N° d'ordre NNT : 2017LYSE1206

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 17/10/2017, par :
Antoine Cornet

Approche multi-échelle des verres d'oxyde : évolution structurale sous hautes pressions et processus de relaxation en température

(Multi-scale study of oxide glasses : structural evolution under high pressure and temperature induced relaxation processes)

Devant le jury composé de :

Tanguy Anne, Professeur, INSA, LAMCOS, Villeurbanne	Présidente
Colas Maggy, Chargée de recherches, CNRS, SPCTS-CEC, Limoges	Rapporteur
Simon Patrick, Directeur de recherches, CNRS CEMHTI, Orléans	Rapporteur
De Ligny Dominique, Professeur Docteur, Friedrich Alexander Universitat	Examinateur
San Miguel Alfonso, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
Martinet Christine, Ingénieur de recherche, CNRS ILM, Villeurbanne	Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est - Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G. RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J.C. PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E. PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et échanger lors de ces trois ans, et qui ont participé, chacune à leur manière, à cette thèse et à ce manuscrit. Mes premiers remerciements vont à Christine Martinet, ma directrice de thèse, qui m'a formé à la recherche, toujours avec patience, et avec une grande humanité. Son accompagnement constant et sa confiance m'ont permis de travailler dans une grande sérénité, et ont rendu toute la thèse très agréable. Je remercie Dominique de Ligny, pour ce premier stage en licence il y a déjà cinq ans, et pour son accueil à Erlangen pendant quelques mois. A ce titre, mes remerciements vont également vers toute l'équipe du WW3, avec Rita, Sacha et Heike.
Je tient à remercier tous les membres de l'équipe SOPRANO, pour leur qualités humaines et scientifiques. Merci particulièrement à Valérie, qui a été là tout le long, avec une bonne humeur constante. Merci aussi de m'avoir fait découvrir (avec plaisir) l'enseignement. Merci à Jérémie, pour ses conseils en optique et pour quelques longues discussions au King-Kong.
Mes remerciements vont évidemment à tous les thésard et post-docs que j'ai côtoyé lors de ces trois ans, notamment à Adrien, Hélène, Manon, Elodie, Julien, Nico, Mike, Silvio et Simon pour les anciens, et Quentin, Justine et Gaëtan pour les "nouveaux". Merci pour cette super ambiance et ces soirées au King-Kong ou ailleurs.
Merci à Françoise, éternelle confidente des thésards.

Je tiens à remercier Maguy Colas et Patrick Simon, qui ont accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi qu'Anne et Alfonso qui ont gentiment accepté de participer au jury.
Je remercie également la direction de l'Institut Lumière Matière, Marie France Joubert et Philippe Dugourd, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans le laboratoire.

Je remercie tous les amis, ceux du collège qui sont encore là tout comme les autres, rencontrés lors de ces huit dernières années. Merci pour tous ces bons moments, pour ne pas (trop) m'avoir demandé "Qu'est-ce que tu fais en fait ?". Heureusement que toutes ces sorties au stade, au Flanigan's ou ailleurs, au stade, au ski, tous ces barbecues étaient là, notamment dans les moments de doute (inévitables).

Merci enfin à ma famille, à mes deux soeurs, Léa et Barbara, et surtout à mes parents. Merci pour tout ce que vous avez fait, à chaque étape de ma vie. J'espère simplement être à votre hauteur un jour, mais c'est un sacré challenge.

Table des matières

Remerciements v

Introduction 1

1 Description des échantillons 3
1.1 Qu'est-ce qu'un verre : la transition vitreuse 3
1.2 Les différents ordres structuraux des verres SiO_2 et GeO_2 4
1.2.1 L'ordre à courte distance : rémanence du motif cristallin 5
1.2.2 Ordre à moyenne distance : anneaux et chaines de tétraèdres 5
1.2.3 Ordre à moyenne distance lointain : du réseau aléatoire continu de Zachariasen au modèle discontinu 7
1.3 La dépolymérisation 7
1.4 Description des échantillons utilisés 9

2 Techniques expérimentales utilisées pour la synthèse d'échantillons densifiés et la caractérisation optique et structurale des verres 13
2.1 Appareils hautes pressions 13
2.1.1 La cellule à enclumes de diamants 14
2.1.2 La presse Belt 18
2.2 Spectroscopies vibrationnelles 20
2.2.1 Intensité de la diffusion Raman 21
2.2.2 Spectroscopie Raman : Principe de détection et dispositifs expérimentaux 22
2.2.3 Spectres Raman des échantillons 23
2.2.4 Intensité de la diffusion Brillouin 28
2.2.5 Spectroscopie Brillouin : Principe de détection et dispositifs expérimentaux 30
2.2.6 Spectroscopies Raman et Brillouin couplées 32
2.3 Diffusion des rayons X 33
2.3.1 Diffraction des rayons X, le First Sharp Diffraction Peak 34
2.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles, l'approximation de Guinier 38
2.3.3 Montage expérimental 42

3 Impact de la température sur les réorganisations structurales lors de la compression de verre GeO_2 45
3.1 État de l'art sur la compression à haute température 45
3.1.1 Impact de la température sur la limite élastique 45
3.1.2 Quelles études *in-situ* ? 47
3.2 Nos études menées sur le GeO_2 49
3.2.1 Expériences réalisées, protocole expérimental utilisé 49

3.2.2 Résultats 50
3.2.3 Discussion 51
3.3 Conclusion 55

4 Étude structurale *in-situ* lors de la compression des verres binaires $xSiO_2$-$(1-x)Na_2O$ 57
4.1 Échantillons et protocole expérimental 57
4.2 Résultats 60
4.3 Discussion 68
4.4 Conclusion 73

5 Relaxation à hautes températures de verres densifiés : la silice 75
5.1 Motivations et contexte 75
5.2 Différentes conditions de densification, différentes structures 77
5.3 Protocole expérimental 78
5.4 Résultats 80
5.4.1 Spectres Raman avant et après recuit 80
5.4.2 Évolution de la densité lors des relaxations 81
5.4.3 Évolution structurale lors des relaxations 82
5.4.4 Évolution du First Sharp Diffraction Peak et de la diffusion aux petits angles lors des relaxations 85
5.5 Discussion 92
5.6 Conclusion 104

6 Relaxation à hautes températures de verres densifiés : impact de la dépolymérisation 105
6.1 Préambule 105
6.2 Densification des échantillons 105
6.3 Résultats 107
6.3.1 Suivi des relaxations par spectroscopie vibrationnelle, températures de recuits et protocole expérimental 108
6.3.2 Suivi des relaxations par spectroscopie Brillouin 109
6.3.3 Suivi des relaxations par spectroscopie Raman 113
6.3.4 Suivi des relaxations par diffraction de rayons X 121
6.4 Discussion 126
6.5 Conclusion 133

Conclusion 135

Bibliographie 139

A Résultats de diffraction et de diffusion aux petits angles de rayons X 153

B Spectroscopies vibrationnelles 157
B.1 La diffusion de la lumière dans un diélectrique 157
B.1.1 Intensité de la diffusion Raman 160

Introduction

Les verres sous conditions extrêmes

L'étude des matériaux silicatés sous conditions extrêmes est née de plusieurs préoccupations distinctes. D'une part ces matériaux et leurs différentes phases cristallines correspondent aux composants de la croûte et du manteau terrestre. La communauté des géologues a donc cherché à recréer les conditions qui règnent au sein des différentes régions de l'intérieur de la Terre, et à imager la structure de la matière qui forme ces différents couches lorsqu'elle est soumise à ces conditions extrêmes. D'autre part, les verres silicates représentent une classe très importante de matériaux industriels. Technologiquement, il est donc crucial de comprendre la tenue de ces matériaux lorsqu'ils sont confrontés à des fortes sollicitations mécaniques et des hautes températures, parfois simultanément. Enfin, les verres constituent un problème physique fascinant du point de vue physique, en tant que systèmes hors équilibre, qui présentent à la fois des propriétés associées à l'état liquide (viscosité) et des propriétés associées à l'état solide (module de cisaillement).
Dès les années cinquantes [1], ces différentes préoccupations ont poussé les différentes communautés à étudier les verres, et notamment les verres d'oxyde, lorsqu'ils sont soumis à des hautes pressions, de l'ordre de la dizaine de gigapascal. Ces études initiales [1,2] ont permis de mettre en évidence une propriété fondamentale de l'état vitreux : l'aptitude à densifier. Les verres, lorsqu'ils ont été soumis à des hautes pressions, présentent une densité plus élevée, et une structure différente [3]. Il a été montré que ces changements irréversibles apparaissent via des mécanismes qui rappellent les transitions de phase des cristaux, comme un changement de coordinence. La notion de transition de phase n'existe pas dans les verres, car ce sont des systèmes fondamentalement hors équilibre. Néanmoins, il a été montré que différents états vitreux associés à différentes structures existent dans la glace [4]. Basée sur les propriétés des liquides, dans lesquels il a été montré que la transition entre états amorphes est possible [5], la question de la coexistence de différents états vitreux possibles a émergé dans les années 2000 [6,7], et continue d'être débattue [8].
Ce travail s'inscrit dans ce contexte,puisque nous allons justement étudier les changements structuraux qui permettent la transformation d'un verre en verre densifié, et inversement, selon les axes définis ci-dessous.

Organisation du manuscrit

Ce mémoire est composé de six chapitres. Le premier a pour objectif d'introduire la structure des verres d'oxydes, en particulier des verres d'oxydes à base de silice ou d'oxyde de germanium. Nous tenterons de définir l'état vitreux à partir du phénomène de transition vitreuse. Nous ferons ensuite apparaitre les différents ordres de structure

qu'on peut trouver dans des verres entièrement polymérisés, en explicitant les échelles de distances associées. Après avoir détaillé la structure des verres, nous décrirons l'effet de la dépolymérisation. Nous décrirons enfin le protocole expérimental suivi pour synthétiser les différents échantillons vitreux. Comme certains échantillons que nous considérons comme matériau de base sont déjà densifiés, nous en profiterons pour rappeler, à l'aide d'études précédentes, leurs structures et leurs différences avec les échantillons pristine, c'est à dire le verre initial qui n'a pas subi de modification.

Dans le second chapitre, nous nous familiariserons avec les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse. Nous discuterons d'abord des techniques hautes pressions, puis nous présenterons les techniques qui nous ont permis de sonder la structure des verres lors des différentes transformations. Nous discuterons de l'origine des différentes spectroscopies. A partir des informations que ces différentes sondes structurales permettent d'obtenir sur les verres pristine via ces dispositifs, nous présenterons l'échelle de structure que chaque technique permet de sonder.

Les quatre chapitres suivants constituent le cœur de la thèse, car c'est dans ces chapitres que nous exposerons nos résultats. Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un verre entièrement polymérisé, l'oxyde de germanium, lorsqu'il est soumis simultanément à des hautes pressions et des hautes températures. Nous nous focaliserons sur l'effet de la température à haute pression, et sur les changements structurels qui permettent d'expliquer la plasticité des verres.

Dans le quatrième chapitre, nous discuterons de l'impact du degré de polymérisation sur l'évolution de la structure vitreuse à haute pression pour des verres sodo-silicates. Bien qu'il existe des études complètes à la fois sur les verres dépolymérisés et sur la silice pure, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude systématique pour les compositions intermédiaires. Nous détaillerons les résultats issus du suivi *in-situ* des compressions, en essayant d'imager la transition entre les deux types de verres.

Dans les deux derniers chapitres, nous nous intéressons également à la transformation entre un verre pristine et un verre densifié, avec une approche très originale. En effet, en partant d'échantillons de verre préalablement densifiés, nous avons relaxé la structure à haute température, en suivant la transformation de manière *in-situ*. Nous discuterons de toutes les caractéristiques de ces relaxations, en discutant de leur signification vis à vis de la définition de l'état vitreux. Le cinquième chapitre est consacré à la silice, tandis que le dernier est dévoué à l'impact du degré de polymérisation sur ces relaxations pour des verres silicates binaires.

Chapitre 1

Description des échantillons

Les objectifs de ce travail de recherche consistent à étudier les processus structuraux lors de transitions entre états vitreux. Cela implique de discuter dans un premier temps de la structure du verre. C'est justement l'objet de ce premier chapitre que de se familiariser avec la structure vitreuse, en particulier avec les différents niveaux d'ordre structural nécessaires pour décrire ce type de matériau de façon satisfaisante.

1.1 Qu'est-ce qu'un verre : la transition vitreuse

Comme il n'existe pas de définition simple de l'état vitreux, on va partir de la description phénoménologique donnée par Jerzy Zarzycki [9] :

> "un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse."

En effet, on produit un verre en refroidissant un liquide suffisamment vite pour dépasser la vitesse de cristallisation, le verre est issu d'une trempe à partir du liquide. La figure 1.1 schématise les processus de cristallisation et de transition vitreuse. Lors d'un

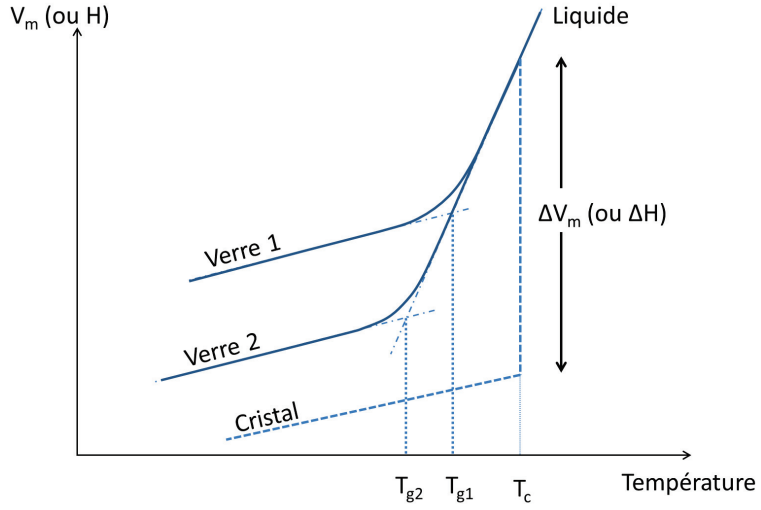


FIGURE 1.1 – Illustration des phénomènes de cristallisation et de transition vitreuse.

refroidissement suffisamment lent du liquide il y a cristallisation à la température de

cristallisation T_c. Cette transition est caractérisée par une discontinuité du volume molaire ou de l'enthalpie, il s'agit d'une transformation du premier ordre. Dans ce cas, lors du refroidissement, le liquide est toujours à l'équilibre thermodynamique.
Les réarrangements atomiques qui permettent de maintenir cet équilibre ont des temps caractéristiques qui dépendent de la viscosité. En effet, plus celle-ci est grande, plus les mouvements sont lents et prennent du temps. Ainsi, en diminuant la température assez rapidement, on peut dépasser la cristallisation et figer le liquide. On obtient alors un solide qui ne possède pas d'ordre atomique à longue distance : un verre. La température de transition vitreuse T_g est définie comme la température pour laquelle la viscosité du matériau vaut 10^{13} Poises. Expérimentalement, la température de transition vitreuse est définie comme l'intersection des droites issues du liquide et du verre lors du suivi d'un paramètre thermodynamique, par exemple la capacité calorifique en calorimétrie.
Pour une vitesse de refroidissement lente, l'équilibre thermodynamique sera maintenu plus longtemps. Ainsi, la transition vitreuse a lieu à plus basse température. Il existe donc une gamme de température qui correspond à la transition vitreuse pour un composé chimique donné. Comme les propriétés du verre dépendent grandement de la température à laquelle le liquide a été figé, on définit un nouveau paramètre, la température fictive T_F. T_F correspond à la dernière température pour laquelle le matériau est à l'équilibre thermodynamique avant la trempe. Il s'agit donc de la température à laquelle le liquide est figé.
Bien que cette notion soit nécessaire pour définir complètement le verre, les changements de structures et de propriétés liés à la température fictive ($(\Delta\rho)_{MAX} = 0.4\%$, $(\Delta n)_{MAX} = 0.1\%$ pour un verre GeO_2 [10]) sont négligeables devant les changements structuraux mis en jeu dans les transitions qui font l'objet de cette thèse (verre GeO_2 densifié : $(\Delta\rho)_{MAX} = 16\%$ [11], $(\Delta n)_{MAX} = 7\%$ [12]).

Nous avons présenté le phénomène de transition vitreuse de manière très simplifié. Celui-ci fait toujours l'objet de recherches actives sur les processus de relaxation de systèmes à n-corps mis en jeu et la grande variété de systèmes sur lesquels il s'applique [13, 14]. Pour une revue des principaux modèles, on peut consulter [15].
Enfin on a abordé cette partie du point de vue de la fabrication du verre par trempe, mais il existe d'autres façons de synthétiser des matériaux amorphes : par voie chimique (sol-gel), par irradiation, ... Toutes mènent à un matériau qui ne possède pas d'ordre structural à grande distance. En revanche, à courte échelle, il existe bien différents types de structure dans les verres. C'est ce que nous allons aborder maintenant.

1.2 Les différents ordres structuraux des verres SiO_2 et GeO_2

Pour cette partie, nous allons décrire les différents ordres de structure des verres tétraèdriques que sont la silice SiO_2 et l'oxyde de Germanium GeO_2, en suivant la classification donnée par Elliott [16].

1.2.1 L'ordre à courte distance : rémanence du motif cristallin

L'ordre à courte distance s'étend sur environ 5 Å. Il caractérise le motif élémentaire. Dans le cas des verres SiO_2 et GeO_2, il s'agit du tétraèdre SiO_4/GeO_4, représenté figure 1.2. Ce motif est en général identique à la phase cristalline stable à haute température.

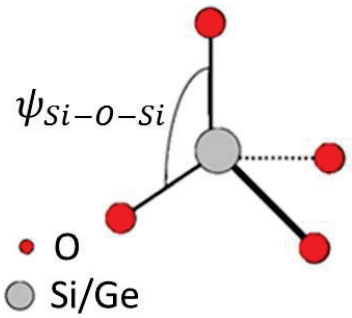


FIGURE 1.2 – Tétraèdre élémentaire des verres SiO_2 et GeO_2.

Pour la silice et l'oxyde de Germanium, on retrouve le tétraèdre dans les structures du quartz, de la coésite, de la cristobalite et de la tridymite. Les paramètres qui définissent cet ordre sont la longueur de liaison Si(Ge)-O et l'angle ψ. L'angle correspond ψ à l'angle que l'on trouve dans un tétraèdre régulier, mais légèrement distribué, $\psi = 109.3° \pm 4.2°$ [17]. Les longueurs de liaisons sont $l_{Si-O} = 1{,}59 \pm 0{,}02$ Å [18] et $l_{Ge-O} = 1{,}74 \pm 0{,}01$ Å [19].

1.2.2 Ordre à moyenne distance : anneaux et chaines de tétraèdres

Au-delà du tétraèdre élémentaire, on considère qu'on se situe dans l'ordre à moyenne distance, qui se subdivise en trois sous-domaines.

