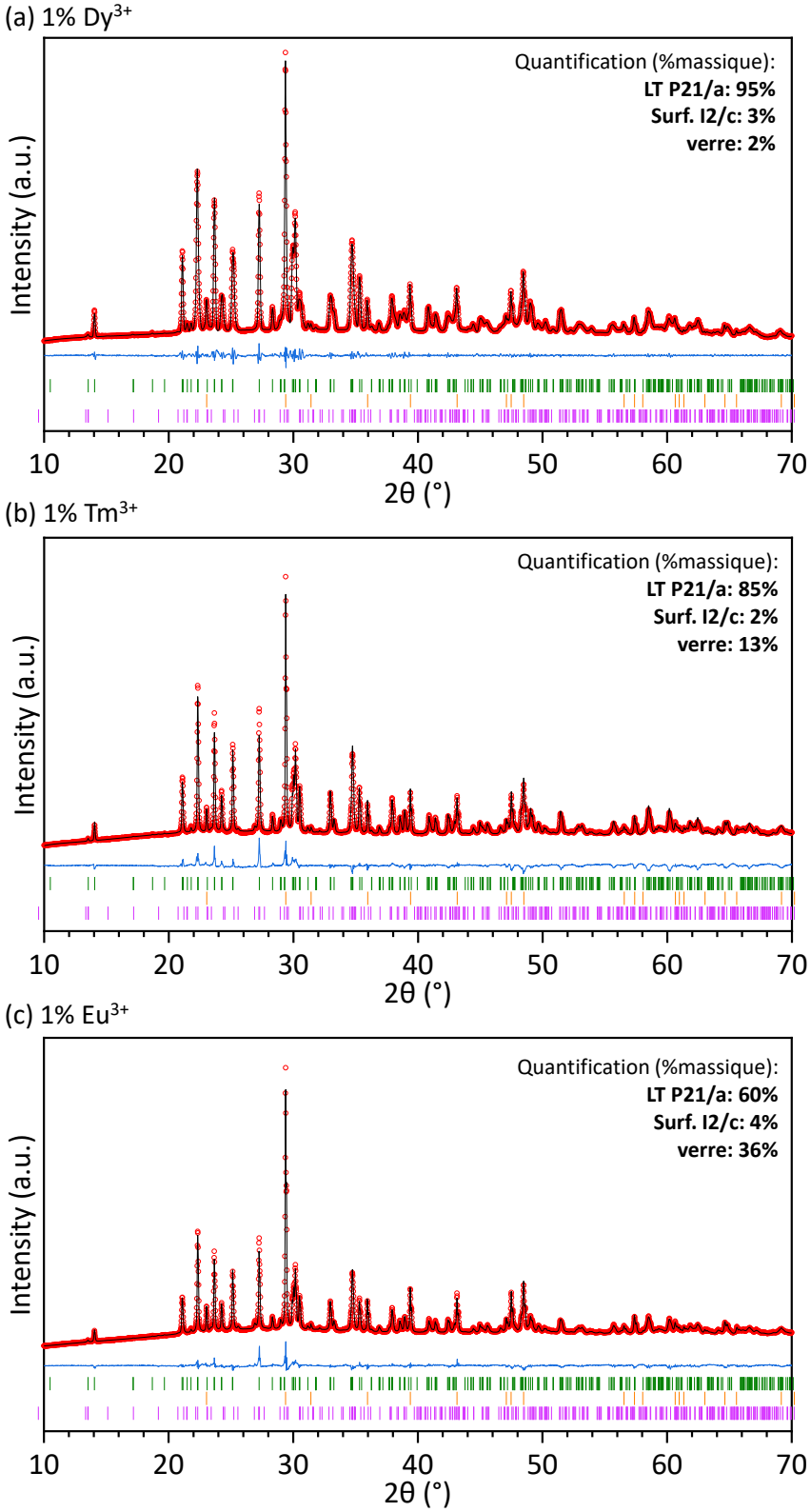


Figure IV-39. Estimation des proportions de de verre résiduel, phase surfacique et phase LT par affinement Rietveld sur les diffractogrammes des RX des échantillons $SrGa_{2-x}Si_2O_8$ dopés avec (a) 1%Dy^{3+}, (b) 1% Tm^{3+}, (c) 1% Eu^{3+}. L'étalon interne utilisé est $CaCO_3$. La phase HT est indexée en vert, la phase $CaCO_3$ est indexée en orange et la phase LT est indexée en violet.

IV.5.5. Luminescence des céramiques $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:xTR^{3+} et des verres parents

Les photographies des échantillons de verre et de céramiques LT et HT $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:xTR^{3+}, exposés à des rayonnements UV de longueurs d'onde 365nm, 312nm et 254nm sont présentés à la Figure IV-40.

Pour un dopage à 1%Dy^{3+}, les échantillons ont un comportement relativement similaire sous excitation UV à 312 et 365nm. Le verre et la phase métastable LT adoptent une couleur jaune et bleu respectivement, tandis que la phase HT ne présente pas de luminescence dans la gamme visible. Sous excitation UV à 254nm, on observe uniquement une luminescence pour la phase ordonnée HT qui émet alors une couleur rouge. On voit ici que la céramique métastable LT et le verre adoptent un comportement assez similaire qui diffère considérablement de celui de la phase HT entièrement ordonné.

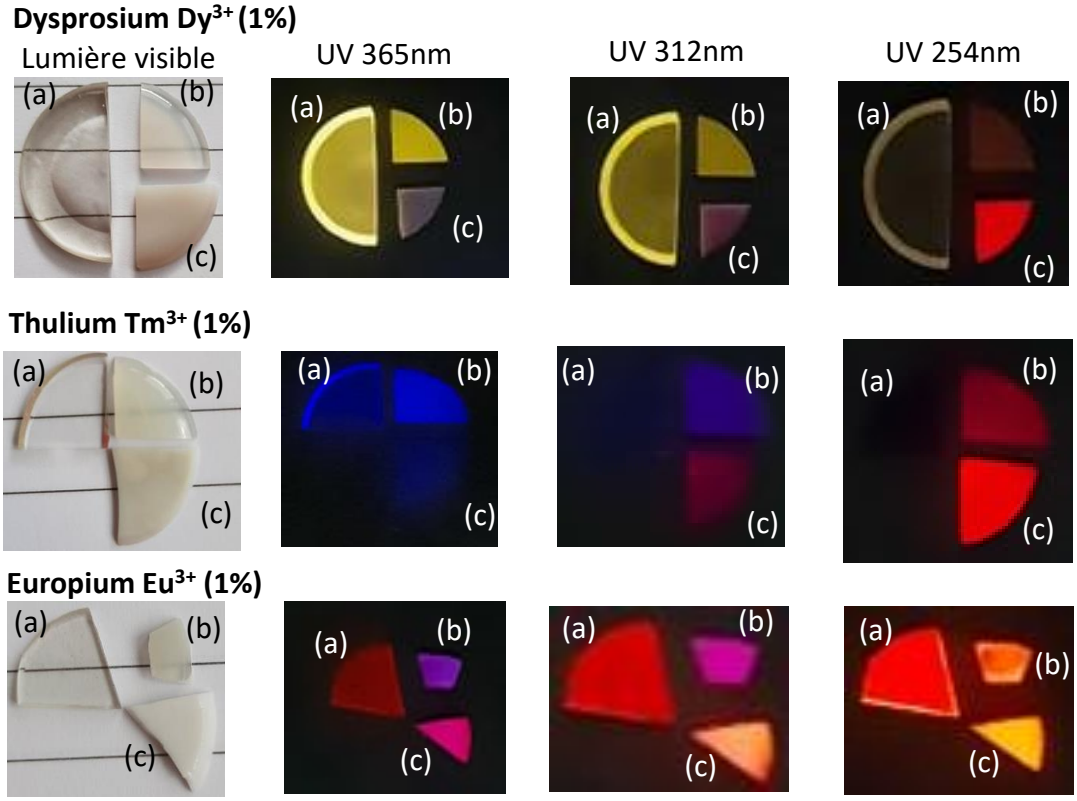


Figure IV-40. Photographie des échantillons de (a) verres, (b) céramiques LT et (c) HT, dopés avec 1% de Dy^{3+}, Tm^{3+} et Eu^{3+} sous la lumière visible et UV à 365, 312, 254nm. La taille de la pièce de verre initiale est d'environ 1 cm de diamètre.

Pour le dopage à 1%Tm^{3+}, on observe sous excitation UV à 365nm une luminescence bleue intense pour le verre et la phase LT, et beaucoup moins intense pour la phase HT. Sous excitation à 312nm, le verre ne semble plus montrer de luminescence, la phase LT est bleue et la phase HT est rouge. Sous excitation à 254 nm, les céramiques LT et HT adoptent une couleur rouge.

Pour le dopage à 1%Eu^{3+}, les échantillons de verre, de phase LT et de phase HT adoptent respectivement les couleurs rouge, violet et rose sous excitation à 365nm. Sous illumination à 312nm, ils apparaissent de couleurs rouge, rose, orange. Enfin sous excitation à 254nm, on observe un dégradé de couleur orange pour le verre et la phase LT, tendant vers le jaune pour la phase HT.

Ces premières observations qualitatives semblent indiquer que les propriétés de luminescence des échantillons $SrGa_{2-x}Si_2O_8$:xTR peuvent être en très grande partie affectée par la nature et le degré de désordre dans ce type de matériaux. On observe en effet des similitudes entre les comportements des verres et des échantillons de céramique LT présentant un désordre chimique Si/Ga, alors qu'ils diffèrent de celui de la phase HT complètement ordonnée. Pour compléter et renforcer cette première interprétation, il sera nécessaire d'effectuer des mesures de photoluminescence pour caractériser (avec précision) les longueurs d'ondes d'excitations et d'émissions des différentes phases pour les différents dopages TR^{3+} effectués.