L'ordre à moyenne distance proche : 5 – 10 Å

Les tétraèdres sont liés entre eux par les atomes d'oxygène qui sont à leurs sommets, comme schématisés figure 1.3. Cet ordre est décrit par l'angle dihédral φ, qui caractérise l'orientation des tétraèdres les uns par rapport aux autres, et l'angle inter-tétraèdre θ qui correspond à l'angle de liaison entre les tétraèdres. C'est ici que la symétrie est peu à peu perdue car cet angle inter-tétraèdre est distribué, ce qui a pour effet de dissiper l'agencement moléculaire à partir de quelques liaisons inter-tétraèdriques.
Des résultats issus de diffraction de neutrons et de rayons X, de RMN et de simulations numériques s'accordent sur un angle moyen $\theta = 150° \pm 2°$ dans la silice, avec une distribution inférieure à 10° [18, 20, 21]. Micoulaut *et al.* donne pour le verre GeO_2 une distribution centrée sur $\theta = 133°$, avec la même largeur (10°) dans son review sur le GeO_2 [19].

L'ordre à moyenne distance intermédiaire : 10 – 20 Å

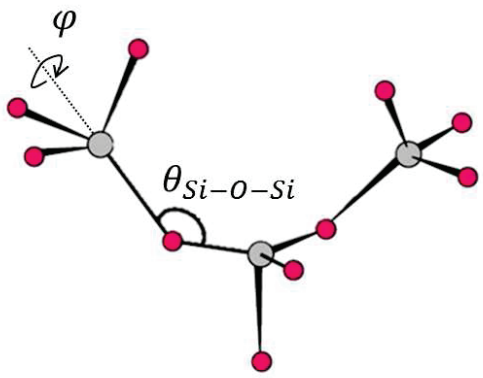


FIGURE 1.3 – Liaisons inter-tétraèdres dans les verres SiO_2 et GeO_2.

Les chaînes issues de ces tétraèdres forment des structures particulières à plus large échelle : des anneaux, ou cycles, formés de trois à dix ou douze tétraèdres. Certains de ces anneaux sont observables en spectroscopie Raman, comme on le verra au prochain chapitre, mais la distribution totale est inaccessible expérimentalement. Cette statistique est en revanche accessible par simulations numériques [22–26]. Les résultats de celles-ci sont représentés figure 1.4. La distribution des angles dihédraux est moins étudiée. Au

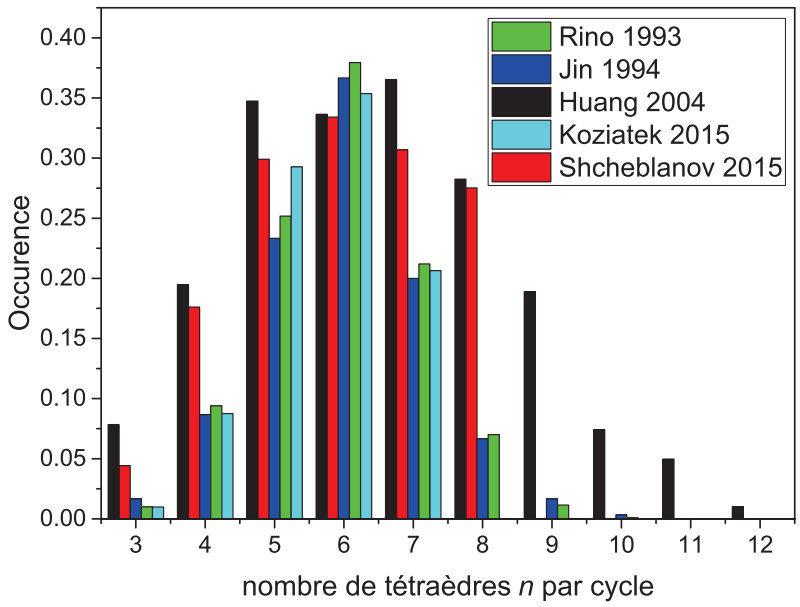


FIGURE 1.4 – Population des anneaux contenant n tétraèdres dans la silice vitreuse. Résultats obtenus par dynamique moléculaire.

sein d'un cycle, la corrélation entre les angles dihédraux détermine la planéité du cycle. Celle-ci détermine la compressibilité à basse pression, et permet d'expliquer l'anomalie élastique dans les verres SiO_2 et GeO_2 [24].

Bien que les cycles soient spécifiques aux verres tétraèdriques, cet ordre structural est bien généralisé dans les verres. Dans les verres de borate par exemple, on trouve bien des structures issues de l'agencement relatif des unités BO_3 et BO_4.

1.2.3 Ordre à moyenne distance lointain : du réseau aléatoire continu de Zachariasen au modèle discontinu

La question d'un ordre à plus grande distance est plus délicate. Le modèle qui a d'abord prévalu est le modèle aléatoire continu de Zachariasen [27], dans lequel on retrouve les ordres structuraux décrits ci-dessus, mais au-delà desquels le verre est considéré comme parfaitement homogène. Une vision concurrente a été développée en considérant le verre comme un assemblage de micro-cristallites. Bien que cette vision ait été réfutée par des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, dans lesquelles ces cristallites n'apparaissent pas [28], l'idée d'un désordre inhomogène a subsisté. Il s'est même imposé dans les années 1980, comme solution à l'origine de deux signatures propres aux verres : le pic boson et le First Sharp Diffraction Peak, observés respectivement en spectroscopie Raman et diffusion inélastique de neutrons, et en diffraction (de neutrons et de rayons X). Un peu plus tard, des mesures de diffusion inélastique de rayons X ont montré que la distance caractéristique, de quelques nanomètres, à laquelle les phonons acoustiques ne peuvent plus être considérés comme des ondes planes qui se propagent, correspond également à l'ordre intermédiaire du verre [29–32]. Cela signifie que c'est à cette échelle qu'on ne peut plus considérer le verre comme un matériau homogène. Des simulations numériques ont montré que les fluctuations des modules élastiques à cette échelle sont bien à l'origine du pic boson et du critère de Ioffe-Regel observés expérimentalement [33, 34].
L'ordre structural le plus lointain que l'on peut trouver dans un verre correspond donc à des fluctuations de modules élastiques à l'échelle de quelques nanomètres (typiquement 2-5 nm).

1.3 La dépolymérisation

On classe les différents constituants des verres d'oxyde selon leur comportement : il y a les oxydes formateurs de réseau, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires. SiO_2, GeO_2 et B_2O_3 sont considérés comme des oxydes formateurs. Les oxydes modificateurs de réseau, souvent des alcalins ou alcalino-terreux, induisent une rupture des liaisons $Si-O-Si$ et l'apparition de paires $Si-O^-$. La charge négative est compensée par la charge positive du cation, qui reste au voisinage immédiat de l'oxygène non-pontant pour assurer la neutralité électrique locale.
L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 a un rôle particulier, celui d'oxyde intermédiaire. Si l'aluminium est introduit dans un verre de silice pure, il va avoir le comportement décrit au-dessus. En revanche, s'il est en défaut par rapport aux ions alcalins par exemple il va pouvoir compenser la charge portée par un cation tout en assurant la connectivité du réseau. L'albite vitreuse, de composition $(Na_2O)_{12,5\%}(Al_2O_3)_{1,5\%}(SiO_2)_{75\%}$, est un verre complètement polymérisé. On a l'habitude de décrire les sites portant des $Si-O^-$ comme des sites "Q_n" (représentés figure 1.5), n étant le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre.

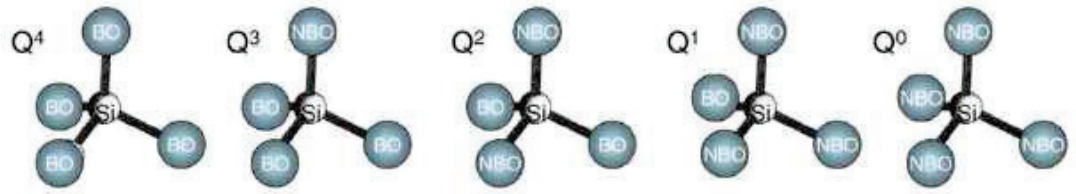


FIGURE 1.5 – Illsutration des sites Q_n. NBO = Non Bridging Oxygen, BO = Bridging Oxygen, Si = Silicium ; d'apres [35].

Cette dépolymérisation a également un impact sur l'ordre à moyenne distance. Greaves a sondé l'environnement local des cations modificateurs par EXAFS [36, 37] et SAXS [38]. Il a montré une coordinence cation-cation plus élevée que celle qui était attendue pour une distribution aléatoire des cations dans le réseau vitreux, et a suggéré que ces atomes modificateurs sont arrangés en canaux, schématisés figure 1.6. Des simulations numé-

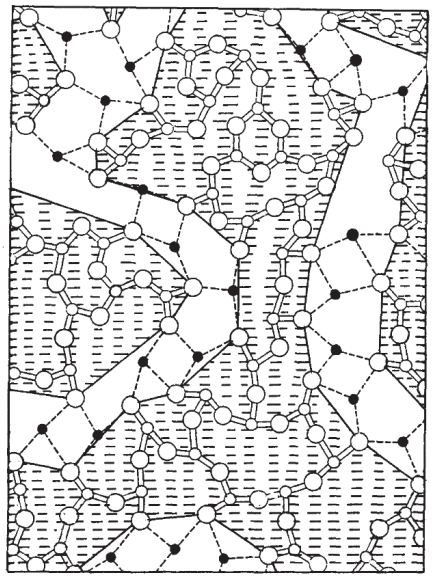


FIGURE 1.6 – Illustration des sites des canaux de Greaves [37].

riques ultérieures [39, 40] ainsi que des résultats de diffusion inélastique de neutrons [41] ont démontré l'existence de poches (pockets), d'environ 3 – 6 Å, que ces canaux relient. Plus récemment [42, 43] il a été démontré que cette organisation de la structure dépend de la concentration locale de sodium : à partir d'un certain seuil ρ_l les atomes de sodium ne sont plus distribués aléatoirement, mais selon ces canaux. Au-dessus d'une densité critique $\rho_{l,c} = 10.6$ atomes.nm^{-3} ($> \rho_l$), on atteint un régime de percolation : les canaux se transforment en poches au fur et à mesure que la densité augmente.

1.4 Description des échantillons utilisés

En plus des verres SiO_2 et GeO_2 pristine, nous avons étudié différents échantillons lors de ce travail de thèse. Pour structurer le document, j'ai utilisé une nomenclature particulière, résumée dans le tableau suivant 1.1 :

Nomenclature	Nature	Paramètres	
Belt 9,2%	silice densifiée	5 GPa	425 °C
Belt 15,5%		5 GPa	750 °C
Belt 16,5%		5 GPa	1020 °C
CED 12%	silice densifiée	13,8 GPa	25 °C
CED 16%		16 GPa	25 °C
CED 21%		25 GPa	25 °C
LS19	verre binaire	5% Li_2O	95% SiO_2
NS19		5% Na_2O	95% SiO_2
NS9		10% Na_2O	90% SiO_2
NS6		15% Na_2O	85% SiO_2
NS4		20% Na_2O	80% SiO_2

Table 1.1 – Nomenclature des échantillons utilisés lors de ce travail de thèse. Le nom des échantillons densifiés est composé de la technique haute pression utilisée et du taux de densification atteint. Le nom des verres binaires est composé des premières lettres des symboles chimiques des oxydes utilisées, et de leurs proportions : un verre NSX contient une fraction de $\frac{1}{1+X}$ d'oxyde de sodium.

La silice et l'oxyde de Germanium

Tous les échantillons de silice utilisés sont issus de monolithes de verre commercial suprasil 300, de Heraeus. Il s'agit d'une silice de type II d'après la classification de Brückner [44], qui contient donc peu d'impuretés métalliques (< 1 ppm). Une étape de séchage supplémentaire au cours de la fabrication permet d'abaisser la concentration de groupement OH à moins de 1 ppm. En revanche, il contient une concentration relativement élevée de chlore (1000 ppm - 3000 ppm).
Le verre d'oxyde de Germanium GeO_2 a été synthétisé dans l'équipe avant le début de cette thèse. Il a été obtenu par fusion de GeO_2 cristallin Alfa Aesar, pur à 99.98%. Le réactant a été chauffé à 1400°C pendant 36 heures dans un creuset en platine, puis trempé en plongeant le fond du creuset dans de l'eau, pour obtenir un verre parfaitement transparent et sans bulle [45, 46].

La silice densifiée

Des échantillons de silice densifiée ont également servi d'échantillons de départ pour certaines expériences. Ceux-ci ont pu être synthétisés avant cette thèse, ou bien pendant cette thèse, mais selon un protocole défini dans des travaux précédents, où ils ont été caractérisés [47, 48].
Nous avons densifié de la silice vitreuse selon deux procédés : soit à température ambiante avec différentes pressions maximales, soit à pression fixe, 5 GPa, et à différentes températures. Les techniques hautes pressions utilisées seront décrites en détail au prochain chapitre. Les méthodes et les paramètres de densification, la densité obtenue et la dénomination des échantillons synthétisés sont résumés tableau 1.2. La densité des

	Pression (GPa)	Température (°C)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Taux de densification (%)	Nom de l'échantillon
Presse Belt	5	425	$2{,}40 \pm 0{,}03$	$\Delta\rho/\rho = 9{,}2$	Belt 9,2%
	5	750	$2{,}54 \pm 0{,}03$	$\Delta\rho/\rho = 15{,}5$	Belt 15,5%
	5	1020	$2{,}56 \pm 0{,}02$	$\Delta\rho/\rho = 16{,}5$	Belt 16,5%
CED	13,8	25	$2{,}46 \pm 0{,}04$	$\Delta\rho/\rho = 12$	CED 12%
	16	25	$2{,}55 \pm 0{,}04$	$\Delta\rho/\rho = 16$	CED 16%
	25	25	$2{,}66 \pm 0{,}02$	$\Delta\rho/\rho = 21$	CED 21%

Table 1.2 – Méthodes et paramètres de densification des échantillons. CED signifie cellule à enclumes de diamants.

échantillons issus de compression en cellule à enclume de diamant a été estimée d'après la courbe de calibration pression maximale-densité déterminée dans [11, 49]. Les différences majeures entre les échantillons issus des deux méthodes de compression résident dans la distribution des cycles, notamment au niveau des petits cycles, et dans l'homogénéité des structures vitreuses. Nous détaillerons ces différences, pour chaque ordre structural, quand nous nous intéresserons à ces échantillons.

Les verres binaires silice - alcalins

Nous avons souhaité étudier l'impact de la polymérisation sur le comportement de la structure vitreuse lors de la compression ou de la relaxation. Pour ce faire, nous avons synthétisé des verres binaires composés de silice et d'oxyde d'alcalins, en faisant varier la composition. En particulier nous avons synthétisé des verres contenant du sodium Na à 5%, 10%, 15% et 20% molaire et du lithium Li à 5% molaire. Dans la suite, nous mentionnerons ces verres en utilisant les noms NS19, NS9, NS6, NS4 et LS19 ; N et L selon la nature du cation, S pour la silice et X suivant la proportion d'oxyde : $Na_2O–XSiO_2$. Le lithium étant l'ion alcalin le plus petit, ce sera dans ce type de verre qu'on pourra éventuellement voir des effets dus à une mobilité des espèces alcalines. En comparant les

résultats issus des différents verres binaires, on espère mettre en évidence le rôle de la taille des ions des oxydes modificateurs.
Nous avons utilisé des poudres de silice SiO_2 (Sigma-Aldrich) et de carbonates d'alcalins (Sigma-Aldrich) Li_2CO_3 et Na_2CO_3 comme réactants, que nous avons mélangées dans un creuset en platine rhodié. Avant de fondre le verre, il faut chauffer le mélange de poudre, d'abord pour enlever toute l'humidité présente, puis pour décarbonater. La première étape a lieu à 300°C, et la deuxième à 800°C. Le premier palier à 300°C dure deux heures. Le second est plus long, supérieur à six heures. Pour ces deux premières étapes, on utilise un four qui ne permet pas de fondre le verre. Il faut donc transférer le creuset à haute température dans un autre four. Lors de cette étape on ajoute un couvercle au creuset, pour éviter l'évaporation des composés légers comme le lithium. On peut alors fondre le mélange pour atteindre l'état liquide. La température atteinte dépend des

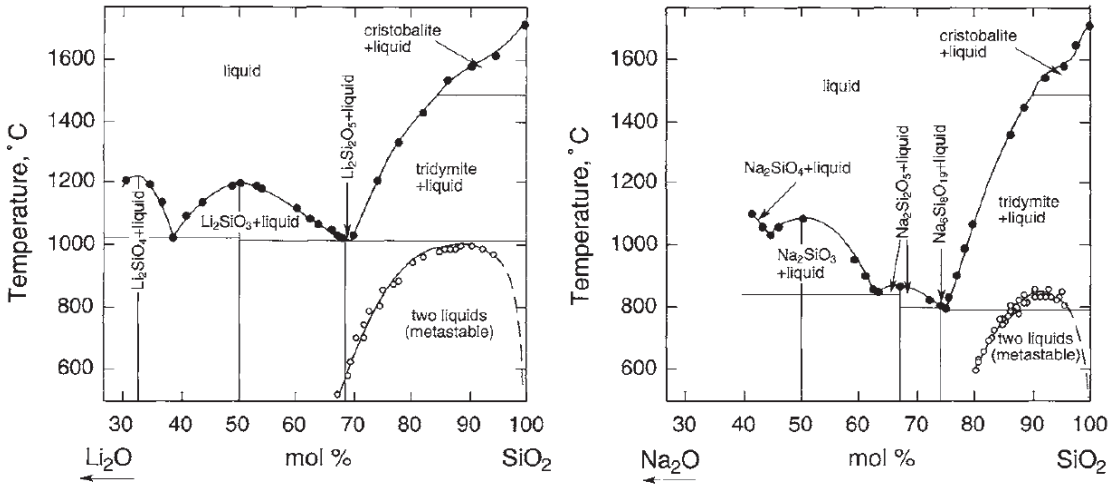


FIGURE 1.7 – Diagramme de phase des mélanges LiO_2-SiO_2 et NaO_2-SiO_2, d'après [50].

diagrammes de phase des mélanges, que nous présentons figure 1.7. Les compositions $SiO_{2(95\%)}Li_2O_{(5\%)}$ et $SiO_{2(90\%)}Na_2O_{(10\%)}$ ont été fondues à 1650°C, et $SiO_{2(95\%)}Na_2O_{(5\%)}$ à 1700°C. Il est nécessaire d'attendre un temps suffisant lors de cette fusion pour obtenir un verre sans bulle. On réalise la trempe du liquide en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient alors des palets de verres sans bulle.

Les diagrammes de phase des mélanges binaires SiO_2–Na_2O montrent que ces composés ne sont pas homogènes lorsque la proportion de Na_2O est inférieure à 20%. Dans ce cas, on est en présence d'un mélange de deux liquides, un riche en SiO_2 et un autre riche en Na_2O. On retrouve ce phénomène de démixion dans les verres. En effet, lors du chauffage, la topologie de la surface de ces verres, sondée en microscopie, montre l'apparition et le développement de deux compositions différentes [51, 52]. Si la trempe n'est pas assez rapide, l'échantillon de verre synthétisé peut être démixé à température ambiante. Il est donc nécessaire de vérifier la qualité de nos échantillons.
Pour les verres LS19, NS19 et NS9, nous avons vérifié par diffusion aux petits angles de rayons X que les fluctuations de densité et de composition diminuent avec la tempéra-

ture jusqu'à des températures supérieures à 400°C. Ces résultats seront exposés dans le sixième chapitre. Pour des températures supérieures, on observe un maximum dans les fluctuations de densité et de composition. Or il a été montré que c'est à ces températures que la démixion a lieu [53, 54]. Les échantillons correspondants aux compositions LS19, NS19 et NS9 sont donc homogènes. Par ailleurs, ces mêmes études apportent la preuve que les échantillons contenant une proportion égale ou supérieure à 20% de sodium ne sont pas sujet à la démixion. Le verre NS4 est donc bien homogène également. En revanche nous n'avons pas testé l'homogénéité du verre NS6, qui contient 15% molaire de Na_2O. Les résultats obtenus sur des échantillons de verre NS6 devront donc être considérés avec précaution. En particulier, on cherchera à voir s'ils font sens avec les résultats obtenus avec les compositions voisines NS9 et NS4.
Pour ces raisons, la vitesse de trempe est primordiale. Nous avons pu synthétiser un verre $SiO_{2(95\%)}Li_2O_{(5\%)}$ homogène sur un volume suffisant pour usiner une carotte afin de le densifier en presse. Nous avons pu synthétiser un verre $SiO_{2(90\%)}Li_2O_{(10\%)}$ sur un volume plus restreint, pour augmenter la vitesse de trempe dans tout le volume. En revanche nous ne sommes pas parvenus à synthétiser la composition $SiO_{2(80\%)}Li_2O_{(20\%)}$. Nous nous sommes donc restreints à l'étude d'une composition sur les verres LS.

Chapitre 2

Techniques expérimentales utilisées pour la synthèse d'échantillons densifiés et la caractérisation optique et structurale des verres

L'objet de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales qui nous ont permis de mettre en œuvre les transitions entre états de différentes densités et de suivre l'évolution de la structure vitreuse in-situ. Dans une première partie seront décrits les dispositifs hautes pressions utilisés pour modifier la structure vitreuse initiale et la densité des verres. Dans une seconde partie, nous décrirons les techniques de caractérisations optiques et structurales. L'équipe Soprano et le laboratoire étant spécialisés dans les techniques de spectroscopies vibrationnelles, ce sont les techniques de suivi que nous avons principalement utilisées pour cette thèse. Néanmoins, le caractère désordonné du verre empêche la détermination complète de sa structure à partir d'une seule sonde expérimentale. C'est pourquoi, de nombreuses approches expérimentales coexistent pour l'étude des matériaux vitreux. Celles-ci sont complémentaires et leur utilisation combinée est nécessaire pour aboutir à une image complète de la structure vitreuse. Parmi ces techniques, on peut citer les techniques de diffusion et d'absorption de rayons X (Small/Wide angle X-ray Spectroscopy, X-ray Absorption Spectroscopy, . . .), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore les spectroscopies vibrationnelles (Raman et Brillouin). Pour ce travail de thèse, nous avons utilisé les spectroscopies vibrationnelles, que nous avons complétées par des mesures de diffusion aux petits angles et de diffraction de rayons X. Dans la seconde partie de ce chapitre, je vais décrire brièvement l'origine physique des phénomènes à la base des différentes spectroscopies et l'image (forcément partielle) de la structure qu'elles permettent de sonder pour les techniques que nous avons utilisées.

2.1 Appareils hautes pressions

Dans cette partie, nous allons décrire les techniques hautes pressions utilisées lors de ce travail. D'abord, il faut préciser les gammes de pressions dont nous parlons. Dans les verres d'oxyde, les contraintes nécessaires pour provoquer un changement de volume détectable et des changements structuraux significatifs sont de l'ordre du gigapascal ou de la dizaine de gigapascal (GPa). On définit la limite élastique des verres comme la pression seuil à partir de laquelle les changements de structure sont irréversibles. Pour les

verre SiO_2 et GeO_2, les limites élastiques sont respectivement de 9 GPa et 4 GPa [55]. Ceci nous place dans le domaine des très hautes pressions. Pour donner un ordre d'idée, la pression qui règne au fond de la fosse des Mariannes est d'environ 0.1 GPa, et la pression du manteau inférieur est comprise entre 30 GPa et 100 GPa [56]. Nous avons utilisé deux appareils courants dans la communauté des hautes pressions : la cellule à enclumes de diamants et la presse Belt. Nous allons voir que la différence majeure entre ces deux appareils réside dans la taille des échantillons. Toutes les presses (Belt, Multi-Enclumes, Paris-Edimbourgh) sont des appareils volumineux parce qu'ils permettent d'appliquer des hautes pressions sur des échantillons de taille macroscopique, de l'ordre de quelques dizaines de millimètres cubes. Les cellules à enclumes de diamants imposent des échantillons de taille micrométrique. Leur avantage provient de leur taille, et de leurs fenêtres en diamant, qui permettent un suivi *in-situ* par spectroscopie optique.

2.1.1 La cellule à enclumes de diamants

Principe de fonctionnement

Les différents constituants d'une cellule à enclumes de diamants (CED) de type Chervin [57] sont présentés figure 2.1. A titre indicatif, le diamètre du socle sous le diamant inférieur est de 6 cm. Les diamants inférieur et supérieur sont montés respectivement sur le corps de la cellule et le piston. Le piston vient se loger dans le corps de la cellule. De cette manière, les deux diamants se trouvent face à face. Pour former un volume expérimental, on place au préalable un joint métallique entre les deux diamants. Ce joint est simplement un disque en inox (en cuivre à basse pression, en rhénium à haute température) de 200μm d'épaisseur, qui est préalablement indenté lors d'une première compression, puis percé. La compression du joint, appelé indentation, permet de réduire l'épaisseur du joint et de le rendre plus résistant mécaniquement par écrouissage. De fait, plus le joint a été indenté sous une forte contrainte, plus il sera possible d'obtenir à des plus hautes pressions. Le perçage du joint se fait par électro-érosion, pour former au centre de l'empreinte des diamants un trou de diamètre < 200μm (pour des diamants de culasse de 400μm). L'injection de gaz sous pression dans une membrane déformable située au-dessus du piston va avoir pour effet d'exercer une pression sur le diamant supérieur. Cette membrane est montée sur un capot qui enserre le piston et le corps de la cellule. Le rapport des surfaces entre la membrane et la culasse du diamant correspond au gain en pression, et on obtient des pressions de l'ordre de quelques dizaines de gigapascal au niveau du volume expérimental.

Enfin nous avons équipé la cellule d'un chauffage externe résistif, qui permet de chauffer toute la cellule jusqu'à 400°C. Nous n'avons pas pu aller au-delà car nous travaillerons à l'air libre, et le diamant se transforme en graphite en présence d'oxygène à plus haute température.

Milieu transmetteur de pression et hydrostaticité

La chambre expérimentale formée par les diamants et le joint percé est remplie d'un milieu transmetteur de pression pour transformer la contrainte uniaxiale en contrainte hydrostatique. L'étape consistant à introduire le milieu transmetteur de pression dans la

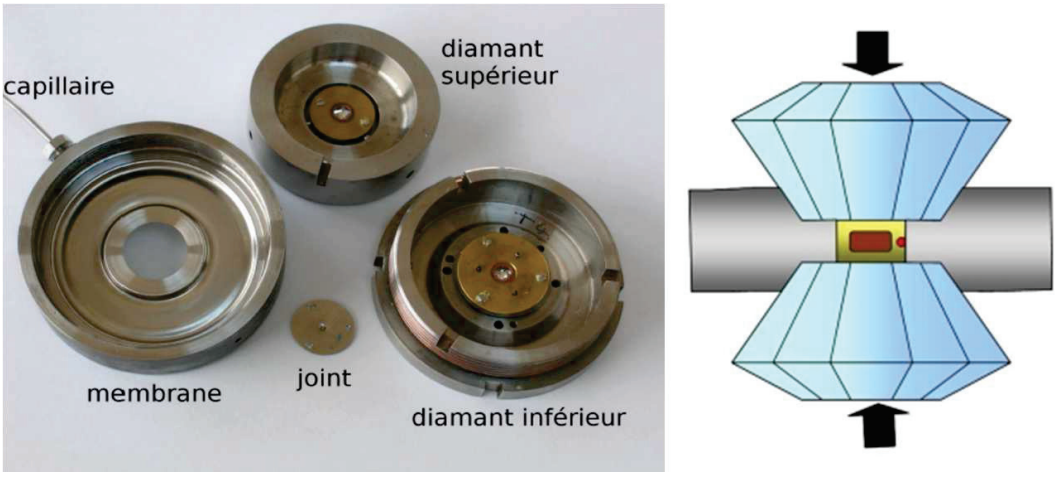


FIGURE 2.1 – Photographie des différents constituants d'une cellule à enclumes de diamant de type Chervin, et vue schématique de la cellule assemblée. Dans le schéma le liquide transmetteur de transmission est représenté en jaune, la bille rouge représente la bille de rubis et le rectangle l'échantillon.

cellule s'appelle le chargement. Ce milieu transmetteur de pression peut être un solide, comme le KBR, ou un liquide, comme les alcools, les huiles ou les gaz liquéfiés. Un milieu transmetteur solide va produire deux types de contraintes : une contrainte hydrostatique et du cisaillement. A l'inverse un liquide possède un module de cisaillement nul, et produit une contrainte purement hydrostatique. Comme nous ne nous sommes intéressés qu'aux effets de pression, nous avons utilisé des milieux transmetteurs liquides.
Toutefois les liquides vont se solidifier à partir d'une certaine pression, appelée limite d'hydrostaticité, et un cisaillement de plus en plus important va appraitre en même temps qu'une pression non-uniformément répartie. Stephan Klotz et al. [58] ont mesuré la déviation standard de pression pour des milieux transmetteurs usuels, pour permettre de sélectionner le milieu le plus adapté suivant les pressions maximales souhaitées.
L'hydrostaticité n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour trouver le milieu transmetteur de pression le plus adapté à l'expérience. Dans notre cas, le second facteur majeur à considérer vient des signatures spectroscopiques du milieu. Les alcools par exemple, sont couramment utilisés, mais présentent des raies Raman intenses qui vont se superposer au signal de l'échantillon.
Les gaz rares liquéfiés, couramment utilisés, ont l'avantage de ne pas présenter de signal significatif en Raman. Dans la quasi-totalité des cas nous avons utilisé l'argon comme milieu transmetteur de pression dans nos expériences. L'argon solidifie rapidement, vers 2 GPa, mais se transforme en un solide très mou, et la déviation standard de pression σ reste faible : $\sigma < 0.3$GPa à 20GPa [58]. Pour que l'argon soit liquide, on introduit les échantillons dans la cellule avant de placer celle-ci dans une enceinte hermétique alimentée en argon. On peut refroidir cette enceinte en la plongeant dans l'azote liquide et liquéfier l'argon. Il suffit alors d'ouvrir et de refermer la cellule pour introduire l'argon liquide. Une légère pression permet de conserver l'argon liquide dans la cellule à température ambiante.

Les sondes de pression et de température

Classiquement le rubis est utilisé comme sonde de pression dans les expériences en CED. L'émission des ions Cr^{3+} dans le rubis présente deux raies très intenses appelées R1 et R2, associées aux transitions $^2E \rightarrow {}^4A_2$. Cette partie du spectre de luminescence du rubis est montrée figure 2.2. L'évolution en pression de ces deux raies a été calibrée, la première fois par Piermarini [59], et affinée par [60] :

$$P = \frac{A}{B}\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1\right] \tag{2.1}$$

avec :

- P la pression (en GPa)
- A = 1904 GPa la pente à pression atmosphérique $\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{P=0} = \frac{A}{\lambda_0}$
- B = 5, une constante définie lors de la calibration
- λ_0 et λ sont respectivement les longueurs d'onde en nanomètre du maximum de la raie R1 à pression atmosphérique et à la pression P.

De plus le rubis est commercialisé sous forme de micro-sphères qui présentent une bonne répétabilité dans la concentration en Cr^{3+} et dans la position absolue des raies de fluorescence [61].

Malheureusement, les bandes R1 et R2 bougent en fréquence lorsque la température varie, et le rubis n'est plus utilisable comme sonde de pression à haute température. La luminescence de l'ion samarium a été proposée car il a été observé que la position spectrale de deux raies labelées Y1 et Y2 évoluent bien avec la pression, et restent quasi-inchangées avec la température [62–64]. Nous avons donc effectué notre propre calibration pour plus de précisions en mesurant la position en fréquence des raies d'émission Y1 et Y2 d'un échantillon de YAG dopé samarium YAG : Sm^{3+}, à la fois en température et en pression. En effet, différentes relations entre la position des raies et la pression et/ou la température sont recensées dans la littérature [62, 63, 65, 66]. La région d'intérêt du spectre de luminescence est représentée figure 2.2. Pour calibrer le déplacement des raies Y1 et Y2 du YAG : Sm^{3+} en pression, nous avons introduit un morceau de YAG : Sm^{3+} ainsi qu'une bille de rubis dans une cellule à enclumes de diamants. Nous avons utilisé l'argon comme milieu transmetteur de pression. Nous avons mesuré la position du silicium cristallin comme référence, et nous avons enregistré à la fois les spectres de luminescence de rubis et du YAG : Sm^{3+} à pression atmosphérique. A partir de l'évolution connue du spectre d'émission du rubis en fonction de la pression, on a pu déterminer celle des raies Y1 et Y2 du YAG : Sm^{3+} à température ambiante. L'allure des spectres en fonction de la pression pour le rubis et le YAG : Sm^{3+} à teméprature ambiante est donnée figure 2.2, le résultat de la calibration est donné équation 2.2.

On peut espérer que le rubis serve de sonde de température locale si les effets de la température et de la pression sur le spectre du chrome sont décorrélés. Dans ces cas on peut calculer le déplacement dû à la pression et obtenir celui dû à la température. Ce dernier donne une mesure de température. Encore une fois, différentes valeurs du décalage des raies R1 et R2 en fonction de la température sont disponibles [64,67,68]. Nous avons donc calibré l'évolution en fréquence des bandes d'émission Y1 et Y2 du YAG : Sm^{3+} et R1 du rubis en température à pression atmosphérique, à l'aide d'une platine Linkam TS1500.

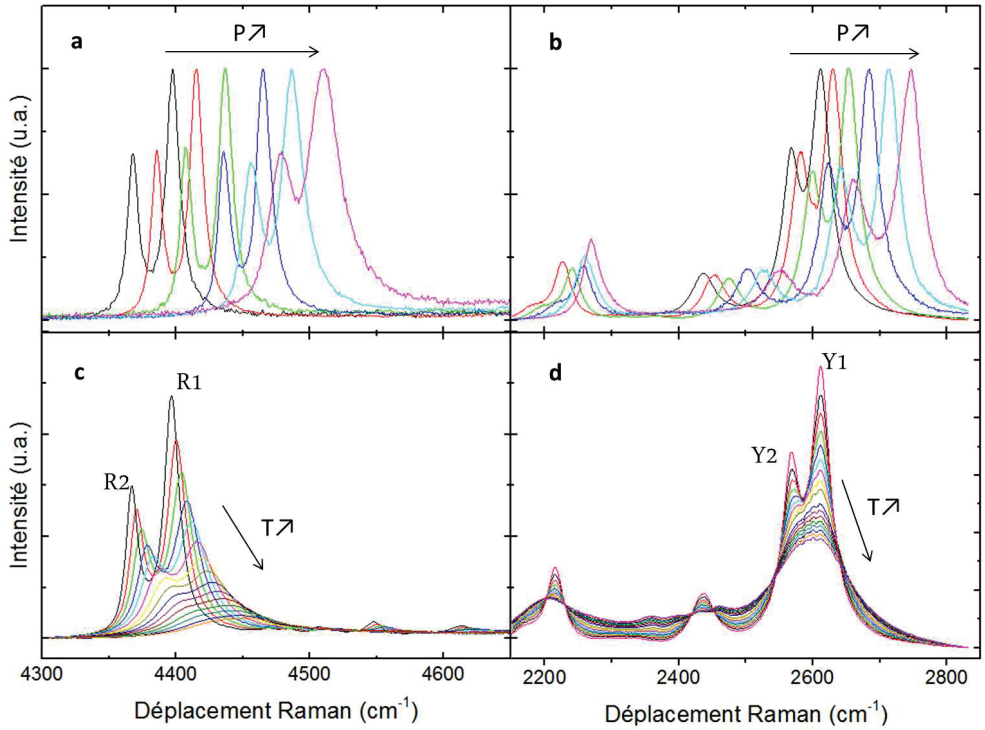


FIGURE 2.2 – Spectres de luminescence du chrome (**a**) et du samarium (**b**) à 0-2,4-5,3-9,1-12 et 15,2 GPa. Spectres de luminescence du chrome (**c**) et du samarium (**d**) pour des températures de 20°C à 400°C. L'abscisse correspond au shift Raman, exprimé par rapport à une longueur d'onde 532 nm.

L'évolution des spectres est donnée figure 2.2. On voit que les bandes de luminescence ne se déplacent pas pour le YAG : Sm^{3+}, alors que c'est le cas pour le rubis. Dans les deux cas, les bandes s'élargissent et finissent par se confondre. Nous avons donc étalonné le maximum des spectres dans la région d'intérêt. Les résultats sont présentés équation 2.2.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \omega}\right)_{YAG:Sm^{3+}} &= 0 \text{ cm}^{-1}/\text{K} \\ P_{YAG:Sm^{3+}}(\text{GPa}) &= -2.10^{-4} \times (\omega - \omega_0)^2 + 0{,}142 \times (\omega - \omega_0) \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \omega}\right)_{Rubis} &= 0{,}155 \text{ cm}^{-1}/\text{K} \end{aligned} \tag{2.2}$$

où ω et ω_0 correspondent à la position en fréquence de la raie Y1 du spectre de luminescence de l'ion Sm^{3+}, respectivement sous pression et à pression atmosphérique. La position en fréquence de la raie Y1 du YAG : Sm^{3+} ne change pas en fonction de la température. On peut donc s'en servir de sonde de pression, suivant l'étalonnage donné par l'équation 2.2. Pour le rubis, une variation linéaire est observée avec la température, qu'on espère indépendante de la pression. Dans tous les cas, l'intensité d'émission des bandes R1 et R2 chute drastiquement avec la température, et le rubis ne peut pas servir de sonde de température au-delà de 400°C. Pour s'assurer de la validité du rubis comme

sonde de pression, nous avons mené les premières expériences haute pression - haute température avec un thermocouple fixé à proximité des diamants. On obtient un écart entre les deux mesures de température qui reste inférieur à 15°C sur toute la gamme de température visitée. Cela signifie que les évolutions des bandes de luminescence du chrome en fonction de la pression et de la température sont décorrélées, et qu'on peut s'en servir comme sonde de température. Nous pouvons donc mesurer à la fois la pression et la température au plus près de l'échantillon.