IV.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer une nouvelle céramique transparentes $SrGa_2Si_2O_8$ par le procédé original de cristallisation congruente du verre parent. Le choix de cette composition nous a permis de s'affranchir des contraintes liées à l'élaboration de la phase vitreuse à très haute température et qui peuvent limiter la production de pièces massives à grande échelle pour des applications concrètes. Comme pour les céramiques transparentes précèdent développées au laboratoire [20]–[22] par ce procédé de cristallisation congruente nous obtenons des céramiques denses, sans porosités résiduelles et avec des joints de grands fins. Cependant, le traitement thermique nécessite un ajustement précis afin d'éviter la création et la propagation de fissures dans l'échantillon lors de sa cristallisation, en affectant ses propriétés de transparence macroscopique.

Nous avons caractérisé en détail la structure de la céramique transparente obtenue et celle de la phase stable $SrGa_2Si_2O_8$ connue par diffraction des RX sur synchrotron, MET à haute résolution et en employant les techniques avancées de RMN du solide. Nous avons pu montrer que la phase métastable transparente adopte une structure de type paracelsienne comme celle de la phase stable de haute température, mais présente un désordre chimique lié à l'occupation mixtes Ga/Si des sites tétraédriques de la structure. Ce désordre chimique, lié à l'existence de liaisons Si-O-Si et Ga-O-Ga à la place de liaisons Si-O-Ga dans la structure, a pu être caractérisé en détail par RMN de ^{29}Si et comparé au désordre chimique observé dans la phase vitreuse. Nos résultats indiquent que la phase métastable LT, et le verre parent dont elle est issue, présentent un désordre chimique

similaire. La distribution d'environnements Q^4_{mGa} observé dans ces systèmes n'est cependant pas aléatoire avec des environnements dominants de type Q^4_{4Ga} $Q^4_{3Ga\ et}$ Q^4_{2Ga}. Ces résultats sont confirmés par RMN de ^{71}Ga à très haut champ magnétique. La phase métastable transparente adopte donc une mise en ordre positionnelle moyenne équivalente à celle de la phase stable mais semble préserver le désordre chimique d'occupation mixte des sites tétraédriques dans la phase vitreuse. Une étude complémentaire par RMN du ^{87}Sr montre néanmoins des différences fortes entre le verre (hors équilibre thermodynamique) et la phase cristalline métastable qui pourraient traduire la présence de phénomènes relaxationnels dans le verre associé à des mouvements locaux des cations Sr.

Dans la suite nous avons caractérisé, les propriétés de luminescence de ces matériaux dopés avec des ions de terre rare, dans une première approche qualitative. Nous avons pu observer des fortes similitudes entres les propriétés de luminescence du verre et de la céramique métastable transparente alors qu'elles différent fortement de celles de la phase stable ordonnée.

L'ensemble de ces résultats démontrent que l'introduction et le contrôle d'un désordre chimique à une importance majeure et qu'ils peuvent permettre d'optimiser et de contrôler des propriétés macroscopiques comme la luminescence et la transparence. Ces observations ouvrent de nouvelles voies pour le développement de nouvelles céramiques transparentes luminescentes dans les familles composées de structures paracelsiennes.

IV.7. Paramètres d'acquisition des expériences RMN

Spectres ^{29}Si :

Figure IV-15 **:**

- (a) B_0= 9.4T, MAS 7kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.05µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=60s , ns= 64

Figure IV-16**:**

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.1µs (20°), D1=30s, ns= 128, LT
- B_0= 9.4T, MAS 7kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.05µs ($\frac{\pi}{8}$), D1=60s, ns= 64, HT

Figure IV-18**:**

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, INADEQUATE_3Q, P1=5.1µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=10.2µs (π), pré-saturation, acquisition PROJECT : nombre d'écho 40, temps d'écho 44ms, somme de 6 spectres avec temps excitation 3Q de de 22, 28, 34, 40, 46 et 52 ms, D1=60s , ns=1024
- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, INADEQUATE_2Q, P1=5.1µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=10.2µs (π), pré-saturation, acquisition PROJECT : nombre d'écho 40, temps d'écho 44ms, somme de 6 spectres avec temps excitation 2Q de 10, 16, 22, 28, 34 et 40 ms, D1=40s , ns=256
- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion, P1=1.1µs (20°), D1=30s, ns=280

Figure IV-22 :

- B_0=9.4T, MAS 20kHz, PM-REDOR, ^{29}Si-{^{23}Na, ^{93}Nb, ^{71}Ga}, Canal X (^{29}Si), P1=3.4µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=6.8µs (π), pré-saturation, ν_{RF}=73.5kHz, Canal Y(^{23}Na, ^{93}Nb, ^{71}Ga), impulsion de saturation PM (10 périodes de rotations, ν_{RF}≈10kHz), séquence de recouplage SR412 : ν_{RF}=40kHz, de 0.3ms à 6.9ms par pas de 6ms, D1=20s.

Figure IV-23**:**

- (a) B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.1µs (20°), D1=30s, ns=128, LT
- (b) B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion quantitative, P1=1.2µs (20°), D1=60s, ns=128, verre

Figure IV-25**:**

- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, INADEQUATE_3Q, P1=5.1µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=10.2µs (π), pré-saturation, acquisition PROJECT : nombre d'écho 64, temps d'écho 8ms, somme de 6 spectres avec temps excitation 3Q de 22, 28, 34, 40, 46 et 52 ms, D1=60s , ns= 864
- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, INADEQUATE_2Q, P1=5.1µs ($\frac{\pi}{2}$), P2=10.2µs (π), pré-saturation, acquisition PROJECT : nombre d'écho 64, temps d'écho 8ms, somme de 6 spectres avec temps excitation 2Q de 10, 16, 22, 28, 34 et 40ms, D1=30s , ns=240
- B_0= 9.4T, MAS 14kHz, Simple impulsion, P1=1.1µs (20°), D1=30s, ns=128

Figure IV-28 **:**

- (a) B_0=9.4T, MAS 8kHz, POSTC7 ^{29}Si-^{29}Si, ν_{RF}=56kHz, pré-saturation, temps excitation et reconversion=15ms, P1=P2=4.8µs ($\frac{\pi}{2}$), pré-saturation, 40 t_1 incréments de 125µs, ns=128

- (b) B_0=9.4T, MAS 8kHz, POSTC7 ^{29}Si-^{29}Si, ν_{RF}=56kHz, pré-saturation, temps excitation et reconversion=12.5ms, P1=P2=4.8µs ($\frac{\pi}{2}$), pré-saturation, 38 t_1 incréments de 125µs, ns=64

Spectres ^{71}Ga:

Figure IV-15 **:**

- (b) B_0=20T, MAS 65kHz, écho de Hahn, temps d'écho=2ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=2.3µs, P2=4.6µs, ν_{RF}=54.3kHz, D1=1s, ns= 4096
- (c) B_0=20T, MAS 65kHz, DQF-STMAS, temps d'écho=2ms (1 période de rotation), P1=2µs, P2=4.56µs, P3=1.5µs, P4=2.28µs, t_1=9µs, ν_{RF} ($_{P1, P3}$)=125kHz, ν_{RF} ($_{P2, P4}$)=54.3kHz , D1=0.5s, 64 t_1 incrément de 30.7µs, ns= 1536

Figure IV-19**:**

- B_0=20T, MAS 65kHz, écho de Hahn, temps d'écho=2ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1.85µs, P2=3.7µs, ν_{RF}=68kHz, D1=8s ns=2048, LT
- B_0=20T, MAS 100kHz, écho de Hahn, temps d'écho=2ms (n période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1.6µs, P2=3.2µs, ν_{RF}=78kHz, D1=0.5s ns= 16384, LT
- B_0=20T, MAS 65kHz, écho de Hahn, temps d'écho=2ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=2.3µs, P2=4.6µs, ν_{RF}=54.3kHz, D1=1s, ns= 4096, HT

Figure IV-21 :

- (c) B_0=20T, MAS 65kHz, DQF-STMAS, temps d'écho=2ms (1 période de rotation), P1=2µs, P2=4.56µs, P3=1.5µs, P4=2.28µs, t_1=9µs, ν_{RF} ($_{P1, P3}$)=125kHz, ν_{RF} ($_{P2, P4}$)=68kHz, D1=0.5s, 26 t_1 incrément de 15.3846µs, ns=4096, LT
- B_0=20T, MAS 65kHz, DQF-STMAS, temps d'écho=2ms (1 période de rotation), P1=2µs, P2=4.56µs, P3=1.5µs, P4=2.28µs, t_1=9µs, ν_{RF} ($_{P1, P3}$)=125kHz, ν_{RF} ($_{P2, P4}$)=54.3kHz , D1=0.5s, 64 t_1 incrément de 30.7µs, ns= 1536, HT

Figure IV-23**:**

- (c) B_0=20T, MAS 65kHz, écho de Hahn, temps d'écho=2ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1=1.85µs, P2=3.7µs, ν_{RF}=68kHz, D1=8s ns=2048
- (d) B_0=20T, MAS 100kHz, écho de Hahn, temps d'écho=1ms (1 période de rotation) impulsion sélective de CT avec P1= 1.48µs, P2=2.96µs, ν_{RF}=84.5kHz, D1=0.5s, ns=20480

Spectres ^{87}Sr :

Figure IV-29 :

- B_0=17.6T, statique, excitation WURST sur 500KHz, CPMG : nombre d'échos 600, temps entre chaque échos 360 µs, dfs : balayage 250-1200kHz, 1ms, ν_{RF}=20kHz, D1=0.5s, ns=92160.

Références

[1] J. Lu *et al.*, « Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 71, n° 4, p. 469-473, oct. 2000, doi: 10.1007/s003400000394.

[2] C. Greskovich et J. P. Chernoch, « Polycrystalline ceramic lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 10, p. 4599-4606, oct. 1973, doi: 10.1063/1.1662008.

[3] A. Ikesue, Y. L. Aung, et V. Lupei, *Ceramic Lasers*, 1re éd. Cambridge University Press, 2013. doi: 10.1017/CBO9780511978043.

[4] R. H. Bartram, A. Lempicki, L. A. Kappers, et D. S. Hamilton, « Hole traps in Lu_2O_3:Eu ceramic scintillators. II. Radioluminescence and thermoluminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 106, n° 2, p. 169-176, mars 2004, doi: 10.1016/j.jlumin.2003.09.008.