2.1.2 La presse Belt

Pour cette thèse, nous avons souhaité étudier la structure du verre lors de transition entre états de différentes densités. Dans ce cadre, une partie du travail consiste à produire des échantillons densifiés, que nous pourrons ensuite étudier lors de relaxations à hautes températures. Dans ce cas, pour une bonne reproductibilité des résultats, il est important que les échantillons soient synthétisés et densifiés selon les mêmes méthodes, aux mêmes températures et pressions. La façon la plus simple de remplir cette condition est de réaliser une seule compression sur un échantillon de grande taille, dont nous étudierons ensuite les fragments. Pour faire cela, nous avons utilisé une presse dite presse Belt, que je vais décrire dans cette partie. Cette presse Belt fait partie de la plateforme PLECE (Plateforme Lyonnaise d'Expérimentation sous Conditions Extrêmes) de l'ILM (Institut Lumière Matière) et les expériences ont été réalisées en collaboration avec Sylvie Le Floch.

La figure 2.3 (a) est une vue en coupe de la presse Belt. Dans ce cas, le diamètre de l'enceinte est d'environ 30 cm. On voit sur cette figure trois plateaux, les deux enclumes, en haut et en bas, et la ceinture. Ces pièces sont en carbure de tungstène (WC). La pression est appliquée à l'aide d'un vérin qui vient appuyer sur l'enclume supérieure. Le contrôle de l'expérience se fait grâce à la course du vérin et à la force qu'il transmet. Au centre des enclumes on place l'échantillon qui se situe au cœur de plusieurs capsules. Ces différentes capsules sont illustrées figure 2.3 (c).

Ces capsules ont toutes un rôle différent. D'abord l'échantillon est enchâssé dans deux capsules de platines de 4 mm de diamètre et 5,6 mm de hauteur, pour l'isoler chimiquement. Une capsule en nitrure de bore permet d'isoler électriquement le platine. Autour on dispose un cylindre en graphite, qui va servir de four. Au-delà, la pyrophyllite sert de milieu transmetteur de pression, et va redistribuer les contraintes issues de la poussée uniaxiale du vérin. Les plots en aciers sont au contact du four en graphite. Ainsi, on peut appliquer un courant électrique sur les enclumes, qui va traverser le cylindre de graphite, qui sert de four par effet Joule.

La pression maximale de la presse est de 5 GPa. Ceci n'est pas suffisant pour densifier un verre de silice, et à peine suffisant pour densifier un verre de GeO_2. Pour compenser cela on chauffe l'échantillon jusqu'à des températures de 1000°C. En effet, on sait que l'application de hautes températures lors de la compression abaisse la limité élastique. La température n'est pas contrôlée directement à l'aide de thermocouple, mais par la puissance dissipée par le four, un étalonnage puissance dissipée/température ayant été réalisé au préalable. Un cycle de compression, synthétisé figure 2.3, est composé de plusieurs étapes. D'abord on augmente la pression jusqu'à la valeur désirée. Ensuite on applique une tension aux bornes des enclumes, pour chauffer l'échantillon. Une fois que

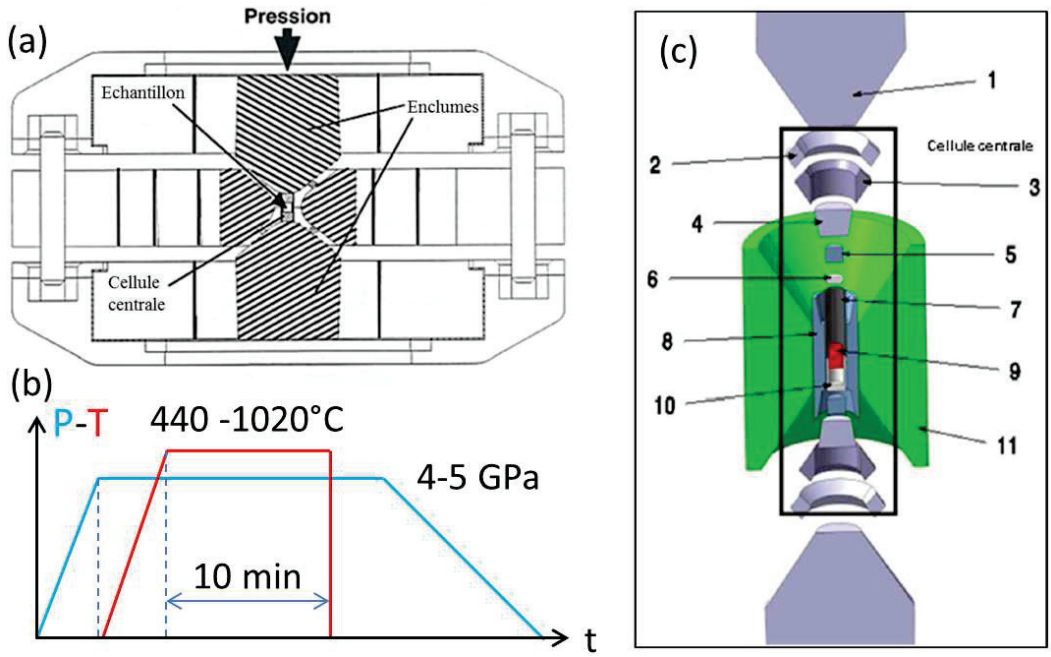


FIGURE 2.3 – Vue en coupe de la presse Belt (a), cycle pression température pour une compression (b), et détail de la cellule centrale, avec les différentes capsules correspondantes (c). 1. Enclume WC ; 2. Joint en téflon ; 3. Joint en pyrophyllite ; 4. Plot en acier ; 5. Cylindre de pyrophyllite ; 6. et 10. creuset en nitrure de bore ; 7. Four en graphite ; 8. Joint en pyrophyllite ; 10. Echantillon dans une capsule de platine [48]

la température seuil est atteinte, on attend un certain temps, ici dix minutes, et on coupe le chauffage. Une fois la température redescendue à température ambiante, on abaisse la pression. Cette étape est critique. En effet, à la fin de la compression, on retrouve un échantillon brisé, composé de disques et de morceaux plus petits. Plus la décompression est lente, et moins l'échantillon se fracturera. Les disques seront plus alors plus épais.

2.2 Spectroscopies vibrationnelles

La majeure partie de cette thèse repose sur les techniques de spectroscopies vibrationnelles que sont les spectroscopies Raman et Brillouin. Le but de cette thèse n'étant pas de traiter des diffusions Raman et Brillouin de manière exhaustive, on peut se référer aux ouvrages généralistes [69] ou traitant de ces différentes techniques [70,71] pour plus détails. Néanmoins, une description plus complète est disponible en annexe.

Il s'agit dans les deux cas de processus de diffusion inélastiques de lumière, schématisés d'un point du vue quantique figure 2.1. Un photon d'énergie $\hbar\omega_i$ du faisceau incident

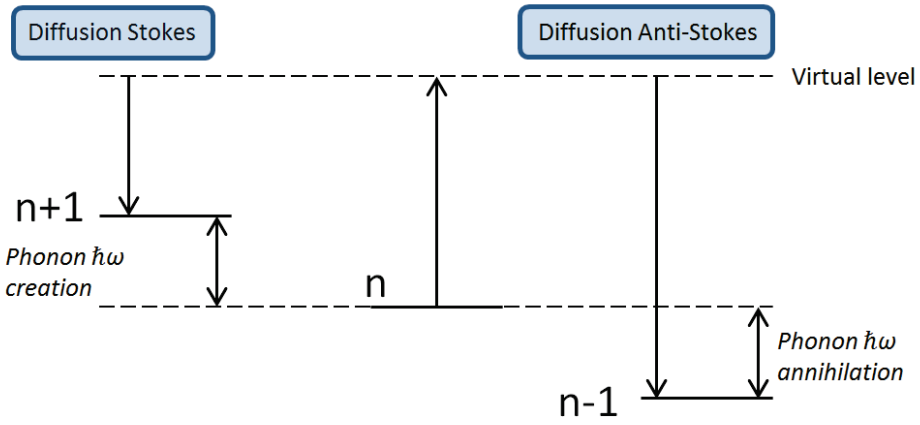


FIGURE 2.4 – Processus de diffusion Stokes et Anti-Stokes d'un point de vue quantique.

est absorbé, ce qui a pour effet d'exciter le système, qui passe d'un état vibrationnel n à un état virtuel. Il y a alors, pour respecter la conservation de l'énergie, création ou annihilation d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$ et d'un photon d'énergie $\hbar\omega_f = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega$. La décomposition spectrale de la lumière diffusée permet d'accéder à l'énergie des différentes vibration présentes dans la matériau.

Dans le cas d'une création, on parle de diffusion Stokes. Dans le cas d'une annihilation, on parle de diffusion Anti-Stokes. On part d'un état excité pour le processus Anti-Stokes, alors que la diffusion Stokes a lieu pour un système dans l'état fondamental, et est de fait plus importante à température ambiante.

Pour une expérience de diffusion de la lumière avec des longueurs d'onde correspondant à la partie visible du spectre électromagnétique, on a 400nm< λ <800nm. En prenant les deux valeurs limites pour k_0 et k, on obtient une valeur maximum pour q qui est d'environ 8.10^{-3}nm^{-1}. Cette valeur est très faible devant les valeurs typiques de la zone de Brillouin dans les cristaux $\approx \pi/a$ (avec a la taille de la maille cristallographique). Ainsi, seuls les phonons de vecteurs d'onde quasi-nuls vont interagir avec la lumière incidente et donner lieu à de la diffusion inélastique. La figure 2.2 montre la relation de dispersion pour une chaine diatomique, avec les branches optiques "O" et acoustiques "A" (toutes deux dégénérées). On voit que les phonons qui ont un vecteur d'onde quasi-nul sont les

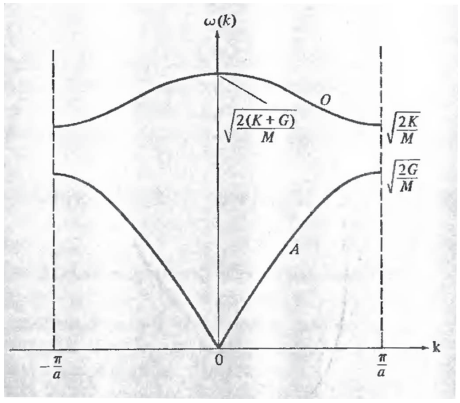


FIGURE 2.5 – courbe de dispersion pour une chaine diatomique [72]

phonons optiques et acoustiques qui sont au centre de la zone de Brillouin. La diffusion issue des phonons optiques est appelée "diffusion Raman", celle issue des phonons acoustiques est appelée "diffusion Brillouin". On observe que les fréquences de ces deux types de phonons sont radicalement différentes. Dans la pratique, la diffusion Brillouin couvre des fréquences de l'ordre de quelques cm^{-1}, et la diffusion Raman s'étend au delà, jusqu'à environ 4000 cm^{-1}. Au-delà des différentes plages de fréquences, les deux types de diffusions diffèrent par le type d'ondes vibrationnelles qu'elles mettent en jeu. La diffusion Brillouin provient des ondes acoustiques qui se propagent dans le matériau, alors que la diffusion Raman provient des modes de vibrations des liaisons atomiques.

2.2.1 Intensité de la diffusion Raman

On va développer l'intensité de la diffusion Raman, et faire apparaitre les différents termes à prendre en compte pour pouvoir interpréter un spectre. Néammoins je ne donnerai pas les étapes du calcul. Celles-ci sont détaillées dans différentes thèses [73–75].

On peut écrire l'intensité de la diffusion Raman comme :

$$\mathrm{I}_{\alpha\beta}(\omega) \propto \frac{g(\omega)\mathrm{C}_{\alpha\beta}(\omega)}{\omega}\left[n(\omega)+1\right] \tag{2.3}$$

Dans cette expression, $g(\omega)$ correspond à la densité d'état vibrationnels, et $n(\omega)$ correspond au facteur de Bose, qui traduit le peuplement de chaque état de $g(\omega)$. $\mathrm{C}_{\alpha\beta}(\omega)$ est appelé le coefficient de couplage lumière-vibration, et traduit l'efficacité de la diffusion de la lumière par chaque mode de vibration. Il s'exprime en fonction des fluctuations de susceptibilité $\frac{\partial\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\omega)}{\partial \mathrm{Q}}$ engendrées par le mode de vibration en question.

$$\mathrm{C}_{\alpha\beta} = \int\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1\mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \frac{\partial\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\omega)}{\partial \mathrm{Q}}\frac{\partial\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_2,\omega)}{\partial \mathrm{Q}} g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{2.4}$$

$g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ est une fonction de corrélation spatiale dans la matériau, et a été traité pour les amorphes par R. Shuker et R. Gammon [76].

Ainsi la spectroscopie Raman ne donne pas une image directe des vibrations et de la structure du matériau étudié, notamment au niveau de l'intensité des modes. Il faut considérer le facteur de population thermique, surtout si les spectres ont été enregistrés à différentes températures. Il faut aussi prendre en compte le facteur de couplage lumière-vibration. Son comportement peut être modélisé en déterminant les fluctuations de susceptibilité à partir du tenseur de déformation locale et du tenseur des constantes élasto-optiques. Il est aussi possible de l'estimer en comparant les spectres Raman aux résultats d'expérience de diffusion inélastique de neutrons ou de mesures de chaleur spécifique, qui permettent d'accéder directement à la densité d'états vibrationnels. Ces expériences [77–80] ont montré que le facteur de couplage évolue de façon monotone avec ω pour les verres. A très basses fréquences $\omega < 20$ cm^{-1} , on a $g(\omega) \propto \omega^2$, et à plus hautes fréquences $\omega > 100$ cm^{-1}, on a $g(\omega) \propto \omega$.

2.2.2 Spectroscopie Raman : Principe de détection et dispositifs expérimentaux

Je vais donc décrire le fonctionnement de l'Aramis de Horiba Jobin-Yvon, un des spectromètres Raman utilisé lors de cette thèse, qui est schématisé figure 2.6. Le faisceau laser

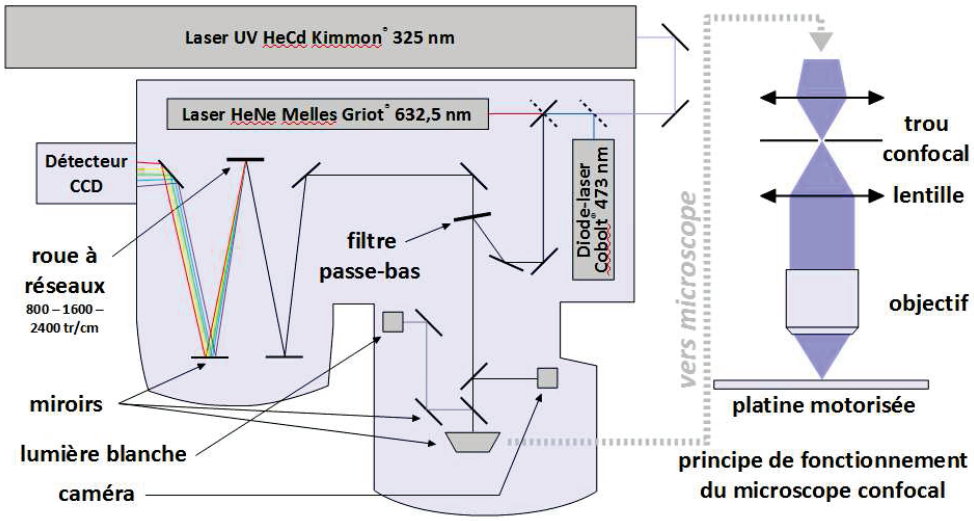


FIGURE 2.6 – Schéma de fonctionnement du spectromètre Raman Aramis

est collimaté, puis envoyé sur un filtre. Ce filtre agit comme miroir et éventuellement affine spectralement le laser. Celui-ci est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope. On a toujours travaillé en rétro-diffusion, donc le faisceau diffusé suit le trajet optique inverse jusqu'au filtre Notch ou Edge, centré sur la longueur d'onde d'excitation. La raie correspondant à la diffusion Rayleigh est donc très fortement attenuée et un passage dans une fente confocale permet d'améliorer la résolution spatiale. La lumière restante est diffracté par un réseau, puis collecté sur une CCD refroidie par effet Peltier.
Au total, quatre spectromètres Raman différents ont été utilisés pour cette thèse : Le Renishaw RM1000 et les spetromètres Aramis et LabRamHR de Horiba Jobin-Yvon au laboratoire à Lyon, et le spectomètre iHR320 de Horiba Jobin-Yvon à l'université Friedrich

Alexandär de Nuremberg en Allemagne. On utilise différents spectromètres principalement pour changer la longueur d'onde du faisceau incident, la résolution ou la plage de fréquences accessible. Néanmoins tous fonctionnent selon le même principe.
Les différences notables résident dans les longueurs d'onde d'excitation utilisées, les réseaux de dispersion et les filtres. Dans ce travail trois longueurs d'onde d'excitation ont été utilisées : un laser vert à 532 nm et bleu à 433 nm et à 488 nm. D'après l'équation B.7 la diffusion Raman est plus importante pour des fréquences d'excitation élevées. De plus il faut parfois éviter un signal de luminescence parasite, beaucoup plus intense que le signal Raman et dans ce cas utiliser une autre longueur d'onde excitatrice permettant de s'éloigner spectralement du spectre du signal de luminescence.
Les réseaux utilisés sont de 1800 traits par millimètre. Néanmoins, pour travailler à basse fréquence il faut parfois acquérir à la fois un spectre du verre et la contribution du milieu transmetteur de pression en mode statique, c'est à dire en gardant le réseau fixe pour pouvoir traiter efficacement le signal. Dans ce cas il faut pouvoir acquérir toute l'étendue du spectre Raman en une acquisition et j'ai donc utilisé un réseau contenant 600 traits par millimètre.
Les spectromètres Renishaw et Aramis sont équipés de filtres Edge, permettant de mesurer la partie Stokes à partir de 100 cm^{-1} environ de la raie Rayleigh. Les spectromètres LabRam et iHR320 sont ou ont été équipés de filtres super-notch, qui filtrent le signal très près de la raie Rayleigh, puisque le signal peut être mesuré dès 10 cm^{-1}. Ce sont ces spectromètres qui ont été utilisés pour enregistrer des spectres Raman à basses fréquences.

2.2.3 Spectres Raman des échantillons

Dans cette partie, je vais présenter les spectres Raman des différents échantillons, et faire le lien avec la structure des verres silicatés et de GeO_2 détaillés dans le chapitre précédent. Je vais commencer par présenter les verres entièrement polymérisés SiO_2 et GeO_2, les verres partiellement dépolymérisés et la signature Raman des sites Q_n.

Le verre d'oxyde de germanium GeO_2
Le spectre Raman de l'oxyde de Germanium est présenté figure 2.7. On distingue plusieurs bandes larges, qui correspondent à différents modes de vibrations dans le verre. Je vais rappeler l'attribution de ces différentes bandes.

— La bande à 420 cm^{-1} est appelée bande principale. Elle correspond au mode de torsion (bending) de la liaison Ge-O-Ge. Cette bande et son équivalent dans la silice ont longtemps été considérés comme un mode d'étirement [19]. Des simulations numériques [81] et l'utilisation croisée de spetrocopies Infrarouge, Raman et Hyper Raman [82] ont permis de mieux définir les modes de vibrations des amorphes, et ont permis de conclure sur la nature de ce mode particulier. Le modèle à force centrale développé par Sen et Thorpe [83] permet de relier le nombre d'onde des modes de torsion aux angles des liaisons inter-tétraèdres correspondantes :

$$\nu_{BP}^2 = \frac{\alpha_{Ge-O}}{m_0}\left[1 + \cos\theta_{Ge-O-Ge}\right] \tag{2.5}$$

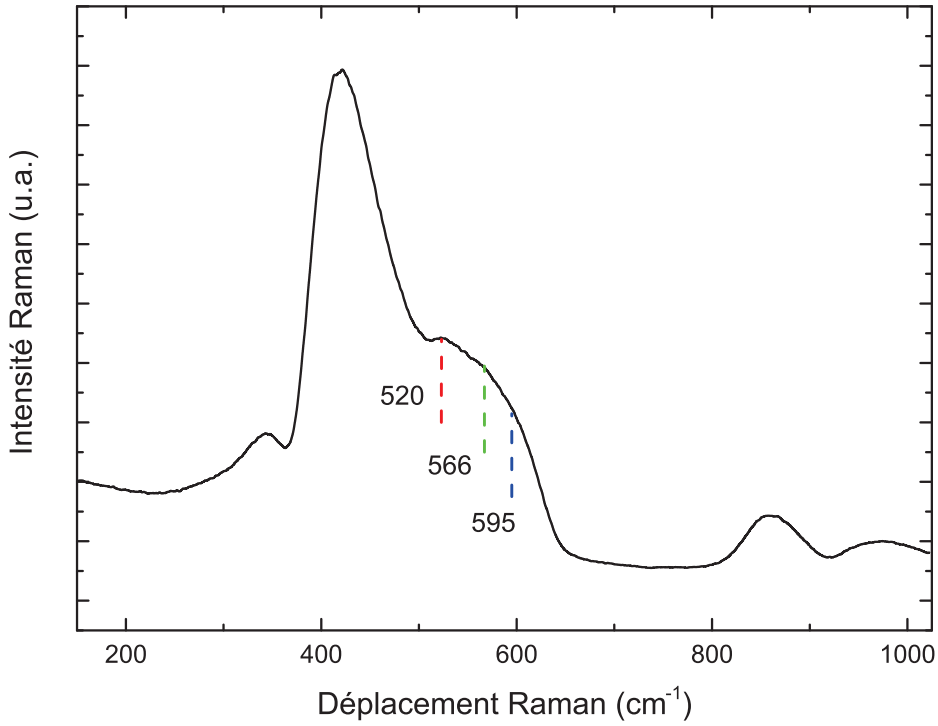


FIGURE 2.7 – Spectre Raman du verre d'oxyde de Germanium GeO_2

où α_{Ge-O} et m_O représentent la constante de force de la liaison Ge-O et la masse de l'atome d'oxygène.

— La bande à 520 cm^{-1} est appelée bande D2 ou bande de défauts. Il s'agit du mode de respiration des anneaux à trois tétraèdres [81]. Les anneaux comprenant de quatre à dix tétraèdres ne sont pas observables en spectroscopie Raman dans le cas du verre de GeO_2.
— Il a été porposé que les bandes à 566 et 595 cm^{-1} proviennent du split TO-LO du mode d'étirement de la liaison Ge-O [19].
— Dans la même étude, il a été proposé que les bandes à 860 cm^{-1} et au-delà proviennent du split TO-LO du mode d'étirement antisymétrique de la liaison Ge-O-Ge [19].
— L'attribution de la bande à 345 cm^{-1} est discutée. Il s'agirait du mouvement de l'atome de germanium dans sa cage d'oxygène [19].

La silice SiO_2

Le spectre Raman de la silice est présenté sur la figure 2.8 et l'attribution des différentes bandes est détaillée ci-dessous :

— La bande à 440 cm^{-1} correspond à la bande principale. C'est donc la bande représentative du mode de bending Si-O-Si et l'équation 2.5 reste valable [26, 82].
— Les bandes à 490 et 600 cm^{-1} correspondent au mode de respiration des anneaux à

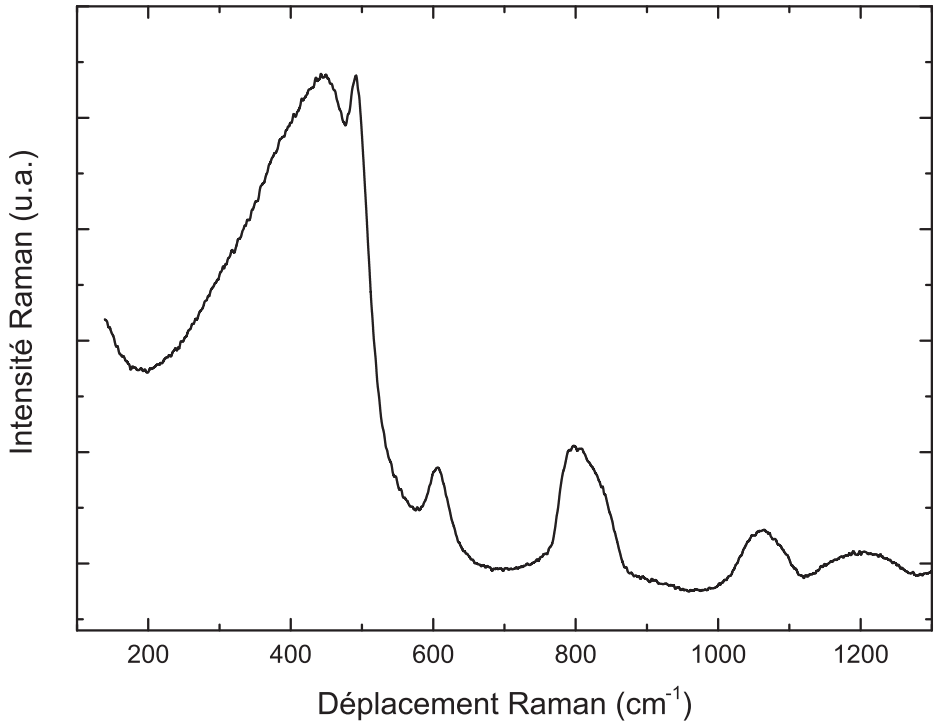


FIGURE 2.8 – Spectre Raman du verre de silice SiO_2

quatre et trois tétraèdres respectivement [84–86].

— Les bandes à plus hautes fréquences sont plus délicates à interpréter. L'analyse de la densité d'états vibrationnelle obtenue par simulation numérique montre que les modes précédents correspondent bien à des modes de torsion (bending) de la liaison Si-O-Si, principalement associés à des mouvements de l'atome d'oxygène [26, 85]. Au-delà l'intensité de la densité d'états vibrationnels provient aussi, puis surtout, du stretching, avec un changement autour de 800 – 900 cm^{-1}. Ainsi la bande à 800 cm^{-1} contient à la fois du bending et du stretching asymétrique localisé dans le tétraèdre SiO_4 [82, 87]. Ces modes sont qualitativement identiques aux modes à 566 cm^{-1} et 595 cm^{-1} dans le GeO_2.
— Les bandes à 1060 et 1200 cm^{-1} ont été identifiées comme des modes de stretching grâce aux spectres pris en infrarouge et en Hyper-Raman [82]. L'étude de ces modes dans des verres dépolymérisés montrent leur grande sensibilité à la concentration de $SiO_4^{(4-n)-}$, n étant le nombre d'oxygènes liants du tétraèdre. De plus, le rapport entre leurs intensités respectives suit le facteur de dépolarisation prévu selon les règles de sélection du groupe d'espace T_d, c'est à dire pour des vibrations circonscrites au tétraèdre SiO_4. Ce sont donc deux modes d'étirement présents dans le tétraèdre SiO_4 [82].

On peut noter que l'analogie entre les verres SiO_2 et GeO_2 remet en cause l'attribution des bandes données par [19] pour le spectre Raman du verre GeO_2. D'une part, on sait

que les structures de ces deux composés vitreux sont similaires (mais pas identiques), et on doit retrouver les mêmes bandes sur le spectre Raman, éventuellement à des positions différentes. D'autre part les parties haute fréquence des spectres Raman des deux verres sont très similaires. On peut interpréter les deux bandes hautes fréquences comme dans le verre de GeO_2 comme équivalentes aux bandes hautes fréquences dans la silice. C'est cette interprétation que nous avons suivie lors de ce travail de thèse.

Les unités Q_n

Enfin on a vu que l'ajout d'ions alcalins a pour effet de dépolymériser le réseau, en brisant les chaines Si-O-Si avec l'apparition d'oxygènes non-pontants. On se réfère à ces sites comme des sites "Q_n", n étant le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de silicium. Pour illustrer l'influence des ions modificateurs de réseau sur le spectre Raman, je présente sur la figure 2.9 les spectres des verres binaires SiO_2–Na_2O, appelés verres NSx (tels que $XSiO_2$–Na_2O), d'après l'étude de Bernard Hehlen et Daniel Neuville [88] :

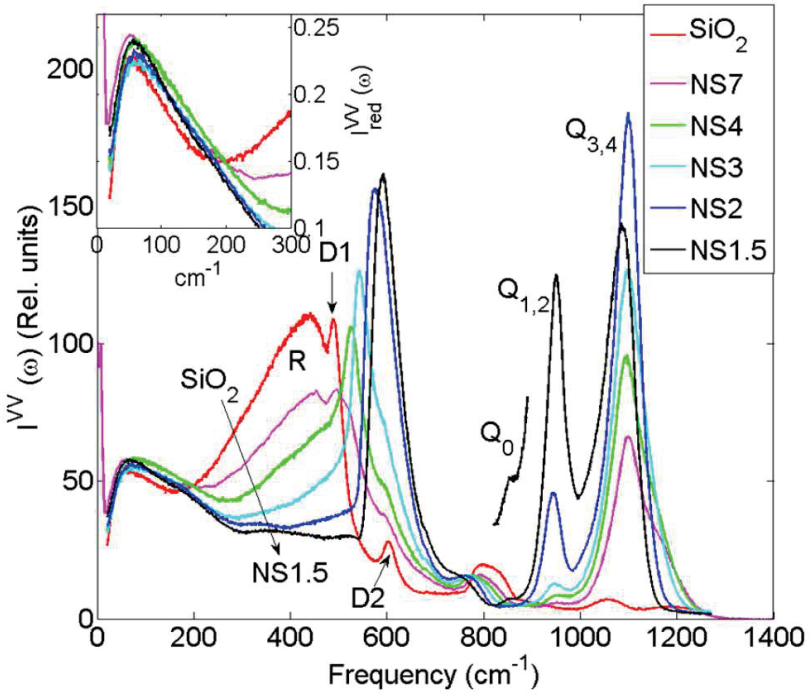


FIGURE 2.9 – Spectres Raman de verre binaires NSX tels que $XSiO_4$–Na_2O [88]. L'insert montre la région du pic boson.

On observe bien que l'ajout de sodium provoque l'apparition de bandes de plus en plus intenses à hautes fréquences. Ce sont les modes d'étirement des liaisons Si-O dans les espèces Q_n. La nature des sites Q_n et leur concentration suivent bien la concentration en sodium. En effet, plus il y a de sodium dans le verre, plus on observe des sites présentant une forte dépolymérisation ($Q_4 \rightarrow Q_0$), et dans des proportions de plus en plus grandes, avec des bandes Raman de plus en plus intenses à hautes fréquences. Il a été

montré que les positions en fréquences de ces bandes varient en fonction de la composition, de la pression et de la température [89]. Plus spécifiquement, Malfait *et al.* ont utilisé l'analyse par composantes principales sur un grand nombre de spectres Raman d'échantillons ayant une proportion variable de sodium [90]. Ils ont pu extraire les contributions de chaque espèce Qn au niveau du spectre Raman. Nous présentons leurs résultats dans la figure 2.10, qui est issue de leur article [90]. Sur la base de ces résultats, les auteurs

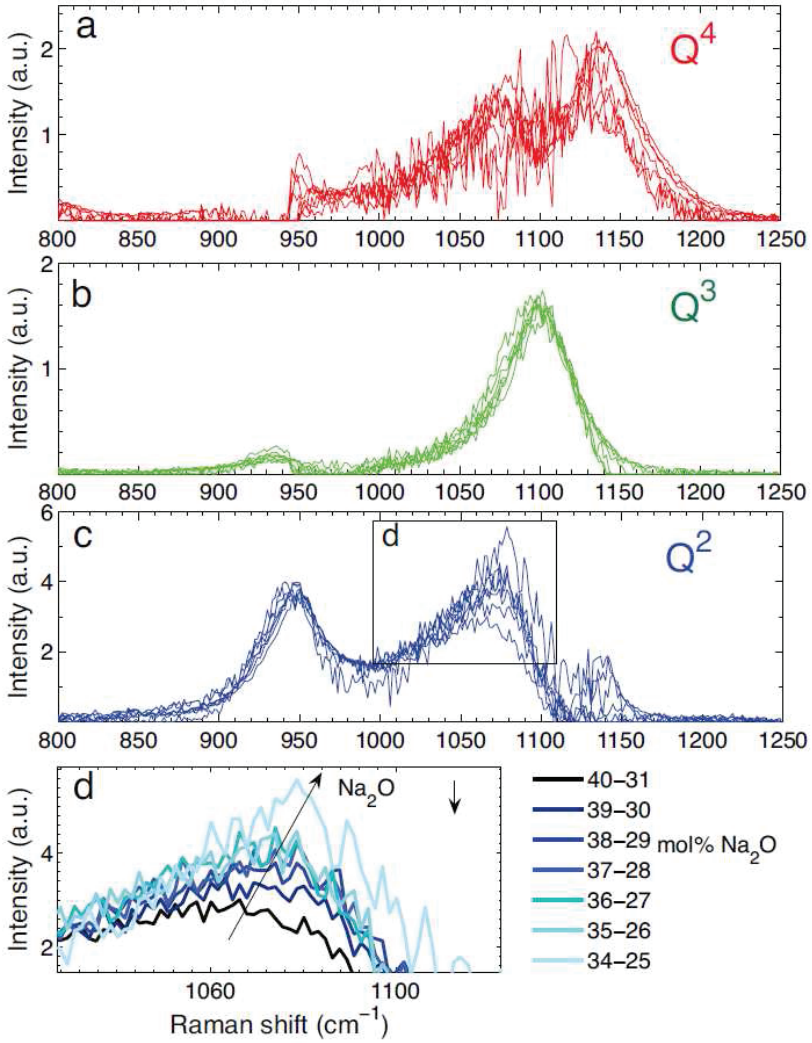


FIGURE 2.10 – Contributions de chaque espèce Qn au spectre Raman d'un verre $SiO_{2(1-x)} - Na_2O_{(x)}$ dans la gamme $25\% \leqslant x \leqslant 40\%$ [90].

proposent que chaque espèce Qn donne lieu à deux contributions dans les bandes Raman situées entre 900 et 1300 cm^1, et que ces contributions ne varient pas en première approximation avec la composition. Seule la composante à plus haute fréquence du massif attribué aux unités Q_2 augmente en intensité et se décale vers les hauts nombres d'onde lorsque la proportion de sodium diminue.

Dans la figure 2.9, on observe également une modification du spectre dans la région 200 et 700 cm^{-1} lors de l'ajout de sodium. On a vu que cette région du spectre contient les modes de torsion (bending) de la liaison Si-O-Si. Ces modes se trouvent modifiés lorsqu'ils mettent en jeu des espèces Q_n [91, 92]. Ainsi la bande principale qui met en jeu les sites Q_4 décroit en intensité avec la dépolymérisation, tandis que son équivalent avec des Q_3 augmente. Cette dernière est visiblement plus fine et se trouve à un nombre d'onde plus élevé, ce qui témoigne d'un angle ayant une distribution plus fine et une valeur moyenne plus élevée.

L'insert de la figure 2.9 insiste sur une gamme de fréquence, proche de la raie Rayleigh, dans laquelle on trouve une signature spectroscopique propre aux matériaux amorphes : le pic boson. Ce pic boson est dû à un excès de modes vibrationnels par rapport à la théorie de Debye, mais l'interprétation du pic et l'origine de cet excès font l'objet d'un débat. Comme nous ne traitons pas du pic boson dans ce travail, je ne présente pas les modèles permettant de discuter de son origine. Il fait quand même consensus qu'il provient de l'ordre nanométrique du verre, le plus lointain.

2.2.4 Intensité de la diffusion Brillouin

L'intensité de la diffusion Brillouin pour des phonons longitudinaux et transverses est [69, 93] :

$$I_L = \frac{I_0 V \pi^2 k_b T \varepsilon^4}{\lambda_0^4 \rho v_L^2} |p_{44} + (p_{12} + p_{44}) \cos\theta|^2 \tag{2.6}$$

$$I_T = \frac{I_0 V \pi^2 k_b T \varepsilon^4}{\lambda_0^4 \rho v_T^2} |p_{44}|^2 \cos^2(\theta/2) \tag{2.7}$$

où I_0 et λ_0 sont l'intensité et la longueur d'onde de l'onde incidente, V le volume sondé, k_B et T la constante de Boltzmann et la température. ε et p_{ij} sont la constante diélectrique et les coefficients élasto-optiques de Pockels correspondant au couplage entre les phonons acoustiques et la lumière. Enfin ρ, $v_{L/T}$ et θ représentent la densité, la vitesse du son (longitudinale ou transverse) et l'angle entre les vecteurs d'ondes des photons initial et final **k** et **k'**.