[5] T. Yanagida *et al.*, « Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to $(YGd)_3Al_5O_{12}$(Ce) for gamma-ray detectors », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 579, n° 1, p. 23-26, août 2007, doi: 10.1016/j.nima.2007.04.173.

[6] G. C. Wei, « Transparent ceramics for lighting », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 2, p. 237-244, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.018.

[7] R. A. Beyer et H. Kerwien, « Evaluation of ALON for Cannon Window Application », p. 27.

[8] L. M. Goldman, R. Twedt, S. Balasubramanian, et S. Sastri, « ALON optical ceramic transparencies for window, dome, and transparent armor applications », présenté à SPIE Defense, Security, and Sensing, Orlando, Florida, United States, mai 2011, p. 801608. doi: 10.1117/12.886122.

[9] M. Klejch, M. Němec, J. Kubát, et J. Polák, « Preparation, properties and application of sapphire single-crystal fibers grown by the EFG method », *EPJ Web of Conferences*, vol. 48, p. 00007, 2013, doi: 10.1051/epjconf/20134800007.

[10] P. Yu, Y. Ji, N. Neumann, S. Lee, H. Luo, et M. Es-Souni, « Application of Single-crystalline PMN-PT and PIN-PMN-PT in High-Performance Pyroelectric Detectors », *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 59, n° 9, p. 1983-1989, sept. 2012, doi: 10.1109/TUFFC.2012.2417.

[11] Z. Xiao *et al.*, « Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 139, p. 100518, janv. 2020, doi: 10.1016/j.mser.2019.100518.

[12] S. F. Wang *et al.*, « Transparent ceramics: Processing, materials and applications », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, n° 1-2, p. 20-54, mai 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

[13] S. C. Hendy, « Light Scattering in Transparent Glass Ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 7, p. 1171-1173, août 2002, doi: 10.1063/1.1499989.

[14] R. Chaim, Z. Shen, et M. Nygren, « Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 9, p. 2527-2531, sept. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0334.

[15] K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, et H. Yoshida, « Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing », *Scripta Materialia*, vol. 58, n° 12, p. 1114-1117, juin 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.008.

[16] Z. M. Seeley, J. D. Kuntz, N. J. Cherepy, et S. A. Payne, « Transparent Lu_2O_3:Eu ceramics by sinter and HIP optimization », *Optical Materials*, vol. 33, n° 11, p. 1721-1726, sept. 2011, doi: 10.1016/j.optmat.2011.05.031.

[17] N. A. Gaida *et al.*, « Transparent polycrystalline nanoceramics consisting of triclinic Al_2SiO_5 kyanite and Al_2O_3 corundum », *J Am Ceram Soc*, vol. 101, n° 3, p. 998-1003, mars 2018, doi: 10.1111/jace.15281.

[18] A. F. Dericioglu et Y. Kagawa, « Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent $MgAl_2O_4$ », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 6, p. 951-959, mai 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00205-4.

[19] I. Milisavljevic, M. J. Pitcher, J. Li, S. Chenu, M. Allix, et Y. Wu, « Crystallization of glass materials into transparent optical ceramics », *International Materials Reviews*, p. 1-29, août 2022, doi: 10.1080/09506608.2022.2107372.

[20] M. Allix *et al.*, « Highly Transparent $BaAl_4O_7$ Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 41, p. 5570-5575, nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201202282.

[21] K. Al Saghir *et al.*, « Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 2, p. 508-514, janv. 2015, doi: 10.1021/cm5037106.

[22] S. Alahraché *et al.*, « Perfectly Transparent $Sr_3Al_2O_6$ Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 20, p. 4017-4024, oct. 2013, doi: 10.1021/cm401953d.

[23] X. Ma *et al.*, « Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 1175, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03467-7.

[24] L. Mei, G. He, L.-L. Wang, G.-H. Liu, et J.-T. Li, « Fabrication of transparent $LaAlO_3$/t-ZrO_2 nanoceramics through controlled amorphous crystallization », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 9, p. 1603-1609, août 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.004.

[25] Z. Long *et al.*, « Crystal structure insight aided design of $SrGa_2Si_2O_8$:Mn^{2+} with multi-band and thermally stable emission for high-power LED applications », *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, p. 122016, nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122016.

[26] Verlag Stahleisen et Verein Deutscher Eisenhüttenleute, *Slag atlas*. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

[27] M. W. Phillips, H. Kroll, H. Pentinghaus, et P. H. Ribbe, « The Structures of Synthetic Paracelsian Analogs, $SrGa_2Si_2O_8$ and $SrGa_2Ge_2O_8$ », *American Mineralogist*, vol. 60, p. 8, 1975.

[28] C. J. E. Kempster, H. D. Megaw, et E. W. Radoslovich, « The structure of anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$. I. Structure analysis », *Acta Cryst*, vol. 15, n° 10, p. 1005-1017, oct. 1962, doi: 10.1107/S0365110X62002625.

[29] M. Calleri et G. Gazzoni, « The Structures of $(Sr,Ba)[(Al,Ga)_2(Si,Ge)_2O_8$. I. The Crystal Structures of the Synthetic Feldspars $SrGa_2Si_2O_8$ and $BaGa_2Si_{28}$ », *Acta Crystallographica*, vol. 31, n° FEB15, p. 560-568, 1975.

[30] J. V. Smith et F. Rinaldi, « Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings », *Mineral. mag. j. Mineral. Soc.*, vol. 33, n° 258, p. 202-212, sept. 1962, doi: 10.1180/minmag.1962.033.258.03.

[31] P. S. Dear, « System SrO-Al_2O_3-SiO_2, subsolidus compatibility relationships at 1350°C. Sr = SrO; A = Al_2O_3; S = SiO_2 », *Bull. Va. Polytech. Inst. Exp. Stn. Ser.*, vol. 50, n° 11, p. 1-12, 1957.

[32] Z. Xu, Y. Zhu, Q. Luo, X. Liu, et L. Li, « Luminescence, lattice occupancy and application of a new anti-counterfeiting for $SrGa_2Si_2O_8$: Eu^{3+} », *Journal of Luminescence*, vol. 219, p. 116894, mars 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116894.

[33] M. R. Kadukar, S. J. Dhoble, A. K. Sahu, V. Nayar, S. Sailaja, et B. S. Reddy, « Luminescence analysis of $SrGa_2Si_2O_8$: RE^{3+} (RE = Dy, Tm) phosphors: Luminescence analysis of $SrGa_2Si_2O_8$: RE^{3+} (RE = Dy, Tm) phosphors », *Luminescence*, vol. 32, n° 2, p. 159-170, mars 2017, doi: 10.1002/bio.3161.

[34] K. Al Saghir, « Transparent ceramics by full crystallization from glass: application to strontium aluminosilicates », PhD, Université d'Orléans, 2015.

[35] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J Appl Crystallogr*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.

[36] V. Petříček, M. Dušek, et L. Palatinus, « Crystallographic Computing System JANA2006: General features », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, n° 5, p. 345-352, mai 2014, doi: 10.1515/zkri-2014-1737.

[37] J.-P. Amoureux, C. Huguenard, F. Engelke, et F. Taulelle, « Unified representation of MQMAS and STMAS NMR of half-integer quadrupolar nuclei », *Chemical Physics Letters*, vol. 356, n° 5-6, p. 497-504, avr. 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00398-6.

[38] C. J. Pickard et F. Mauri, « All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 24, p. 245101, mai 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.245101.

[39] T. Charpentier, « The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 40, n° 1, p. 1-20, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ssnmr.2011.04.006.

[40] C. Bonhomme *et al.*, « First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 11, p. 5733-5779, nov. 2012, doi: 10.1021/cr300108a.

[41] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri, « Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 2, p. 024401, juill. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.024401.

[42] M. Profeta, F. Mauri, et C. J. Pickard, « Accurate First Principles Prediction of ^{17}O NMR Parameters in SiO_2 : Assignment of the Zeolite Ferrierite Spectrum », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 2, p. 541-548, janv. 2003, doi: 10.1021/ja027124r.

[43] S. J. Clark *et al.*, « First principles methods using CASTEP », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 220, n° 5-6, p. 567-570, mai 2005, doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.

[44] P. Florian, E. Veron, T. F. G. Green, J. R. Yates, et D. Massiot, « Elucidation of the Al/Si Ordering in Gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$ by Combined ^{29}Si and ^{27}Al NMR Spectroscopy/Quantum Chemical Calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 21, p. 4068-4079, nov. 2012, doi: 10.1021/cm3016935.

[45] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer, « Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 8, p. 1518-1522, avr. 1984, doi: 10.1021/j150652a015.

[46] K. Okhotnikov, T. Charpentier, et S. Cadars, « Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals », *J Cheminform*, vol. 8, n° 1, p. 17, déc. 2016, doi: 10.1186/s13321-016-0129-3.

[47] J. Hiet, M. Deschamps, N. Pellerin, F. Fayon, et D. Massiot, « Probing chemical disorder in glasses using silicon-29 NMR spectral editing », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 32, p. 6935, 2009, doi: 10.1039/b906399d.

[48] F. Fayon, C. Roiland, L. Emsley, et D. Massiot, « Triple-quantum correlation NMR experiments in solids using J-couplings », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 179, n° 1, p. 49-57, mars 2006, doi: 10.1016/j.jmr.2005.11.002.

[49] F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, et D. Massiot, « Through-bond phosphorus–phosphorus connectivities in crystalline and disordered phosphates by solid-state NMR », *Chem. Commun.*, n° 16, p. 1702-1703, 2002, doi: 10.1039/B205037B.

[50] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, et L. Emsley, « Carbon-Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State NMR by Through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 50, p. 8, 1998.

[51] J. A. Aguilar, M. Nilsson, G. Bodenhausen, et G. A. Morris, « Spin echo NMR spectra without J modulation », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 6, p. 811-813, 2012, doi: 10.1039/C1CC16699A.

[52] K. Schmidt-Rohr, « A Double-Quantum Solid-State NMR Technique for Determining Torsion Angles in Polymers », *Macromolecules*, vol. 29, n° 11, p. 3975-3981, janv. 1996, doi: 10.1021/ma9517106.

[53] T. Gullion et J. Schaefer, « Rotational-echo double-resonance NMR », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 81, n° 1, p. 196-200, janv. 1989, doi: 10.1016/j.jmr.2011.09.003.