Considérons maintenant la conservation de l'impulsion et de l'énergie lors de l'interaction photon-phonon, schématisée figure 2.11 : on obtient :

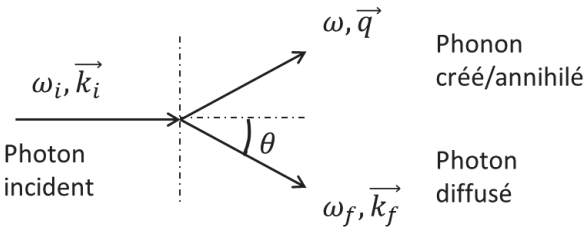


FIGURE 2.11 – Interaction photon phonon

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f \pm \mathbf{q} \tag{2.8}$$

$$\omega_i = \omega_f \pm \omega \tag{2.9}$$

Par simplicité, on ne va considérer que le processus Stokes, c'est à dire la création d'un phonon :

$$q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(\theta) \tag{2.10}$$

Si le matériau est isotrope (sans biréfringence), avec un indice optique identique pour les deux photons, on a $k_i c = n\omega_i$ et $k_f c = n\omega_f = n(\omega_i - \omega)$, et donc :

$$q^2c^2 = n^2\omega_i^2 + n^2(\omega_i - \omega)^2 - 2n^2\omega_i(\omega_i - \omega)\cos\theta \tag{2.11}$$

ou bien :

$$\frac{q^2c^2}{n^2\omega_i^2} = \frac{\omega^2}{\omega_i^2} + 4\left(1 - \frac{\omega}{\omega_i}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \tag{2.12}$$

Comme on l'a vu dans la partie B.1, on a $\omega \ll \omega_i$, donc $\omega_i \approx \omega_f$ et on peut simplifier :

$$\frac{qc}{n\omega} = 2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.13}$$

En fonction de la longueur d'onde, la relation fréquemment utilisée s'écrit :

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda_0}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.14}$$

Dans le cas de la diffusion Brillouin, c'est à dire dans le cas des milieux continus, on sait que la relation de dispersion pour les vibrations acoustiques est linéaire à faible valeur de $\mathbf{q}$, comme on peut le voir figure 2.2, soit $\omega = q\upsilon$. υ correspond à la vitesse du son, transverse ou longitudinale selon la branche acoustique.
Dans la configuration rétro-diffusée correspondant à celle utilisée dans ce travail, $\theta = 180°$ et l'expression du déplacement Brillouin est :

$$\omega = \frac{2n\upsilon}{\lambda_0}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.15}$$

Toujours dans le formalisme des milieux continus, la vitesse du son dépend uniquement des coefficients élastiques et de la densité. Pour un matériau isotrope, il n'y a que deux coefficients élastiques linéairement indépendants C_{11} et C_{44}, et on peut écrire :

$$\upsilon_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{2.16}$$

$$\upsilon_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \tag{2.17}$$

A partir des valeurs de C_{11} et C_{44} on peut déduire le module d'Young E, le coefficient de Poisson ν, et les modules de compressibilité et de cisaillement B et G :

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}} \tag{2.18}$$

$$\nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44)}} \tag{2.19}$$

$$G = C_{44} \tag{2.20}$$

$$B = 3C_{11} - \frac{3}{4}C_{44} \tag{2.21}$$

La spectroscopie Brillouin est un outil très puissant puisque son utilisation permet de connaitre l'évolution des modules élastiques sous contrainte. Néanmoins, expérimentalement ceci n'est pas aisé car il faut connaitre l'indice optique et la densité du matériau. En pratique, la spectroscopie Brillouin réalisée avec deux angles de collection différents permet de mesurer l'indice optique. Il existe également une géométrie particulière, la géometrie "plaquette", pour laquelle l'indice optique n'impacte plus le déplacement Brillouin [94–96].
Comme nous n'avons pas la possibilité de travailler en angle résolu en cellule à enclumes de diamants, ou à haute température lors de cette thèse, nous avons uniquement travaillé en configuration rétro-diffusée. Toutefois, même si nous n'avons pas eu accès aux constantes élastiques, il est néanmoins possible d'établir qualitativement l'évolution de celles-ci si on connait par ailleurs l'évolution de la densité et de l'indice optique.

2.2.5 Spectroscopie Brillouin : Principe de détection et dispositifs expérimentaux

Les fréquences des décalages sondés en spectroscopie Brillouin sont beaucoup plus faibles que ceux à la base de la spectroscopie Raman. Typiquement l'ordre de grandeur est de quelques dizaines de GHz (1 GHz = 30cm^{-1}). De fait, la séparation entre la diffusion Rayleigh et les pics Brillouin ne peut pas être résolue par des réseaux. Pour cela on utilise un interféromètre basé sur les propriétés des cavités Fabry-Pérot.

Une cavité Fabry-Pérot est constituée de deux miroirs parallèles caractérisés par un coefficient de réflexion R, et séparés par une distance d. Les rayons lumineux issus des différents passages aller-retour dans la cavité vont créer une figure d'interférences d'anneaux concentriques. L'intensité en sortie de la cavité est donnée par la fonction d'Airy 2.22, représentée figure 2.12.

$$I(\lambda) = \frac{T_0}{1 + M\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)^2} \tag{2.22}$$

T_0 correspond à la transmission maximale. On a $M = \frac{4R}{1-R^2}$ et $\varphi = \frac{4\pi d}{\lambda}$ est le déphasage pour une onde en incidence normale après un passage (aller-retour) dans la cavité.
Les pics de transmission élevée sont émis lorsque que le déphasage correspond à un nombre entier p de longueur d'onde : $\nu = \frac{pc}{2d}$.
La figure 2.12 fait apparaitre deux notions importantes. La finesse F de la cavité est définie comme le rapport entre l'espace entre deux ordres de diffusion successifs $\Delta\nu$,appelé intervalle spectral libre, et la largeur des pic $\delta\nu$:

$$F = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \tag{2.23}$$

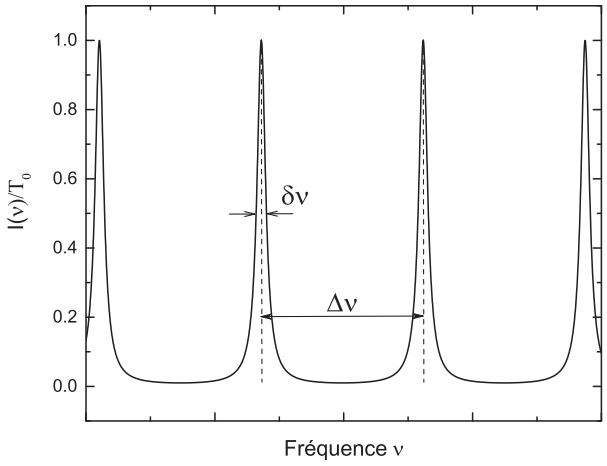


FIGURE 2.12 – Fonction d'Airy normalisée. $\delta\nu$ représente la largeur à mi-hauteur du pic, tandis que $\Delta(\nu)$ est appelé intervalle spectral libre

Enfin le contraste de la cavité est défini comme le rapport entre les intensités maximum et minimum :

$$C = \frac{I_{MAX}}{I_{min}} = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 \tag{2.24}$$

Pour un coefficient de réflexion qui vaut R = 0.95, on obtient un contraste de $C = 1{,}5.10^3$. Or le contraste entre la diffusion Rayleigh (I_R) et la diffusion Brillouin (I_B) est beaucoup plus élevé : $I_R/I_B \approx 10^{10}$. Pour résoudre les pics associés à la diffusion Brillouin, il faut donc faire plusieurs (n) passages dans la cavité [97]. Le contraste vaut alors :

$$C = \frac{I_{MAX}}{I_{min}} = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^{2n} \tag{2.25}$$

Normalement, on peut analyser la diffusion Brillouin. Toutefois, un interféromètre basé sur une seule cavité Fabry-Pérot pose un problème majeur : le recouvrement d'ordre supérieur. Pour éviter ce problème, la solution mise en place par JR Sandercock a été d'utiliser deux Fabry-Pérot successifs, avec des largeurs de cavité légèrement différentes [98].Pour deux largeurs de cavité différentes d_1 et d_2 , il y a transmission aux fréquences $\nu_1 = \frac{p_1 c}{2d_1}$ et $\nu_2 = \frac{p_2 c}{2d_2}$. Si $\frac{d_1}{d_2} = \frac{p_1}{p_2}$, on a $\nu_1 = \nu_2$. On appelle ce système un Tandem Fabry-Pérot, que nous schématisons figure 2.13 Dans ce système, si la largeur de la première cavité vaut L_1, celle de la seconde cavité vaut $L_2 = L_1 \cos\theta$. Dans ce cas les ordres supérieurs sont éliminés par la seconde cavité car ils ne satisfont pas la relation $\varphi = p\lambda$. Des traces de ces ordres supérieurs peuvent éventuellement être visibles sur le spectre Brillouin, on les appelle alors des ghosts, et ils ne gênent généralement pas la mesure. L'interféromètre complet constitue un montage expérimental assez délicat. En effet, le parallélisme des deux cavités et leur largeur doit être maintenue avec une tolérance extrêmement fine (20 Å), pendant un temps qui peut être très long, typiquement plusieurs heures. Ceci est

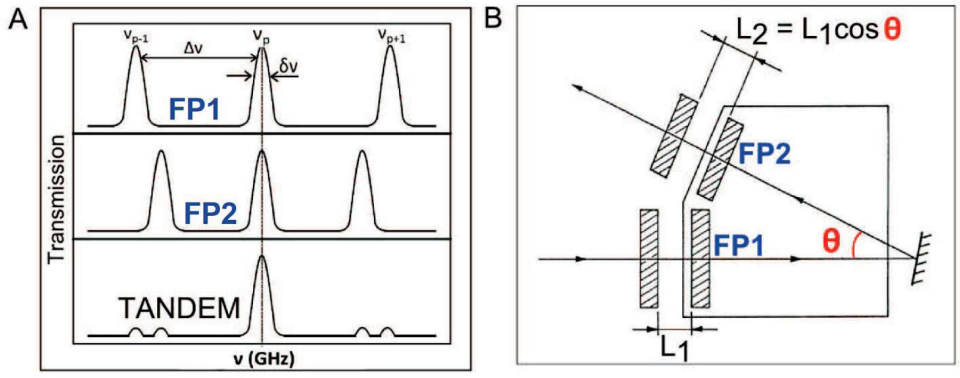


FIGURE 2.13 – A - Intensité diffusée par chacune des cavités Fabry-Pérot, et intensité diffusée par les cavités en tandem. B - Schéma du montage expérimental avec les deux cavités. Schéma tiré de [99]

réalisé à l'aide de céramiques piezo-électriques, asservies à la transmission du pic de diffusion Rayleigh. Pour plus d'informations sur ce montage, on peut consulter [98] ou le manuel d'utilisation du spectromètre [100].

2.2.6 Spectroscopies Raman et Brillouin couplées

A l'université Friedrich-Alexander d'Erlangen(-Nuremberg), dans l'équipe du Pr. Dr. Dominique de Ligny, nous avons eu l'opportunité de travailler sur une configuration expérimentale qui permet de coupler les spectroscopies Raman et Brillouin. Le schéma de la configuration expérimentale, mise en place par le Dr. Alexander Veber, est présenté figure 2.14. On utilise un laser "Coherent Sapphire SF" émettant à 488 nm comme source. L'utilisation combinée d'une lame demi-onde et d'un beam splitter polarisé (BS1) permet de moduler la puissance du faisceau. Une seconde lame demi-onde permet de régler la polarisation. Le faisceau est collimaté et agrandi (3 x) pour profiter au mieux des filtres notch NF. Le premier filtre notch agit comme un miroir, et permet d'affiner la raie laser. Deux nouveaux beam splitter permettent de coupler le faisceau à une lumière blanche et une caméra, pour imager le plan focal. Environ 30 % de la puissance émise par le laser arrive sur l'échantillon. Comme on travaille en rétro-diffusion, on récupère la lumière émise à 180°, qui suit le même trajet en sens inverse jusqu'au filtre NF1, où les diffusions Rayleigh et Brillouin sont refléchies, tandis que la diffusion Raman passe est transmise au travers des filtres NF1, NF2 et NF3. L'utilisation de trois filtres améliore les performances du montage et permet de travailler jusqu'à 5 cm^{-1} de la raie Rayleigh. Le faisceau qui passe au travers des filtres notch est acheminé jusqu'à un spectromètre Raman iHR 320 de Horiba.
Le faisceau réfléchi continue le trajet optique jusqu'à la lame demi-onde qui tourne la polarisation de 90° et cette lumière polarisée est déviée par le beam splitter BS1 pour être acheminée vers le spectromètre Brillouin "TFP-2 HC" (JRS Scientific Instruments).

Nous avons utilisé ce montage expérimental pour suivre *in-situ* la structure d'échan-

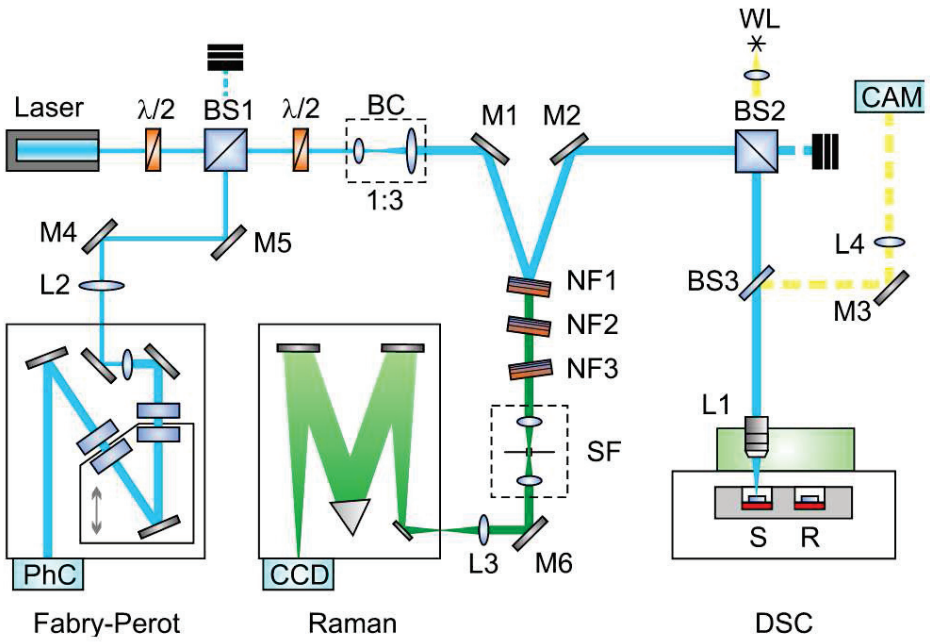


FIGURE 2.14 – Schéma du montage expérimental avec le calorimètre et les spectromètres Raman et Brillouin

tillons de verres lors de recuit à haute température. Le chauffage est assuré par un calorimètre, symbolisé par le sigle DSC (pour Differential Scanning Calorimetry) dans la figure 2.14. Les lettres S (Sample) et R (Reference) correspondent aux deux fours du calorimètre. Bien que prometteuses, les expériences de calorimétrie ne révèlent pas de résultats significatifs pour le moment. Nous n'aborderons donc pas cette partie dans ce manuscrit.

2.3 Diffusion des rayons X

Bien que la plupart des mesures aient été réalisés par spectroscopies vibrationnelles au laboratoire, nous avons également bénéficié d'une dizaine de jours à l'ESRF pour faire des mesures de diffraction de rayons X en utilisant un rayonnement synchrotron sur la ligne BM26.

Classiquement, le but d'une expérience de diffraction de rayons X est d'obtenir les distances inter-atomiques, que l'on peut déduire du facteur de structure. En effet, l'intensité diffusée correspond au facteur de structure total, qui s'exprime comme :

$$F(q) = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} c_\alpha c_\beta f_\alpha(q) f_\beta^*(q)\Big[S_{\alpha\beta}(q) - 1\Big] \tag{2.26}$$

α et β dénotent les espèces chimiques, c_α correspond à la fraction atomique. $f_\alpha(q)$ et $f_\alpha^*(q)$ sont les facteurs de forme atomiques. Enfin $S_{\alpha\beta}(q)$ correspond au facteur de structure partiel dans le formalisme de Faber-Ziman ($S_{\alpha\beta}(q) = S_{\beta\alpha}(q)$ pour les liquides et les

amorphes).
Par transformée de Fourier inverse, on obtient les fonctions de corrélations de paires partielles :

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}q \; q \left[S_{\alpha\beta}(q) - 1 \right] \sin(qr) \tag{2.27}$$

où r est une distance dans l'espace réel et ρ la densité atomique.

Il est alors possible, en théorie, de connaitre l'environnement immédiat des différents atomes. Il existe même des techniques dites "sites spécifiques" qui permettent de différencier les atomes de la même espèce chimique mais avec des environnements différents, l'utilisation croisée de diffraction de rayons X et de neutrons notamment. Dans les verres, la symétrie de la structure à courte distance n'est valable que sur quelques distances interatomiques. Au-delà, la probabilité de trouver un atome en fonction de la distance r par rapport à un atome de référence devient constante. Cela s'illustre sur la fonction de corrélation de paires ou le facteur de structure, par exemple figure 2.15, qui représente les fonctions de corrélations de paires totale $T(r)$ et partielles $g_{ij}(r)$ de la silice vitreuse et cristalline, d'après [101]. Il s'agit de résultats issus de diffraction de neutrons, mais l'effet

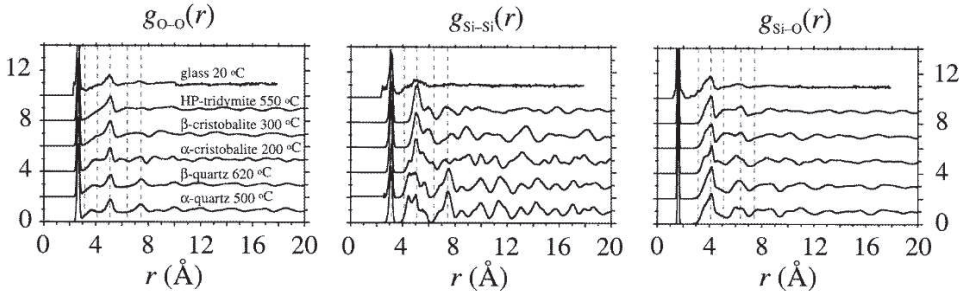


Figure 2.15 – Fonction de corrélation de paires totale $T(r)$ et partielle $g_{ij}(r)$ pour du SiO_2 vitreux et cristallin, obtenue par diffraction de neutrons, d'après [101]. Les lignes pointillées correspondent aux pics distincts de $T(r)$ au delà de (3 Å)

reste le même. On voit bien que les fonctions de corrélation de paires tendent rapidement vers une constante, alors qu'elles sont toujours bien définies pour les polymorphes de la silice aux grands r.

Pour une étude "classique" du facteur de structure, Philip Salmon a publié récemment une revue importante sur l'évolution en pression des signaux issus de diffraction de rayons X et de neutrons pour les principaux verres d'oxyde (SiO_2, B_2O_3, GeO_2 et GeS_2) [55].

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à deux aspects particuliers de la diffraction des matériaux amorphes : le First Sharp Diffraction Peak (FSDP) et l'intensité de diffraction à moment de transfert nul $I(q = 0)$.

2.3.1 Diffraction des rayons X, le First Sharp Diffraction Peak

Le First Sharp Diffraction Peak (FSDP) est un pic supplémentaire qui apparait dans le facteur de structure des matériaux amorphes par rapport à leurs équivalents cristallins. Il est universel, c'est à dire qu'on le retrouve dans les diffractogrammes de *tous* les

matériaux amorphes solides, il s'agit donc de diffraction. Il a un comportement anormal pour plusieurs raisons : Sa position ($\approx 1 - 1{,}5\,\text{Å}^{-1}$) correspond à des grandes distances dans l'espace réel (> 0.4 nm). Il a été montré que la relation 2.27 donne sensiblement le même résultat avec ou sans le FSDP [102]. L'intensité du FSDP augmente avec la température, à l'inverse de tous les autres pics de S(k) [103–105], et c'est le pic le plus sensible par rapport à la pression, son intensité diminuant fortement avec une augmentation de pression [55]. Le moment de transfert très faible ($\approx 1 - 1{,}5\,\text{Å}^{-1}$) du FSDP suggère qu'il provient de l'ordre intermédiaire, et de nombreuses interprétations ont été proposées (voir par exemple l'introduction de l'article [106]). La plupart de ces interprétations s'éliminent car elles ne sont pas universelles, et tentent d'expliquer le FSDP dans un type de verre. En particulier, toutes les interprétations qui visent à justifier le FSDP à partir de rémanence de structure cristalline se heurtent à la présence du FSDP dans certains liquides [107–109].