[54] W. Strojek, M. Kalwei, et H. Eckert, « Dipolar NMR Strategies for Multispin Systems Involving Quadrupolar Nuclei: $^{31}P\{^{23}Na\}$ Rotational Echo Double Resonance (REDOR) of Crystalline Sodium

Phosphates and Phosphate Glasses », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 22, p. 7061-7073, juin 2004, doi: 10.1021/jp037041c.

[55] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Proton-Selective ^{17}O−H Distance Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 46, p. 14758-14759, nov. 2006, doi: 10.1021/ja065415k.

[56] E. Nimerovsky, R. Gupta, J. Yehl, M. Li, T. Polenova, et A. Goldbourt, « Phase-modulated LA-REDOR: A robust, accurate and efficient solid-state NMR technique for distance measurements between a spin-1/2 and a quadrupole spin », *Journal of Magnetic Resonance*, p. 7, 2014.

[57] E. Nimerovsky et A. Goldbourt, « Efficient rotational echo double resonance recoupling of a spin-1/2 and a quadrupolar spin at high spinning rates and weak irradiation fields », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 206, n° 1, p. 52-58, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jmr.2010.05.019.

[58] G. Czjzek *et al.*, « Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 6, p. 2513-2530, mars 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.2513.

[59] G. Le Caër et R. A. Brand, « General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, n° 47, p. 10715-10774, nov. 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/47/020.

[60] B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzare, C. Legein, et D. Massiot, « From crystalline to glassy gallium fluoride materials: an NMR study of ^{69}Ga and ^{71}Ga quadrupolar nuclei », p. 10, 1999.

[61] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, et D. Massiot, « MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 192, n° 2, p. 244-251, juin 2008, doi: 10.1016/j.jmr.2008.03.001.

[62] F. Vasconcelos *et al.*, « Extended Czjzek model applied to NMR parameter distributions in sodium metaphosphate glass », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, n° 25, p. 255402, juin 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/25/255402.

[63] U. Werner-Zwanziger, A. L. Paterson, et J. W. Zwanziger, « The Czjzek distribution in solid-state NMR: Scaling properties of central and satellite transitions », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 550, p. 120383, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120383.

[64] T. Charpentier *et al.*, « Structure of Strontium Aluminosilicate Glasses from Molecular Dynamics Simulation, Neutron Diffraction, and Nuclear Magnetic Resonance Studies », *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, n° 41, p. 9567-9583, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcb.8b05721.

[65] D. R. Neuville, L. Cormier, et D. Massiot, « Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy », *Chemical Geology*, vol. 229, n° 1-3, p. 173-185, mai 2006, doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.01.019.

[66] D. Massiot *et al.*, « ^{71}Ga NMR of reference GaIV, GaV, and GaVI compounds by MAS and QPASS, extension of galliumraluminum NMR parameter correlation », p. 11, 1999.

[67] D. Massiot *et al.*, « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, janv. 2002, doi: 10.1002/mrc.984.

[68] W. Löwenstein et M. Löwenstein, « The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates », *American Mineralogist*, vol. 36, n° 1-2, p. 92-96, 1954.

[69] B. L. Phillips, R. J. Kirkpatrick, et M. A. Carpenter, « Investigation of short-range Al,Si order in synthetic anorthite by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy », *American Mineralogist*, vol. 77, n° 5-6, p. 484-494, juin 1992.

[70] G. Teymoori, B. Pahari, B. Stevensson, et M. Edén, « Low-power broadband homonuclear dipolar recoupling without decoupling: Double-quantum 13C NMR correlations at very fast magic-angle spinning », *Chemical Physics Letters*, vol. 547, p. 103-109, sept. 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.07.053.

[71] G. Bodenhausen, H. Kogler, et R. R. Ernst, « Selectionof Coherence-TransferPathways in NMR Pulse Experiments », p. 19.

[72] P. Pyykkö, « Year-2017 nuclear quadrupole moments », *Molecular Physics*, vol. 116, n° 10, p. 1328-1338, mai 2018, doi: 10.1080/00268976.2018.1426131.

[73] C. Gervais, D. Veautier, M. E. Smith, F. Babonneau, P. Belleville, et C. Sanchez, « Solid state ^{47,49}Ti ^{87}Sr and ^{137}Ba NMR characterisation of mixed barium/strontium titanate perovskites », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 26, n° 3-4, p. 147-152, nov. 2004, doi: 10.1016/j.ssnmr.2004.03.003.

[74] G. M. Bowers et K. T. Mueller, « Electric field gradient distributions about strontium nuclei in cubic and octahedrally symmetric crystal systems », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 22, p. 224112, juin 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.224112.

[75] C. Bonhomme *et al.*, « ^{87}Sr Solid-State NMR as a Structurally Sensitive Tool for the Investigation of Materials: Antiosteoporotic Pharmaceuticals and Bioactive Glasses », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 30, p. 12611-12628, août 2012, doi: 10.1021/ja303505g.

[76] G. M. Bowers, R. Ravella, S. Komarneni, et K. T. Mueller, « NMR Study of Strontium Binding by a Micaceous Mineral », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 14, p. 7159-7164, avr. 2006, doi: 10.1021/jp057205k.

[77] G. M. Bowers, A. S. Lipton, et K. T. Mueller, « High-field QCPMG NMR of strontium nuclei in natural minerals », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 29, n° 1-3, p. 95-103, févr. 2006, doi: 10.1016/j.ssnmr.2005.08.002.

[78] A. Faucher, V. V. Terskikh, E. Ye, G. M. Bernard, et R. E. Wasylishen, « Solid-State ^{87}Sr NMR Spectroscopy at Natural Abundance and High Magnetic Field Strength », *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, n° 49, p. 11847-11861, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.jpca.5b09392.

[79] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, et N. Chr. Nielsen, « Sensitivity-Enhanced Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors », *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n° 46, p. 8597-8606, nov. 1997, doi: 10.1021/jp971547b.

[80] D. Luga, H. Schäfer, R. Verhagen, et A. P. M. Kentgens, « Population and Coherence Transfer Induced by Double Frequency Sweeps in Half-Integer Quadrupolar Spin Systems », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 147, n° 2, p. 192-209, déc. 2000, doi: 10.1006/jmre.2000.2192.

[81] R. Siegel, T. T. Nakashima, et R. E. Wasylishen, « Signal-to-noise enhancement of NMR spectra of solids using multiple-pulse spin-echo experiments », *Concepts Magn. Reson.*, vol. 26A, n° 2, p. 62-77, juill. 2005, doi: 10.1002/cmr.a.20038.

[82] F. H. Larsen, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, et N. C. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc*, n° 122, p. 7080-7086, 2000.

[83] Ē. Kupce et R. Freeman, « Stretched Adiabatic Pulses for Broadband Spin Inversion », *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, vol. 117, n° 2, p. 246-256, déc. 1995, doi: 10.1006/jmra.1995.0750.

[84] Ē. Kupce et R. Freeman, « Adiabatic Pulses for Wideband Inversion and Broadband Decoupling », *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, vol. 115, n° 2, p. 273-276, 1995.

[85] L. A. O'Dell et R. W. Schurko, « QCPMG using adiabatic pulses for faster acquisition of ultra-wideline NMR spectra », *Chemical Physics Letters*, vol. 464, n° 1-3, p. 97-102, oct. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.08.095.

[86] A. W. MacGregor, L. A. O'Dell, et R. W. Schurko, « New methods for the acquisition of ultra-wideline solid-state NMR spectra of spin-1/2 nuclides », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 208, n° 1, p. 103-113, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jmr.2010.10.011.

[87] R. K. Harris, E. D. Becker, R. Goodfellow, et P. Granger, « NMR Nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001) », *Pure and Applied Chemistry*, p. 24, 2001.

[88] N. V. Starostenko, V. I. Marchenko, Y. I. Getman, S. N. Loboda, et L. V. Pasechnik, « Synthesis of silicate-apatite modified by rare-earth elements », *Ukr. Khim. Zh.*, vol. 76, p. 34-38, 2010.

Conclusion générale et perspectives

Les différents travaux présentés dans cette thèse portent sur la caractérisation structurale de nouveaux matériaux (verres, vitrocéramiques et céramiques transparentes), en combinant les techniques de diffraction des RX (DRX), la microscopie haute résolution (MET) et la résonance magnétique nucléaire haute résolution du solide (RMN). Il a été possible d'explorer les possibilités d'élaborer des nouvelles vitrocéramiques et céramiques transparentes à partir de verres parents dans différents systèmes silicatés. Les verres silicatés sont très largement utilisés en industrie, ainsi que pour des applications de technologie de pointe, et possèdent un éventail de propriétés variées, d'où l'importance des recherches effectuées pour synthétiser de nouveaux matériaux [1]. Dans nos travaux, nous avons utilisé la cristallisation directe (congruente ou non) d'un verre parent afin d'élaborer de nouveaux matériaux transparents.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à de nouveaux verres du système $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ($2.5 \leq x \leq 15$) qui présentent une séparation de phase de type nucléation croissance à l'échelle nanométrique. Ces verres sont transparents pour des fortes teneurs en Na_2O ($x>10$) et opalescents pour des plus faibles teneurs en Na_2O ($x \leq 10$). L'utilisation de méthodes de RMN du solide multinucléaire ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb, couplées à la Microscopie Electronique en Transmission (MET), analyses chimiques par spectroscopie des RX à dispersion d'énergie (EDX), et la Diffraction des Rayons X (DRX) nous a permis de caractériser le mécanisme de séparation de phase, la structure de ces verres à différentes échelles, ainsi que la cristallisation d'une composition ciblée de niobiate de gallium dans ce système désordonné complexe. Ainsi, on a pu mettre en évidence que la séparation de phase dans notre système est majoritairement contrôlée par la teneur en sodium dans la composition, qui permet d'obtenir des tailles de nodules de 10 nm jusqu'à 100 nm dans les verres de composition x=10 à 2.5, tandis qu'un verre homogène est obtenu pour x=15. Pour les faibles teneurs en sodium, on voit aussi l'apparition d'une démixtion secondaire avec des nodules de plus petite taille, inférieure à 10 nm. Les analyses EDX indiquent que les gros nodules sont majoritairement composés de Nb et Ga, tandis que les petits nodules de la démixtion secondaire sont riches en Si et Ga. La matrice résiduelle est quant à elle très riche en Si.