S. R. Elliott a proposé une interprétation du FSDP comme étant une manifestation de l'arrangement des vides interstitiels présents entre les "cation centered clusters", c'est à dire les tétraèdres dans les verres qui nous importent [16, 102, 110, 111].
Elliott suggère que le pré-pic que constitue le FSDP apparait naturellement dans les corélations vide-vide, c'est à dire $S_{CC}(q)$ lorsque l'on exprime le facteur de structure total à partir des facteurs de structure partiels $S_{CC}(q)$, $S_{NN}(q)$ et $S_{CN}(q)$ défini par Bhatia et Thornton [112] pour un alliage binaire, si on considère que les espèces mises en jeu sont des atomes (ou des clusters) et le vide qui les sépare. Elliott a simulé une structure de silicium amorphe (13824 atomes), pour laquelle il a déterminé les facteurs de structure partiels et le facteur de structure total. Dans ce cas, on observe bien une corrélation entre le facteur de structure partiel $S_{CC}(q)$ et le FSDP.

Malheureusement, des mesures plus récentes [113] ont montré l'absence de pré-pic dans le facteur de structure partiel $S_{CC}(q)$ dans la silice SiO_2. Néanmoins l'idée de lier le FSDP aux vides présents dans la structure vitreuse est restée. Dans ce travail, nous nous sommes appuyés sur deux modèles relativement récents, dont les conclusions sont très similaires, et qui présentent l'avantage d'expliquer l'origine et le comportement du FSDP sans s'appuyer sur une structure vitreuse particulière. Le premier a été proposé par A.C. Wright dès 1994 [114], mais a reçu un fort soutien expérimental plus récemment par Mei *et al.* [113]. Dans ce modèle, le FSDP provient de la périodicité de cages définies par les vides que représentent les anneaux. Les frontières de ces cages sont illustrées dans la partie (a) de la figure 2.16, d'après [113]. Dans ce cas, le FSDP est principalement issu des corrélations O-O et Si-O, comme le montrent les facteurs de structure partiels $S_{SiO}(q)$ et $S_{OO}(q)$. Ce modèle permet d'expliquer simplement le comportement du FSDP avec la pression et la température. Pour comprendre la dépendance en température de l'intensité de diffraction, il faut la développer :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\rho + \left(\frac{\partial I}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \tag{2.28}$$

Pour tous les pics hors FSDP, $(\partial I/\partial T)_\rho$ est négatif d'après la théorie de Debye-Waller. Les simulations indiquent que $(\partial I/\partial \rho)_T$ est positif ou nul et le coefficient d'expansion ther-

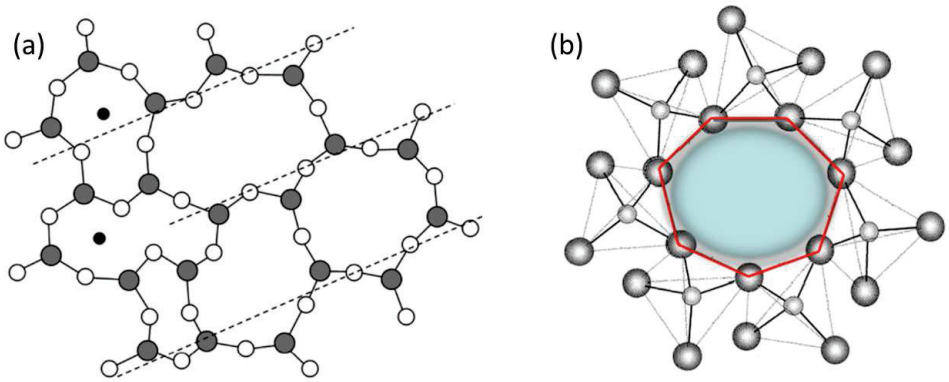


FIGURE 2.16 – Frontière des cages en pointillé et incorporation des atomes de Be dans le modèle de Mei (a). Vide interstitiel dans le modèle de Cupri (b).

mique $(\partial\rho/\partial T)_p$ est négatif. On retrouve une intensité de diffusion décroissante avec la température. La silice amorphe constitue une exception car son coefficient d'expansion thermique est quasi-nul, et même positif à basses températures. Expérimentalement, le FSDP de la silice bouge effectivement très peu en température [115]. Pour le FSDP en revanche, une augmentation induit nécessairement une réduction des vides interstitiels, donc $(\partial I/\partial\rho)_T$ devient négatif. Dans ce cas, le signe de $(\partial I/\partial T)_p$ dépend du poids relatif des deux termes dans le terme de droite de l'équation 2.28, et on peut retrouver une décroissance du FSDP avec la température. On comprend bien qu'une compression diminue la taille des vides interstitiels, ce qui explique que le FSDP s'écroule sous pression.
Mei *et al.* ont testé la validité de leur modèle en observant les variations du FSDP lors de l'introduction de béryllium dans la matrice vitreuse. En effet des mesures RMN ont prouvé que les atomes de Be s'incorporent dans la silice sans en perturber la structure, simplement en remplissant les vides, comme illustré figure 2.16, résultat confirmé en diffraction X par Mei *et al.*. Dans ce cas, on observe bien une diminution du FSDP, lié à la disparition progressive des cages avec le taux de Be.

Pour le second modèle, développé par Cupri *et al.* [116], le FSDP ne provient plus de cage, mais des limites d'un seul cycle, comme illustré sur la partie (b) de la figure 2.16. Néanmoins, en considérant les deux illustrations côte à côte, on voit que les deux modèles se rejoignent, la taille des cycles étant la distance inter-cage. En particulier les mêmes explications permettent d'expliquer le comportement du FSDP en fonction de la pression et de la température. De plus, la position Q_1 et la largeur du pic ΔQ_1 indiquent la périodicité R et la distance de cohérence D des corrélations, la périodicité correspondant à la taille moyenne des cycles :

$$R \approx 2\pi/Q_1 \tag{2.29}$$

$$D \approx 2\pi/\Delta Q_1 \tag{2.30}$$

Le second modèle intègre les effets de la modification de la structure vitreuse par d'autres oxydes, en particulier pour des cations alcalins. La figure 2.17, tirée de l'article [116], montre l'évolution du facteur de structure d'un verre $(M_2O)_x(B_2O_3)_{1-x}$, avec M = Li,

Na, K, Cs. Dans la partie (a) la proportion d'oxyde d'alcalin est fixée à 14% molaire. Se-

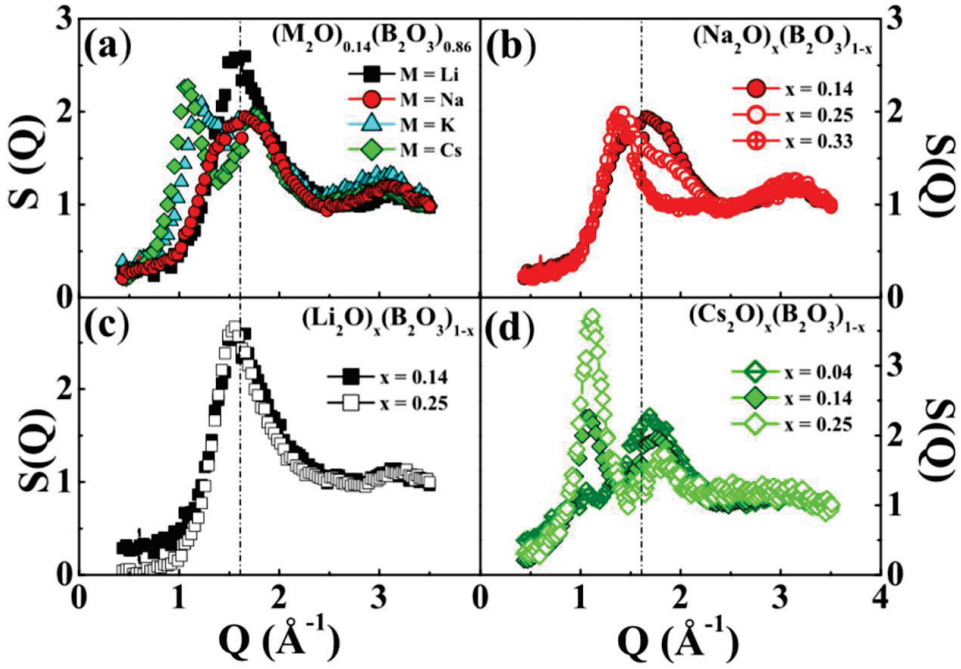


FIGURE 2.17 – Facteur de structure S(Q) pour des verres $(M_2O)_x(B_2O_3)_{1-x}$: pour différents cations M à $x = 0{,}17$ (a) ; M = Na (b) ; M = Li (c) et M = Cs (d). La ligne pointillée indique la position du FSDP (1,37 $Å^{-1}$) du verre de (B_2O_3) pur. Figure tirée de [116].

lon l'espèce ajoutée au verre de Bore, on observe ou non l'apparition d'un second pic, situé en deçà du FSDP observé pour le verre B_2O_3 pur, marqué par la ligne pointillée noire. Cela signifie que l'on observe deux FSDP, émanant de deux types de périodicités différentes. L'un des deux correspond à la matrice vitreuse pure, comme on l'a vu précédemment. L'autre correspond à la périodicité des limites des structures définies par la première sphère de coordination des cations. Les projections 2D de ces structures sont présentées figure 2.18, d'après [116]. Ces structures ont été obtenues en assumant une distance B-O de 1,37 Å, et en considérant la coordination des différentes espèces considérés : 4 pour Li, 5 pour Na, 6 pour K et 7 pour Cs (voir l'article pour les références). Bien sûr dans un verre ces structures sont distordues, et non sphériques comme dans la figure 2.18, mais on peut considérer que ces schémas moyennent toutes les structures réelles présentes dans le verre. Dans ces verres, on constate que la position du second pic, celui qui ne correspond pas au verre (B_2O_3) pur, suit parfaitement le rayon issu des structures sphériques, comme illustré figure 2.19. Pour les verres NS qui sont majoritairement ceux sondés en diffraction dans cette thèse, on observe figure 2.20 que le pic lié au cation se situe à des moments de transfert plus élevé que le FSDP associé à la silice. C'est donc le contraire des résultats précédents, obtenu pour un verre initial constitué d'oxyde de bore. Il est intéressant de noter que les échantillons $(Na_2O)_{0,25}(B_2O_3)_{0,75}$ et NS3 présentent le même taux de dopage, de la même espèce chimique.

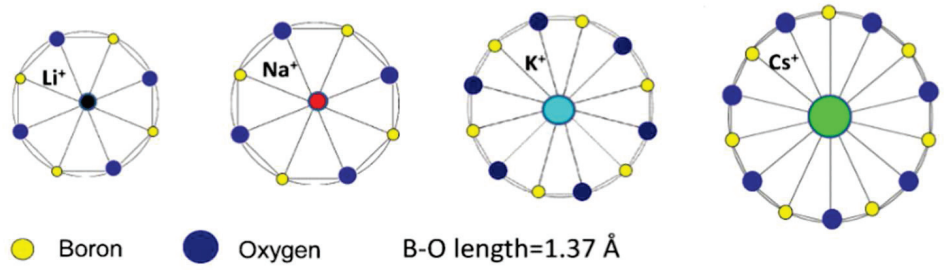


FIGURE 2.18 – Représentation schmétique des structures associées aux sphères idéales de coordinations des différents cations. Ces figures ont été obtenues en supposant B-O = 1,37 Å fixe et d'après la coordination des différentes espèces, listées dans [116]. Figure tirée de [116].

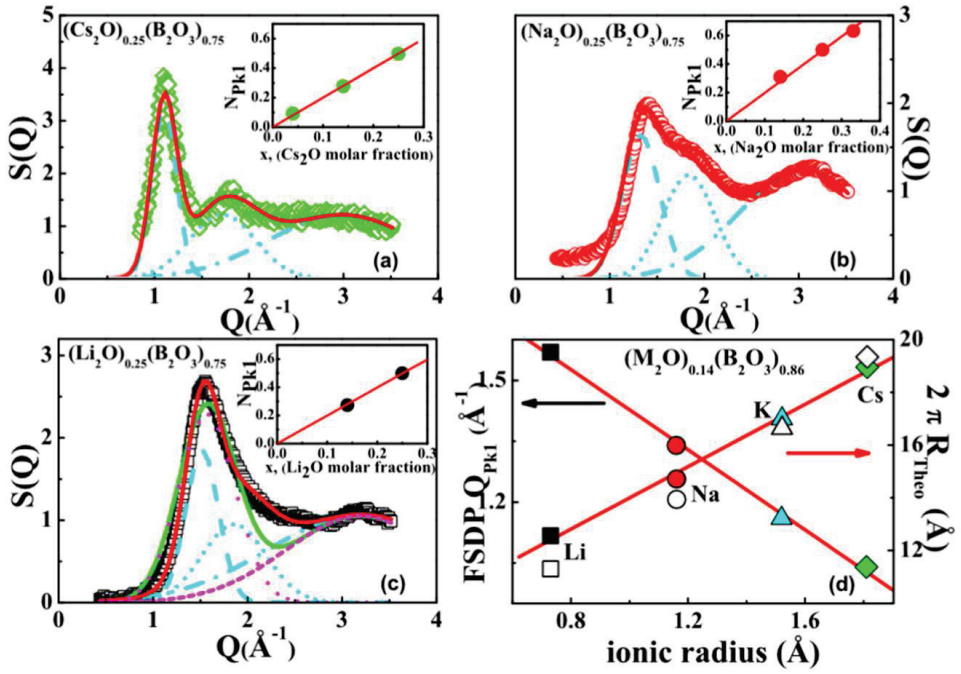


FIGURE 2.19 – Décomposition des facteurs de structure en 2 composantes pour les verres $(Cs_2O)_{0,25}(B_2O_3)_{0,75}$ (a), $(Na_2O)_{0,25}(B_2O_3)_{0,75}$ (b) et $(Li_2O)_{0,25}(B_2O_3)_{0,75}$ (c). Les inserts montrent le rapport des aires des deux pics en fonction de la proportion de dopant. Évolution de la position du maximum du pic à bas Q et des rayons obtenus figure 2.18 en fonction du rayon ionique (d). Figure tirée de [116].

2.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles, l'approximation de Guinier

Contrairement aux figures , issues de simulations, l'intensité diffusée n'est pas nulle au fur et à mesure que l'on s'approche de la limite q=0. Aux très faibles q, des phénomènes de diffusion de rayons X apparaissent. Ces diffusions sont révélatrices d'un certain ordre

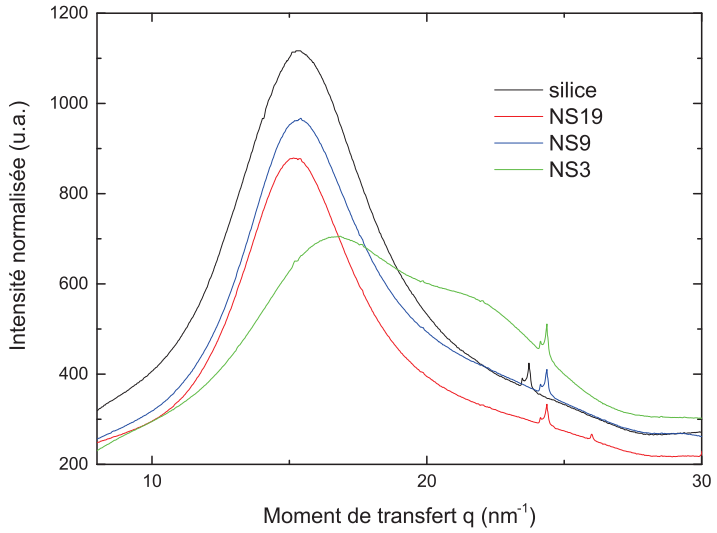


FIGURE 2.20 – FSDP des échantillons NSx pour différentes proportions de sodium, tirés des résultats expérimentaux des chapitres 5 et 6. Les pics fins vers 25 nm^{-1} sont dûs à une pollution, pas au verre.

structural dans le matériau sondé. Elles permettent par exemple selon les cas d'obtenir le facteur de forme des objets diffusant dans une suspension colloïdale.
André Guinier et Gérard Fournet ont traité le problème de diffusion à très petits angles dans le livre "Small-Angle Scattering of X-Rays" (SAXS) [117]. Ils montrent que l'intensité à moment de transfert nul $q = 0$ d'un volume diffusant V est égal aux fluctuations de densité à l'échelle nanométrique ($\Delta\rho$) :

$$I(q = 0) = V\langle(\Delta\rho)^2\rangle \tag{2.31}$$

Cette expression a du sens tant que le signal est insensible à la structure atomique. C'est à dire que l'on sonde des fluctuations de densité sur des échelles relativement grandes, typiquement > 30 Å [118]. Pour un système en équilibre, on peut exprimer cette moyenne en fonction de la compressibilité isotherme β_T [119] :

$$\langle(\Delta\rho)^2\rangle = \frac{\rho^2 k_b T}{V}\beta_T \tag{2.32}$$

Avec k_b la constante de Boltzman et T la température.
Dans un liquide, on peut exprimer β_T comme la somme de trois contributions [9, 120], d'où :

$$\frac{V\langle(\Delta\rho)^2\rangle}{\rho^2} = \underbrace{k_b T\left[\beta_T^0(T) - \beta_S^0(T)\right]}_{\textit{fluctuations d'entropie}} + \underbrace{k_b T\beta_S^R(T)}_{\textit{terme relaxationnel}} + \underbrace{k_b T\beta_S^\infty(T)}_{\textit{vibrations}} \tag{2.33}$$

Le premier terme correspond aux fluctuations d'entropie, le second aux différents phénomènes de relaxations dans le liquide. Le troisième terme correspond aux modulations

de densité induites par les phonons. Les deux premiers termes sont gelés lors de la vitrification du liquide surfondu. Par définition, ils sont donc gelés à la température fictive T_F, et on peut écrire l'expression des fluctuations de densité :

$$\frac{V\langle(\Delta\rho)^2\rangle}{\rho^2} = \underbrace{k_b T_F\left[\beta_T^0(T_F) - \beta_S^0(T_F)\right]}_{fluctuations\ d'entropie} + \underbrace{k_b T_F \beta_S^R(T_F)}_{terme\ relaxationnel} + \underbrace{k_b T \beta_S^\infty(T)}_{vibrations} \tag{2.34}$$

Dans la littérature, on trouve que le terme relaxationnel compte pour plus de 90% du total dans le terme de droite [9, 121]. Néanmoins, il n'est pas dit à quelle température cette estimation est valable. On peut donc estimer que le terme correspondant aux fluctuations d'entropie peut-être négligé par rapport au terme relaxationnel, mais le terme dû aux phonons doit être pris en compte. Pour un verre (plus largement pour un matériau visco-élastique permettant des sollicitations de cisaillement à hautes fréquences) on peut développer ce terme comme :

$$\beta_S^\infty(T) = \frac{1}{\rho v_{L,\infty}^2} \tag{2.35}$$

Avec $v_{L,\infty}$ la vitesse du son longitudinale à haute fréquence.On peut donc estimer l'évolution de ce terme par spectroscopie Brillouin.
Pour un verre mono-composé comme la silice, le signal SAXS permet de suivre l'évolution des fluctuations de densité, qui correspondent à l'ordre structural le plus lointain du verre.