L'étude par RMN multinucléaire de ^{29}Si, ^{23}Na, ^{71}Ga et ^{93}Nb à très haut champs magnétiques a permis de mettre en évidence de fortes différences structurales entre le verre homogène et les verres nanostructurés. Les spectres RMN MAS de ^{29}Si révèlent la formation d'un réseau silicate très polymérisés dans les verres à séparation de phases. Les expériences RMN de double résonnance entre ^{29}Si-^{23}Na, ^{29}Si-^{93}Nb et ^{29}Si-^{71}Ga ont permis de mettre en évidence le mécanisme de séparation de phase lors du passage d'un verre homogène à un verre nanostructuré, indiquant la ségrégation d'une partie des cations Nb et Ga à l'extérieur du réseau silicaté en parfait accord

avec la formation de gros nodules riches en Nb et Ga, vus en microscopie. Les spectres MAS ^{71}Ga, montrent la présence de deux types d'environnements pour le Ga dans les verres à séparation de phase, des unités GaO_4 associées à la phase silicate et des unités GaO_5/GaO_6 associées aux Ga dans les gros nodules. La présence de GaO_4 dans les phases silicatées implique la présence de Na pour compenser leur charge. En effet, l'évolution des spectres MAS ^{23}Na indique clairement un caractère de compensateur de charge plus marqué pour Na dans les verres à séparation de phase, par rapport au verre homogène où il est majoritairement modificateur de réseau. Les spectres MAS ^{93}Nb montrent quant à eux que la coordinance du niobium ne varie pas et qu'il forme des unités NbO_6 dans le verre homogène et les verres démixés. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations faites en MET, ainsi que les analyses chimiques EDX.

A partir de la cristallisation (non congruente) de ces nouveaux verres nanostructurés, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des vitrocéramiques transparentes contenant des nano-domaines polycristallins de $GaNbO_4$. Encore une fois, la microscopie, la diffraction des rayons X et la RMN multinucléaire a permis d'étudier la structure des vitrocéramiques obtenues. On a alors confirmé la formation préférentielle de la phase cristalline ciblée $GaNbO_4$, ainsi que la formation d'une phase secondaire minoritaire riche en Nb, $GaNb_{11}O_{29}$.

Optimiser le rapport Ga/Nb dans la composition permettrait très certainement d'éviter la cristallisation de la phase secondaire, ce qui peut être une bonne voie d'amélioration dans le futur. De plus, pour aller plus loin, l'idée est d'explorer la possibilité de doper ces verres nanostructurés par des ions de TR ou bien des métaux de transition par analogie avec les travaux déjà effectués par Chenu et al. [2], [3] où il a été possible de doper la composition $(100\text{-}x\text{-}y)GeO_2–xZnO–yGa_2O_3$ $(+zNa_2O)$ avec Mn^{2+}, Ni^{2+} en substitution avec Zn^{2+} et Cr^{3+} en substitution de Ga^{3+}, afin d'obtenir des matériaux luminescents. Le dopage par Cr^{3+} en substitution de Ga^{3+} semble une bonne piste à explorer dans un premier temps puisque la possibilité d'obtenir des propriétés de luminescence dans la phase cristalline $GaNbO_4$ a déjà été rapporté par Costa *et al.* [4]. Le défi sera sans doute de contrôler la localisation du dopant afin que la substitution cationique s'effectue dans les nodules et non la matrice silicate.

Dans un second temps, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle céramique polycristalline transparente de composition $SrGa_2Si_2O_8$ (LT) obtenue par le procédé original de cristallisation complète et congruente du verre parent. Le choix de cette composition a permis de s'affranchir des limites liées à l'élaboration de la phase vitreuse à haute température pouvant réduire les capacités de production à grande échelle pour des applications industrielles concrètes. Par ce procédé, nous obtenons des céramiques denses, sans porosités résiduelles et

avec des joints de grains fins, afin de se placer dans les meilleures conditions pour obtenir un matériau transparent. Cependant, le traitement thermique nécessite un ajustement fin et précis afin d'éviter la création et la propagation de fissures dans l'échantillon lors de sa cristallisation, qui affecterait directement ses propriétés de transparence macroscopique.

La caractérisation structurale des différents polymorphes de ce système et du verre parent a été menée avec une approche multi-échelle combinant expériences avancées en RMN du solide, DRX laboratoire et synchrotron, MET haute résolution et calculs DFT. Nous avons pu montrer que la céramique métastable transparente adopte une structure paracelsienne de symétrie pseudo-orthorhombique avec un ordre à topologique et positionnel à grande distance, identique à celle de la phase stable à haute température $SrGa_2Si_2O_8$ (HT) P21/a, déjà répertoriée dans la littérature [8]. Cependant, l'occupation mixte des sites tétraédriques Ga/Si (50 :50) induit un désordre chimique dans la structure. La microscopie électronique à transmission haute résolution a permis de confirmer la présence de ces sites mixtes dans la structure de la phase métastable LT. Ce désordre chimique, lié à l'existence de liaisons Si-O-Si et Ga-O-Ga à la place de liaisons Si-O-Ga dans la structure, a pu être caractérisé en détail par RMN de ^{29}Si et comparé au désordre chimique observé dans la phase vitreuse. Nos résultats indiquent un désordre chimique très similaire entre la phase métastable LT et le verre parent dont elle est issue. La distribution d'environnements Q^4_{mGa} observé dans ces systèmes n'est cependant pas aléatoire avec des environnements dominants de type Q^4_{4Ga} $Q^4_{3Ga\ et}$ Q^4_{2Ga}. Ces résultats sont confirmés par RMN de ^{71}Ga a très haut champ magnétique. Ce désordre chimique induit une isotropie statistique à plus grande échelle dans la structure de phase métastable LT, permettant de limiter les effets de biréfringence et donc par conséquence d'augmenter sa capacité de transparence. Une étude complémentaire par RMN du ^{87}Sr montre néanmoins des différences entre le verre (hors équilibre thermodynamique) et la phase cristalline métastable qui pourraient traduire la présence de mouvements locaux des cations Sr dans la phase vitreuse.

Le dopage par des ions de terre rare (Dy^{3+}, Tm^{3+}, Eu^{3+}) de cette phase métastable permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés de luminescence similaires à celle des verres parents et très différentes de celle de la phase stable de même composition. Ceci montre encore une fois l'impact du désordre local sur les propriétés macroscopiques des matériaux. Il reste encore à caractériser plus précisément la transparence optique ainsi que les phénomènes de luminescence observés pour les échantillons dopés. Ce travail ouvre de nombreuses possibilités d'élaborer de nouvelles céramiques polycristallines transparentes en remplacement des monocristaux dans des systèmes de la famille minéralogique des paracelsiens de par sa très grande variété de compositions chimiques.

Références

[1] J. D. Musgraves, J. Hu, et L. Calvez, Éd., *Springer Handbook of Glass*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1.

[2] S. Chenu *et al.*, « Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics », *Advanced Optical Materials*, vol. 2, nº 4, p. 364-372, avr. 2014, doi: 10.1002/adom.201400007.

[3] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, et M. Allix, « Long-lasting luminescent $ZnGa_2O_4$:Cr^{3+} transparent glass-ceramics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, nº 46, p. 10002-10010, 2014, doi: 10.1039/C4TC02081B.

[4] G. K. B. Costa, A. López, I. C. S. Carvalho, O. Nakamura, N. Cella, et L. P. Sosman, « Optical and structural properties of chromium impurities in niobium–gallium oxide », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, nº 3, p. 764-771, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.046.

[5] T. Charpentier, M. C. Menziani, et A. Pedone, « Computational simulations of solid state NMR spectra: a new era in structure determination of oxide glasses », *RSC Adv.*, vol. 3, nº 27, p. 10550, 2013, doi: 10.1039/c3ra40627j.

[6] T. Charpentier *et al.*, « Structure of Strontium Aluminosilicate Glasses from Molecular Dynamics Simulation, Neutron Diffraction, and Nuclear Magnetic Resonance Studies », *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, nº 41, p. 9567-9583, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcb.8b05721.

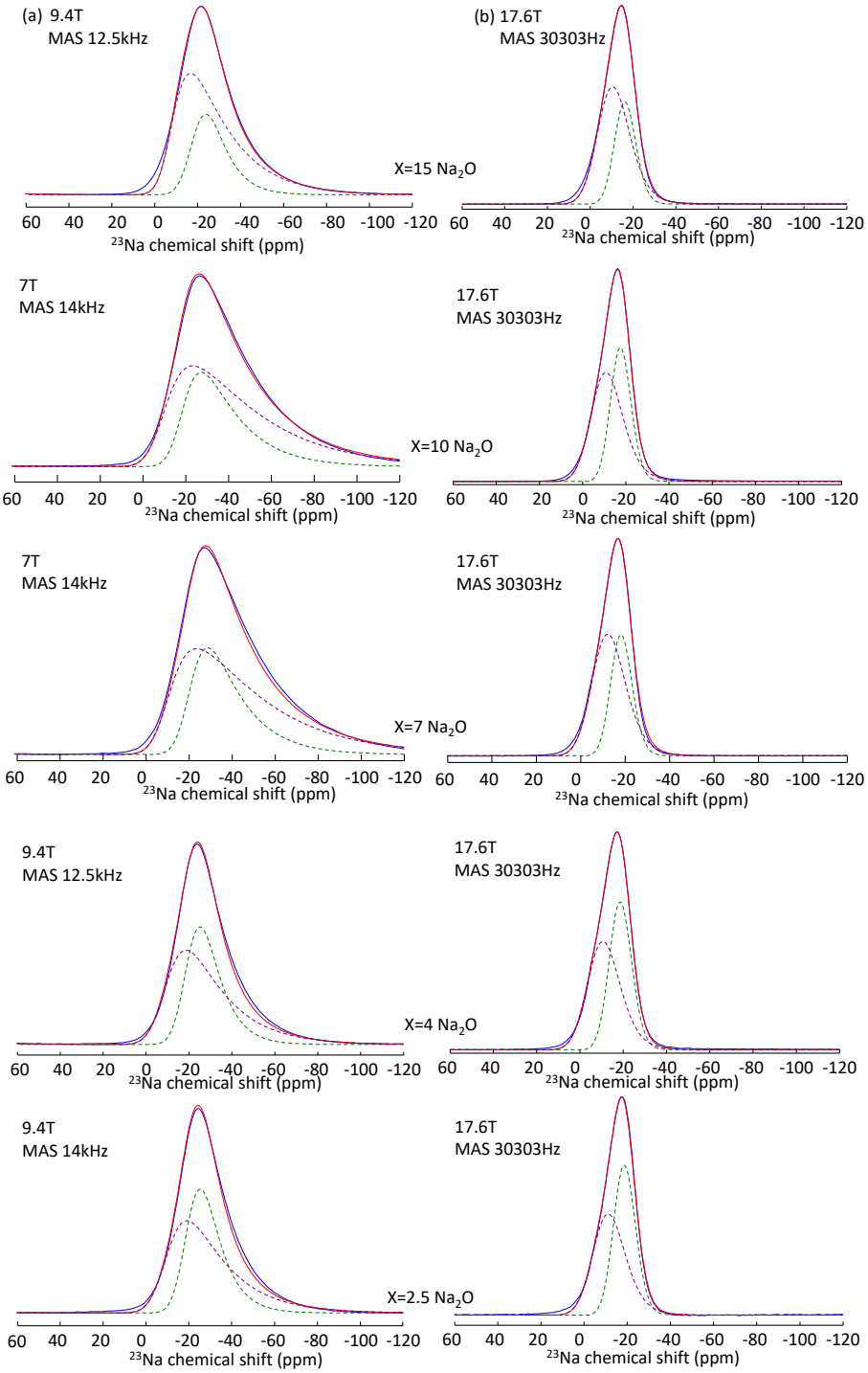
[7] E. Chesneau, « Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres borates: combiner Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Dynamique Moléculaire », Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, Gif-sur-Yvette, 2019.

[8] M. W. Phillips, H. Kroll, H. Pentinghaus, et P. H. Ribbe, « The Structures of Synthetic Paracelsian Analogs, $SrGa_2Si_2O_8$ and $SrGa_2Ge_2O_8$ », *American Mineralogist*, vol. 60, p. 8, 1975.

Annexes

V.1. Verre et vitrocéramiques nanostructurées

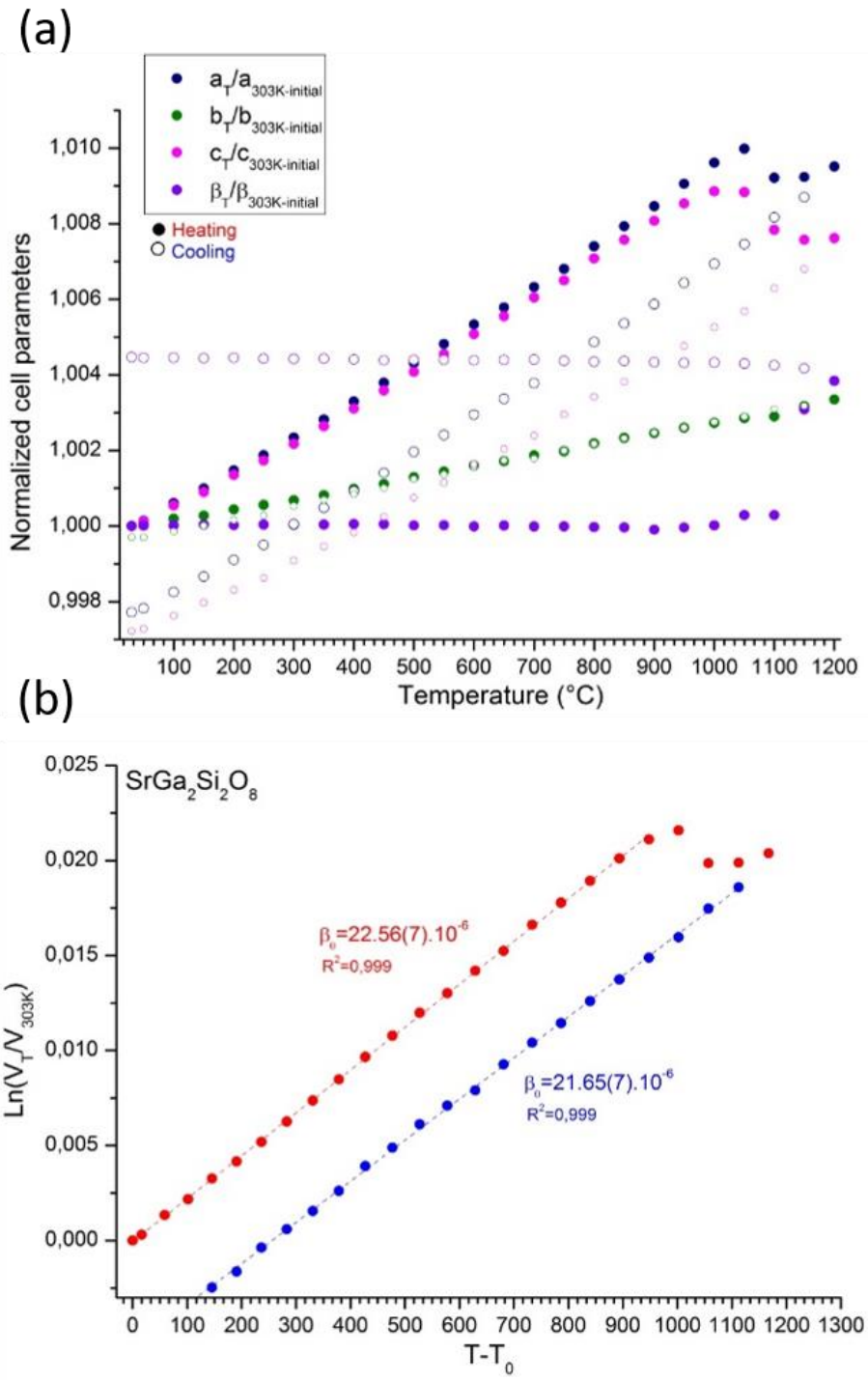
Annexe 1. Spectres MAS ^{23}Na quantitatifs enregistrés à 9.4 T (MAS 14kHz) et 17.6 T (MAS 30303 Hz) pour les verres de composition x=15, 4 et 2.5 et enregistrés à 7.0 T (MAS 14kHz) et 17.6 T (MAS 30303 Hz) pour les verres avec x=10 et 7. Les courbes en pointillés sont les deux composantes utilisées pour obtenir le fit simulé en rouge, en pointillé vert le pic #1 compensateur de charges, en pointillé violet le pic #2 modificateur de réseau.



V.2. Céramiques transparentes $SrGa_2Si_2O_8$ par cristallisation congruente du verre parent

V.2.1. Mesures de CTE

Annexe 2. Mesure de CTE réalisés sur l'échantillon recuit 24h à 875°C (CG26-E) (a) mesure des paramètres de maille, à la montée en température et au refroidissement (b) évolution du volume de l'échantillon en rouge à la montée en température, en bleu au refroidissement.



V.2.1. Courbes de calibration des calculs de paramètres RMN par DFT :

La valeur du blindage isotrope σ_{iso} est définie comme suit :

$$\sigma_{iso} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$$

σ_{ii} étant les composantes principales du tenseur de blindage magnétique défini dans la séquence $| \sigma_{zz} - \sigma_{iso} | \geq | \sigma_{xx} - \sigma_{iso} | \geq | \sigma_{yy} - \sigma_{iso} |$.

La constante de couplage quadripolaire (C_Q) et le paramètre d'asymétrie (η_Q) sont définis comme

$$C_Q = (eQV_{zz}) / h, \text{ et } \eta_Q = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}.$$

Vii étant les composantes principales du tenseur de gradient de champ électrique (EFG) défini comme $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Le moment quadripolaire (Q) de ^{71}Ga est de 10.7 fm² [1].

Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) lié à la mesure expérimentale est obtenu à partir de la relation générale : [2].

$\delta_{iso} = \sigma_{ref} + m\ \sigma_{iso}$

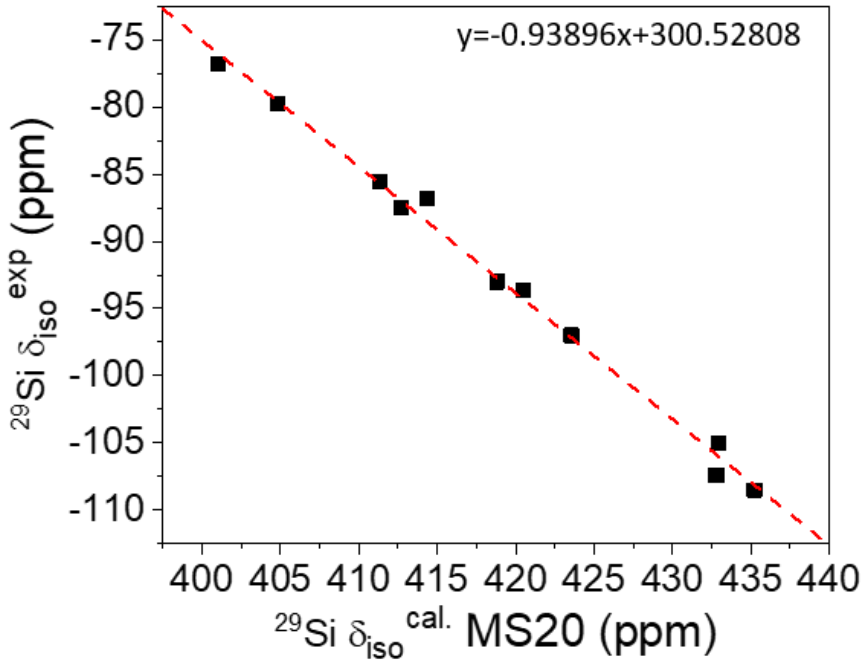
où m est un gradient ayant une valeur théorique de -1 et σ_{ref} est le blindage isotrope calculé d'un composé de référence. Afin de surmonter les éventuelles erreurs intrinsèques associées à l'utilisation des pseudopotentiels et de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation dans les calculs DFT, il est souvent préférable d'utiliser une série de composés de référence pour un étalonnage précis du déplacement chimique [2]–[4].

La liste des composés de référence, les valeurs de blindage calculées pour ^{29}Si et ^{71}Ga, et les valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées correspondantes sont présentées dans les Annexe 3 et Annexe 4. Les calculs GIPAW ont été effectués après optimisation DFT de toutes les positions atomiques avec des paramètres de cellule fixés aux valeurs expérimentales.

Dans le cas de ^{29}Si, la relation linéaire $\delta_{iso}^{exp} = - 0.93896(\pm0.02601) \times \sigma_{iso}^{calc} + 300.52808\ (\pm10.89984)$ est obtenue. La valeur du gradient est très proche de la valeur théorique (-1), avec un bon ajustement (R^2=0.99314) justifiant l'utilisation de cette relation pour convertir le blindage isotrope calculé du ^{29}Si en déplacement chimique.

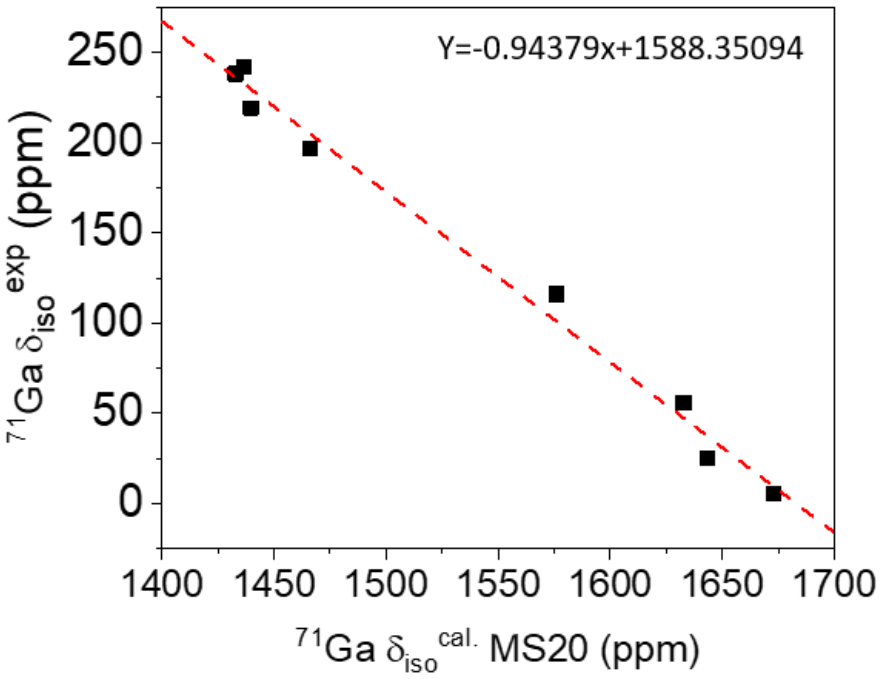
Dans le cas du ^{71}Ga, la relation linéaire $\delta_{iso}^{exp} = - 0.94379(\pm0.04032) \times \sigma_{iso}^{calc} + 1588.35094\ (\pm62.12207)$ est obtenue. La valeur du gradient est très proche de la valeur théorique (-1), avec un bon ajustement (R^2=0.98917) justifiant l'utilisation de cette relation pour convertir le blindage isotrope calculé du ^{71}Ga en déplacement chimique.

Annexe 3 : Courbe de calibration pour les calculs DFT ^{29}Si obtenus à partir des valeurs de déplacements chimiques isotropes expérimentales et calculées par DFT sur les composés cristallins présentés à l'Annexe 5.



Annexe 4. Courbe de calibration pour les calculs DFT ^{71}Ga obtenus à partir des valeurs de déplacements chimiques isotropes expérimentales et calculées par DFT sur les composés cristallins présentés à l'

Annexe 6.



Annexe 5. Les constantes d'écrantage isotropes calculées par GIPAW pour ^{29}Si et les déplacements chimiques isotropes expérimentaux rapportés pour une série de composés de référence. Le numéro ISCD des structures de référence utilisées pour l'optimisation de la géométrie DFT et le calcul de GIPAW est également indiqué.

Compounds	ICSD code	Site	$^{29}Si\ \sigma_{iso}^{calc.}$(ppm)	$^{29}Si\ \delta_{iso}^{exp}$ (ppm)
SiO_2-Quartz [5]	41412	Si1	432.81	-107.4
SiO_2-Cristo.[5]	77455	Si1	435.23	-108.5
Al_2SiO_5-and.[5]	100395	Si1	404.8	-79.8
Al_2SiO_5-sill.		Si1	414.4	-86.8
low_$NaAlSi_3O_8$	68913	Si1 Si2 Si3	432.93 423.55 418.81	-105 -97 -93
Na_2SiO_3[5]	15388	Si1	401	-76.8
α-$Na_2Si_2O_5$[6]	34669	Si1	420.52	-93.6
β-$Na_2Si_2O_5$[6]	34688	Si1 Si2	411.33 412.73	-85.6 -87.5

Annexe 6. Les constantes d'écrantage isotropes calculées par GIPAW pour le ^{71}Ga et les déplacements chimiques isotropes expérimentaux rapportés pour une série de composés de référence. Le numéro ISCD des structures de référence utilisées pour l'optimisation de la géométrie DFT et le calcul de GIPAW est également indiqué.

Compounds	ICSD code	Site	$^{71}Ga\ \sigma_{iso}^{calc.}$(ppm)	$^{71}Ga\ \delta_{iso}^{exp}$ (ppm)
$GaPO_4$ [7]	78794	Ga1	1576.09	116
α-Ga_2O_3 [8]	27431	Ga1	1632.67	56
β-Ga_2O_3 [9]	290282	Ga1 Ga2	1643.18 1466.4	25 196.5
$Na_2Ga_2O_4$[8]	36652	Ga1	1432.87	238
$Li_2Ga_2O_4$ [8]	93086	Ga1	1436.37	242
$Y_3Ga_5O_{12}$[10]	23852	Ga1 Ga2	1672.88 1439.64	5.6 219

V.2.2. Expériences de corrélation 2D ^{29}Si-^{29}Si : Sonder les proximités spatiales

Annexe 7. Table regroupant les intensités relatives des pics de corrélation ^{29}Si-^{29}Si des différents environnements Q^4_{mGa} présent pour la **phase LT** (875°C, 18h)

durée de recouplage	2.3 ms (32 périodes de rotations)							9.1 ms (128 périodes de rotations)						
$^{29}Si\ Q^4_m$	Q^4_{1Ga}	Q^4_{2Ga}		Q^4_{3Ga}		Q^4_{4Ga}		Q^4_{1Ga}	Q^4_{2Ga}		Q^4_{3Ga}		Q^4_{4Ga}	
Pics	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
#7	0	1.4	1.2	6.8	5.30	5.3	14.4	0.9	0.9	0.9	7	5.80	5.8	27.1
#6	1	1.5	4.5	10.4	3.4	3.4	5.3	0	0.4	0.7	1.6	2.1	2.1	5.8
#5	3.1	5.8	8.4	11.7	11.7	10.4	6.8	0.3	1	1	3.3	3.3	1.6	7
#4	2.1	5.5	5	6.8	10.2	1.2	5.3	0.2	0.9	0.4	1.5	1.6	0.9	4
#3	1.6	3.6	4.9	5	8.4	4.5	1.2	0.3	0.2	0.6	0.4	1	0.7	0.9
#2	1	4.1	3.6	5.5	5.8	1.5	1.4	0	0.3	0.2	0.9	1	0.4	0.9
#1	0.4	1	1.6	2.1	3.1	1	0	0.4	0	0.3	0.2	0.3	0	0.9

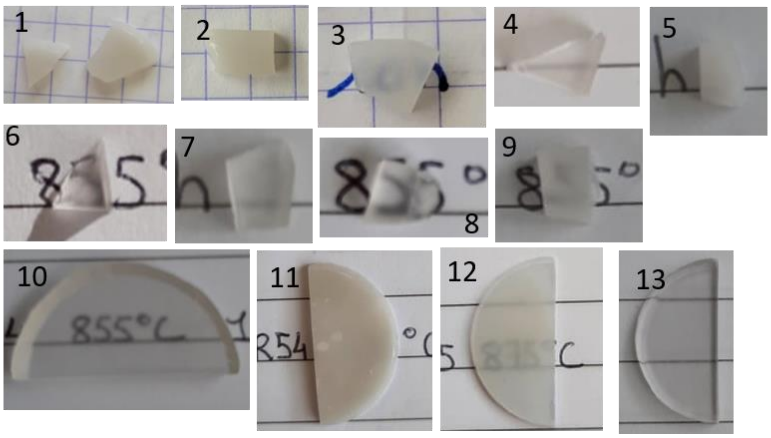
Annexe 8. Table regroupant les intensités relatives des pics de corrélation ^{29}Si-^{29}Si des différents environnements Q^4_{mGa} présent pour le **verre** de composition $SrGa_2Si_2O_8$.

durée de recouplage	2.3 ms (32 périodes de rotations)				9.1 ms (128 périodes de rotations)			
^{29}Si Q^4_m	Q^4_1	Q^4_2	Q^4_3	Q^4_4	Q^4_1	Q^4_2	Q^4_3	Q^4_4
Pics	#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#4
#4	0	0	3.2	9.2	0.3	0	0	0
#3	0	1.4	8.4	3.2	1.2	0	0	0
#2	0.7	1.9	1.4	0	1	0	0	0
#1	0.3	0.7	0	0	8.6	1	1.2	0.3

V.2.3. Tests traitements thermiques LT dopage aux TR

Annexe 9. Les cycles thermiques testé sur les échantillons de verre $SrGa_2Si_2O_8$ non dopés. La tailles des échantillons varie de petit carré de 5x5mm à des pièces massives de 1cm de longueur. L'épaisseur est gardée constante : 2mm. Les photos des échantillons correspondant sont présenté en dessous du tableau

Référence Échantillons	T recuit (°C)	durée	Phase cristallisé	Aspect visuel
1: AR52 2	875	18h	Phase ordonnée	opaque
2: AR52 3	875	10h	Phase ordonnée	opaque
3: AR52 2	865	10h	Phase désordonnée avec un tout petit peu d'ordonnée	translucide
4: AR52 2	855	10h	Phase désordonnée avec du verre et un tout petit peu d'ordonnée	Transparent
5: AR52 3	855	18h	Phase désordonnée	opaque (fissures)
6: AR52 3	855	12h	Phase désordonnée avec du verre (un petit peu moins)	transparent
7: AR52 4	855	14h	Phase désordonnée avec du verre (encore un petit peu moins)	transparent-translucide
8: AR52 4	855	15h	Phase désordonnée avec pratiquement autant de verre que pour un recuit de 14h	transparent-translucide
9: AR52 4	855	16h	Phase désordonnée avec pratiquement plus de verre	translucide-laiteux
10: AR54 1 (pièce massive)	855	16h	Beaucoup de verre avec un tout petit peu de phase désordonnée	transparent
11: AR54 2 (pièce massive)	875	18h	Phase ordonnée	opaque légèrement transparent
12: AR55 1 (pièce massive)	875	16h	Phase désordonnée (un petit peu d'ordonnée ?)	translucide-laiteux
13: AR55 1 (pièce massive) après polissage	875	16h	Phase désordonnée (un petit peu moins d'ordonnée ?)	translucide-laiteux



Annexe 10. Tableau regroupant les tests de recuits effectué sur les échantillons dopés à 1%TR ainsi que leur apparence à la lumière visible

Référence Échantillons	Dopages	T recuit (°C)	durée	Phase cristallisé	Aspect visuel
LM06	Tm3+ (10%)	855	16h	Verre	transparent vert
LM01	Dy3+ (1%)	865	16h	Phase désordonnée	transparent légèrement translucide
LM02	Eu3+ (1%)	865	16h	Verre + phase désordonnée	transparent
LM03	Tm3+ (1%)	865	16h	Phase désordonnée	transparent légèrement translucide
LM11 (1/4)	Dy3+ (1%)	865	16h	Phase désordonnée	translucide
LM12 (1/4)	Tm3+ (1%)	865	16h	Phase désordonnée + verre	translucide
LM11 (1/4)	Dy3+ (1%)	1200	1h	Début de phase ordonnée	opaque
LM12 (1/4)	Tm3+ (1%)	865	+1h	Phase désordonnée + verre (mais moins)	translucide
LM11 (1/4)	Dy3+ (1%)	1200	+3h	Phase ordonnée (petit pic)	opaque
LM12 (1/4)	Tm3+ (1%)	865	+1h	Phase désordonnée + verre (pareil)	translucide
LM12 (2/4)	Tm3+ (1%)	875	16h	Phase désordonnée	translucide
LM18 (1/4)	Eu3+ (1%)	875	16h	Phase désordonnée (+verre ?)	translucide
LM12 (3/4)	Tm3+ (1%)	1200	5h	phase ordonnée mais pics pas poussés au max	opaque
LM18 (2/4)	Eu3+ (1%)	1200	5h	phase ordonnée mais pics pas poussés au max	opaque
LM12 (3/4)	Tm3+ (1%)	1200	+5h	phase ordonnée	opaque
LM18 (2/4)	Eu3+ (1%)	1200	+5h	phase ordonnée	opaque

Références

[1] P. Pyykkö, « Year-2017 nuclear quadrupole moments », *Molecular Physics*, vol. 116, n° 10, p. 1328-1338, mai 2018, doi: 10.1080/00268976.2018.1426131.

[2] D. S. Middlemiss, F. Blanc, C. J. Pickard, et C. P. Grey, « Solid-state NMR calculations for metal oxides and gallates: Shielding and quadrupolar parameters for perovskites and related phases », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 204, n° 1, p. 1-10, mai 2010, doi: 10.1016/j.jmr.2010.01.004.

[3] A. Sadoc *et al.*, « NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 41, p. 18539, 2011, doi: 10.1039/c1cp21253b.

[4] S. Cadars *et al.*, « New Insights into the Molecular Structures, Compositions, and Cation Distributions in Synthetic and Natural Montmorillonite Clays », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 22, p. 4376-4389, nov. 2012, doi: 10.1021/cm302549k.

[5] J. F. Stebbins, « Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics », in *AGU Reference Shelf*, T. J. Ahrens, Éd. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 2013, p. 303-331. doi: 10.1029/RF002p0303.

[6] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens, et J. Sauer, « ^{23}Na NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 6, p. 1544-1551, févr. 1994, doi: 10.1021/j100057a004.

[7] V. Montouillout, C. M. Morais, A. Douy, F. Fayon, et D. Massiot, « Toward a better description of gallo-phosphate materials in solid-state NMR: 1D and 2D correlation studies », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 44, n° 8, p. 770-775, août 2006, doi: 10.1002/mrc.1846.

[8] J. T. Ash et P. J. Grandinetti, « Solid-state NMR characterization of ^{69}Ga and ^{71}Ga in crystalline solids », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 44, n° 9, p. 823-831, sept. 2006, doi: 10.1002/mrc.1841.

[9] T. Vosegaard, I. P. Byriel, L. Binet, D. Massiot, et H. J. Jakobsen, « Crystal Structure Studies by Single-Crystal NMR Spectroscopy. ^{71}Ga and ^{69}Ga Single-Crystal NMR of β-Ga_2O_3 Twins », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 32, p. 8184-8188, août 1998, doi: 10.1021/ja981666k.

[10] T. Vosegaard, D. Massiot, N. Gautier, et H. J. Jakobsen, « ^{71}Ga Chemical Shielding and Quadrupole Coupling Tensors of the Garnet $Y_3Ga_5O_{12}$ from Single-Crystal ^{71}Ga NMR », *Inorg. Chem.*, vol. 36, n° 11, p. 2446-2450, mai 1997, doi: 10.1021/ic970012u.

Amandine RIDOUARD

Caractérisation de nouvelles céramiques transparentes et verres nanostructurés par spectroscopie RMN haute résolution du solide

Les matériaux inorganiques transparents, comme les verres, vitrocéramiques et certaines céramiques polycristallines sont utilisés pour de nombreuses applications technologiques clés telles comme l'optique, l'éclairage, l'électronique, l'aérospatiale ou bien la construction civile. Dans ce travail, nous décrivons la synthèse et la caractérisation de nouveau matériaux transparents ayant des applications prometteuses dans le domaine de l'optique. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressé à de nouveaux verres du système $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O ($2.5 \leq x \leq 15$) qui présentent une séparation de phase de type nucléation croissance à l'échelle nanométrique et dont la cristallisation conduit à des vitrocéramiques transparentes contenant des nano-cristaux de $GaNbO_4$. L'utilisation de méthodes de RMN du solide multi-nucléaire couplées à la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la Diffraction des Rayons X (DRX) nous a permis de caractériser le mécanisme de séparation de phase, la structure de ces verres à différentes échelles, ainsi que la cristallisation d'une composition ciblée de niobiate de gallium dans ce système désordonné complexe. Dans un second temps, nous décrivons la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle céramique polycristalline transparente $SrGa_2Si_2O_8$ obtenue par cristallisation complète et congruente du verre parent. La caractérisation structurale des différents polymorphes de ce système et du verre parent a été menée avec une approche multi-échelle combinant expériences avancées en RMN du solide, DRX, MET haute résolution et calculs DFT. Nous avons notamment pu montrer que cette nouvelle phase métastable transparente adopte un ordre topologique et positionnel à grande distance, alors qu'elle conserve un désordre chimique, liée à l'occupation statistique de sites tétraédriques par Ga ou Si, très similaire à celui observé pour le verre parent. Nous avons pu également proposer une description complète de sa structure en lien avec sa propriété de transparence macroscopique. Le dopage par des ions de terre rare de cette phase métastable permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés de luminescence similaires à celle des verres parents et différentes de celle de la phase stable de même composition.

Mots clés : verres, céramiques transparentes, vitrocéramiques, désordre, RMN du solide

Characterization of new transparent ceramics and nanostructured glasses by high-resolution solid-state NMR spectroscopy

Transparent inorganic materials, such as glasses, glass-ceramics and some polycrystalline ceramics are used for many key technological applications such as optics, lighting, electronics, aerospace or civil construction. In this work, we describe the synthesis and characterization of new transparent materials with promising applications in the field of optics. Initially, we focused our work on new glasses of the $60SiO_2$-$8Ga_2O_3$-$8Nb_2O_5$-xNa_2O system ($2.5 \leq x \leq 15$) that exhibit nanoscale nucleation-growth phase separation and whose crystallization leads to transparent glass-ceramics containing $GaNbO_4$ nanocrystals. The use of multinuclear solid state NMR methods coupled to Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD) allowed us to characterize the phase separation mechanism, the structure of these glasses at different scales, as well as the crystallization of a targeted composition of gallium-niobiate in this complex disordered system. In a second step, we describe the synthesis and characterization of a new transparent polycrystalline ceramic $SrGa_2Si_2O_8$ obtained by complete and congruent crystallization of the parent glass. The structural characterization of the different polymorphs of this system and the parent glass has been carried out with a multiscale approach combining advanced solid state NMR experiments, XRD, high resolution TEM and DFT calculations. We have shown that this new transparent metastable phase adopts a topological and positional order at large scale distances, while it keeps a chemical disorder, linked to the statistical occupation of tetrahedral sites by Ga or Si, very similar to that observed for the parent glass. In that case, we have been able to fully describe the structure of this new polycrystalline compound in line with its macroscopic transparency property. Doping this metastable phase with rare earth ions allows obtaining crystalline materials with luminescence properties similar to those of the parent glasses and different from the stable phase with the same composition.

Keywords: glasses, transparent ceramics, glass-ceramics, disorder, solid state NMR

Condition Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CEMHTI UPR 3079 CNRS
1D Avenue de la recherche scientifique 45071 Orléans Cedex2

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
Liberté
Égalité
Fraternité