Dans le cas des verres binaires, on peut écrire l'intensité à $q = 0$ comme la somme de l'intensité due aux fluctuations de densité et l'intensité due aux fluctuations de concentration : $I(0) = I_\rho(0) + I_c(0)$.
Dans un système composé de N_1 et N_2 particules d'espèces chimiques 1 et 2, avec des potentiels chimiques μ_1 et μ_2, on peut écrire les fluctuations du nombre de particule N_1 :

$$\langle\delta N_1^2\rangle = k_b T\left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu_1}\right)_{T,V,\mu_2} \tag{2.36}$$

et :

$$\langle\delta N_1 \delta N_2\rangle = k_b T\left(\frac{\partial N_2}{\partial \mu_1}\right)_{T,V,\mu_2} = k_b T\left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu_2}\right)_{T,V,\mu_1} \tag{2.37}$$

On a donc des fluctuations de concentration pour les composés 1 et 2 qui sont interdépendantes, et on peut écrire l'expression des fluctuations de compositions comme [122] :

$$\left(\frac{\langle\delta N_1\rangle}{N_1 + N_2}\right) = k_b T\left(\frac{\overline{M}}{\rho}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial \mu}\right)_{P,T} \tag{2.38}$$

Avec $\overline{M}$ la masse molaire du système en prenant en compte les concentrations des différents composés, c la concentration et $\mu = \mu_1 - \mu_2$.

Il n'existe pas de moyen simple de discriminer et d'attribuer une évolution dans le signal à $q = 0$ à l'une ou a l'autre des fluctuations. Soit on couple l'expérience avec d'autres types de spectroscopies, soit on essaie de réaliser la même manipulation sur un verre binaire avec différentes concentrations (y compris le verre mono-composé).

Bien sûr la condition q=0 n'est pas atteignable expérimentalement. Nous allons maintenant voir comment nous avons extrait l'information de nos spectres. La figure 2.21 représente un spectre SAXS typique issu d'une de nos expériences. Dans la partie (a), il s'agit du spectre brut, en représentation log,log. Dans la partie (b) il s'agit de la portion $I[q = 0; q = 2]$ de ce même spectre, représenté dans l'espace $\log(I), q^2$. D'après Guinier, c'est dans cette configuration qu'il faut extrapoler l'intensité à q=0 [117]. Le spectre

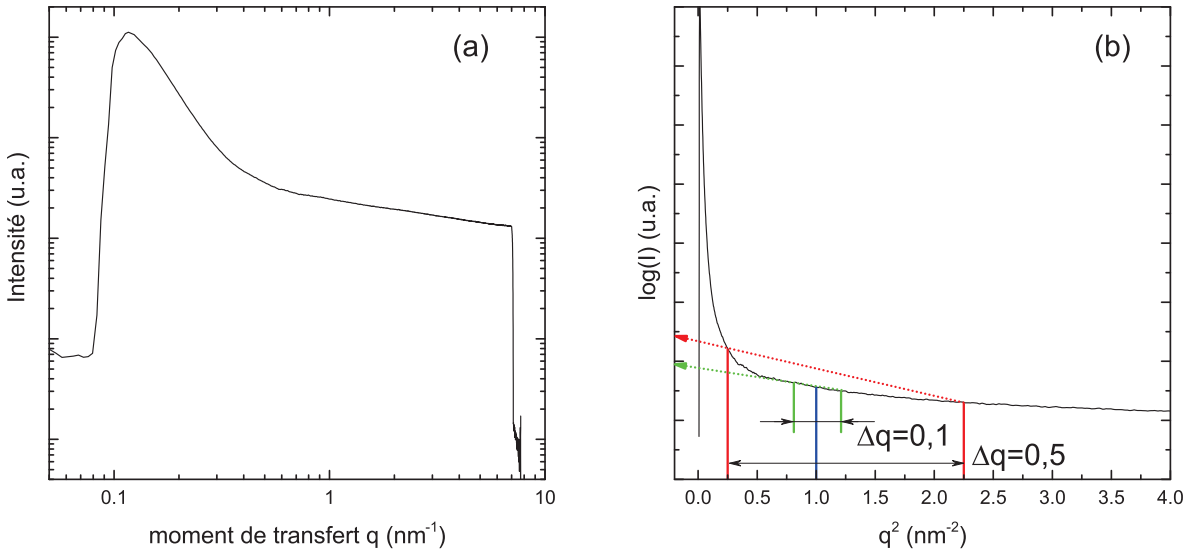


FIGURE 2.21 – (a) I(q = 0) en fonction de q en représentation log-log, et (b) portion du même spectre entre q=0 et q=2, en représentation $\log(I), q^2$. Δq correspond à l'écart entre les deux points utilisés pour faire l'extrapolation. Cet intervalle est centré sur la valeur de q donné en abcisse. Ici on représente deux valeurs de Δq, $\Delta q = 0{,}1$ et $\Delta q = 0{,}5$, $\langle \Delta q \rangle$

dans la représentation log,log fait apparaitre la partie utile du signal. En effet en-deçà de $0{,}1\text{nm}^{-1}$ et au-delà de 8nm^{-1}, on observe une chute d'intensité. Cette chute d'intensité correspond aux limites de l'angle de détection dans notre configuration expérimentale. Dans cette partie utile du spectre, on observe que l'intensité augmente lorsque l'on se rapproche de q=0. On observe également deux régions distinctes, dans lesquelles l'intensité évolue différemment avec q. Au dessus de $0{,}7\text{nm}^{-1}$, l'intensité évolue peu en fonction de q, tandis que l'augmentation de l'intensité est plus marquée en dessous. Dans la représentation $\log(I), q^2$, on voit une variation rapide de l'intensité à bas q. Pour obtenir le meilleur signal, il faut donc réaliser l'extrapolation au plus proche de q=0, en extrapolant

sur une gamme de q suffisamment large. Nous avons testé deux méthodes. D'abord en faisant une extrapolation simple, à partir de deux points situés à égale distance d'une valeur de q donnée. Dans ce cas, nous avons fait varier la distance Δq entre les deux points. Cette distance est illustrée dans la partie (b) de la figure, autour de la valeur $q = q^2 = 1$. Selon cette méthode, la valeur de l'intensité extrapolée à q=0 dépend de deux paramètres, la valeur de q donnée et Δq. Nous avons représenté $I(q = 0)$ en fonction de de cette valeur de q pour plusieurs valeurs de Δq, pour déterminer la valeur stable par rapport au bruit, figure 2.22 On observe sur la figure 2.22, que l'extrapolation $I(q = 0)$

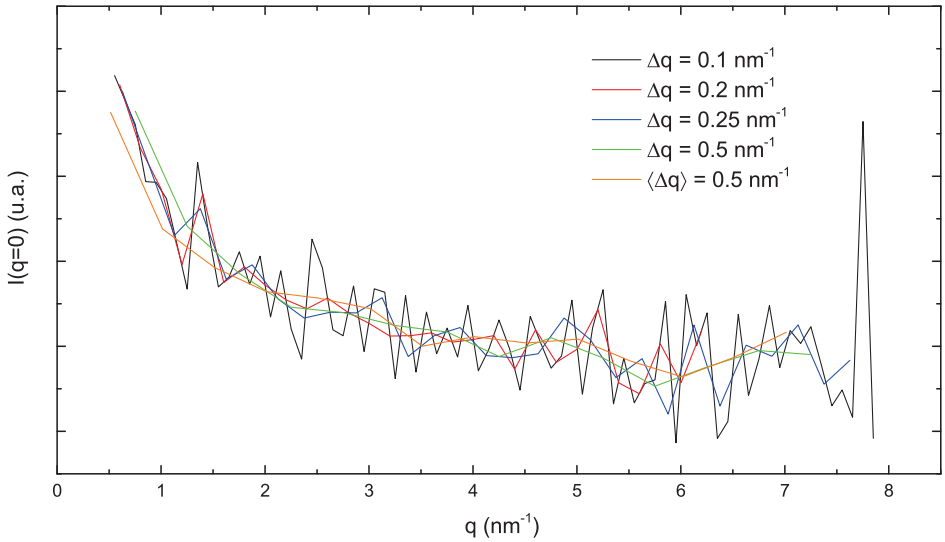


FIGURE 2.22 – $I(q = 0)$ obtenu pour différentes valeurs de q, pour différentes valeurs de Δq.

suit une tendance générale, qui est de décroitre avec q. Ceci est cohérent avec l'allure du spectre présenté dans la figure 2.21. On observe également que cette évolution est soumise à des fluctuations selon la valeur de Δq. Ce bruit diminue lorsque Δq augmente. Au vu des différentes courbes, il semble qu'une valeur de $\Delta q = 0{,}5$ soit nécessaire pour sortir du bruit, et obtenir des valeurs $I(q = 0)$ fiables.
Enfin, nous avons comparé les résultats à ceux obtenus lorsque l'on fait l'extrapolation en comptant tous les points contenus dans l'intervalle déterminé par Δq, en effectuant une régression linéaire. Nous avons réalisé ceci pour $\Delta q = 0{,}5$. Il s'agit de la courbe dénotée $\langle \Delta q \rangle = 0{,}5 \mathrm{nm}^{-1}$ sur la figure 2.22. On observe qu'il n'y a pas d'amélioration par rapport à la méthode précédente. Pour extraire l'intensité à q=0, nous avons donc utilisé $\Delta q = 0{,}5$, centré autour d'une valeur de q la plus faible possible, c'est à dire $q = 1{,}25\ \mathrm{nm}^{-1}$.

2.3.3 Montage expérimental

Nous avons réalisé nos mesures de diffraction (WAXS pour Wide Angle X-Ray Scattering) et diffusion (SAXS) sur la ligne BM26 à l'ESRF (European Synchrotron Radiation

Facility). Le détail du rayonnement d'un synchrotron peut se trouver sur les sites internet du synchrotron SOLEIL ou sur celui de l'ESRF, mais nous ne détaillerons ici que le montage expérimental utilisé avec le faisceau de rayons X déjà focalisé. La figure 2.23 est une photographie de ce montage. Dans cette figure, le faisceau vient de la droite, dans le tube

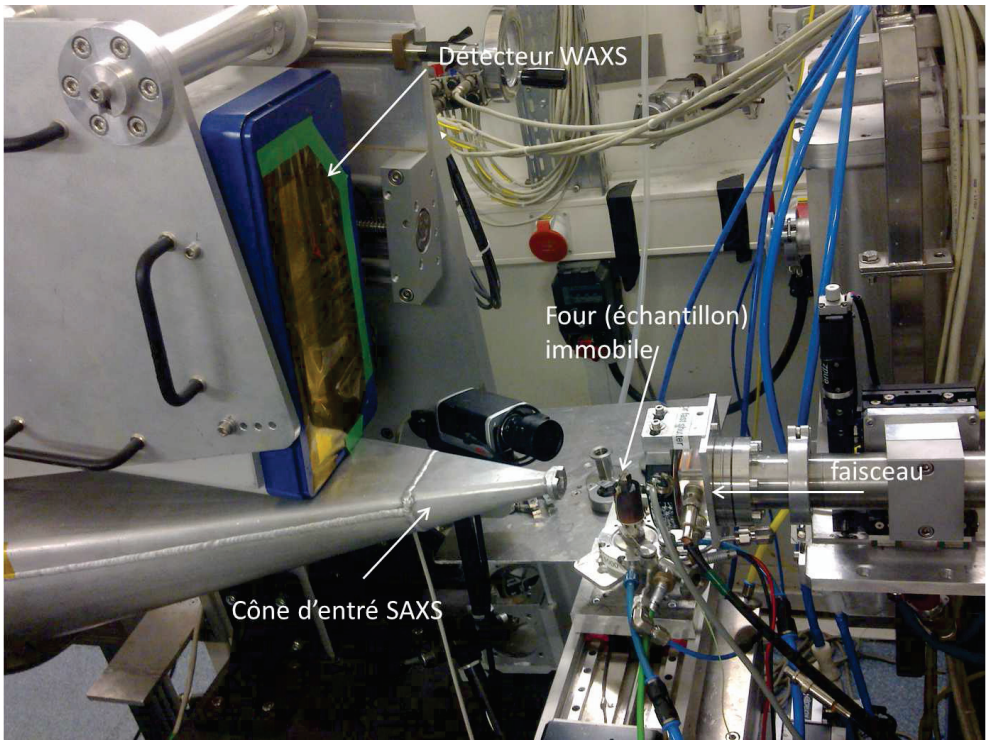


Figure 2.23 – Schéma du montage expérimental pour la diffusion et la diffraction de rayons X sur la ligne BM26 à l'ESRF.

sous vide visible. Dans ce tube, il est focalisé à l'aide de lentilles en Béryllium sur l'échantillon. Ici l'échantillon est monté dans un four. Le four et l'échantillon sont montés sur une platine, mais restent immobiles lors de la mesure. Le four tel qu'il apparait ici n'est pas complet, puis qu'il est ensuite couvert par un capot. Nous avons essayé différents capots, avec différentes fenêtres. Pour la majorité des expériences, nous avons utilisé une fenêtre d'entrée en mica, et deux fenêtres de sorties différentes. L'utilisation de mica favorise l'apparition de pics très intenses sur le signal WAXS, qu'on ne peut masquer qu'en perdant une grande partie de la surface utile du détecteur. Ces taches observées sur le signal WAXS à cause du mica sont invisibles en SAXS, pour des moments de transfert plus faibles. Le capton en revanche possède un signal identifiable à faible moment de transfert, et donc bien visible en SAXS, mais est invisible en WAXS. Nous avons donc utilisé une fenêtre en capton pour le signal WAXS, et une fenêtre en mica pour le signal SAXS.
Le détecteur WAXS est un détecteur pilatus 300K plan, situé assez près de l'échantillon pour couvrir un angle de diffraction suffisamment large. Le détecteur utilisé pour obtenir un signal SAXS est un pilatus 1M, qui n'apparait pas dans la figure 2.23. En effet, plus le détecteur est loin, meilleure est la définition sur le signal SAXS, mais la gamme

de moment de transfert accessible diminue. La position du détecteur résulte donc d'un compromis. Dans notre cas, le détecteur était placé à 1,4 m de l'échantillon, avec un point d'impact du faisceau situé à la limite supérieure de la zone de détection, pour maximiser la gamme de moment de transfert sondée. Sur la figure 2.23, on aperçoit seulement le cone d'admission, dans lequel on fait le vide pour éviter toute diffusion avant le détecteur. Le four est piloté par un boitier de commande Eurotherm, et est détaillé dans

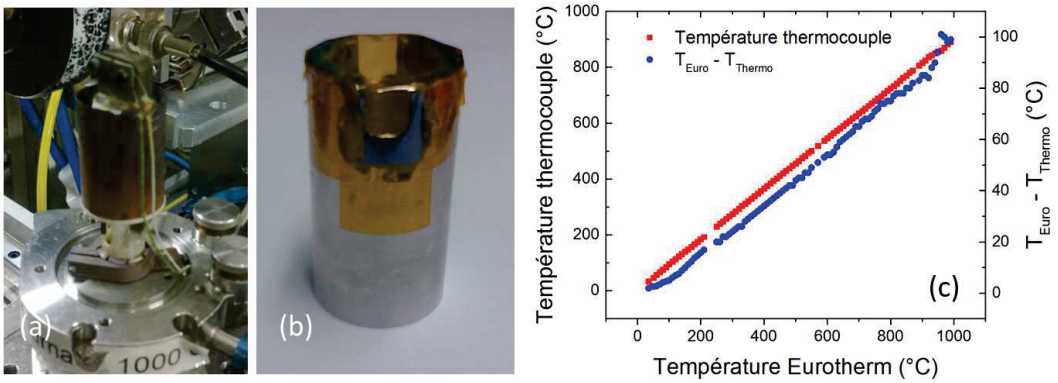


FIGURE 2.24 – (a) photographie du four utilisé. (b) photographie d'un des capots utilisé. (c) Température estimée par le thermocouple additionnel, visible en (a), en fonction de la température renvoyée par le boitier de commande Eurotherm.

la figure 2.24. La partie (a) permet de se rendre compte de la position de l'échantillon. Dans cette image, le porte échantillon est la plaque vissée à l'élément chauffant du four. On glisse l'échantillon dans la fente visible sur le porte échantillon. Ainsi, il est au plus près de l'élément chauffant. Les deux fils accrochés à l'une des vis correspondent à un thermocouple additionnel que nous avons ajouté. En effet, la température renvoyée par le boitier de commande provient d'un thermocouple dont on ignore la localisation précise. On a donc souhaité estimer la différence de température entre deux points de mesures situés à deux endroits différents sur le four, tout en restant proche de l'échantillon. On représente les deux mesures avec leur différence pour une montée en température sur la figure 2.24 (c). On peut voir que l'écart entre les deux est important, puisqu'il atteint 100°C pour une température de commande de 1000°C. Ceci signifie que la valeur absolue de la température sur l'échantillon est soumise à une erreur importante. En revanche la différence entre les différentes températures de recuit est stable. Dans la suite, nous avons utilisé la température issue des mesures du thermocouple que nous avons ajouté. Nous connaissons sa position, et nous savons que la température qu'il indique est représentative de la température de l'échantillon.
Un des premiers capots utilisés, avec des fenêtres en capton est représenté figure 2.24 (b).

Chapitre 3

Impact de la température sur les réorganisations structurales lors de la compression de verre GeO_2

L'objet de ce chapitre est d'identifier les mécanismes mis en jeu au sein de la structure vitreuse sous pression et température. L'expérience relative à ce genre de transitions consiste à compresser un verre au-delà de sa limite élastique. Les expériences de ce type sont menées depuis plus de soixante ans [1], et ont permis de comprendre l'essentiel des mécanismes structuraux principaux liés à la densification des verres. Néanmoins la dépendance explicite de ces mécanismes à différents paramètres reste parfois obscure. Par exemple, la densification dépend de la température [123,124], du cisaillement [26], de la nature et des proportions de dopants [125,126], et elle s'obtient également par irradiation [127],...
Dans ce chapitre, nous traiterons de l'influence de la température sur la densification d'un verre d'oxyde GeO_2 et nous ferons l'analogie avec le verre SiO_2.

3.1 État de l'art sur la compression à haute température

3.1.1 Impact de la température sur la limite élastique

L'impact le plus manifeste de l'usage de hautes températures lors de la compression réside dans la densité des échantillons densifiés. On définit la limite élastique d'un solide comme la pression seuil à partir de laquelle une augmentation de pression conduira à des modifications irréversibles. Dans les verres, ces modifications s'accompagnent d'une densification permanente et d'une réorganisation structurale. Cette limite élastique se situe autour de 9 GPa pour la silice [11,49], et 4 GPa pour le verre de GeO_2 [19,55,128]. Néanmoins, ces valeurs ne sont valables que si la compression est réalisée à température ambiante. En effet, cette limite diminue quand la température lors de la compression augmente. Pour mieux situer l'impact de la température sur la limite élastique, nous avons rassemblé sur la figure 3.1 les résultats ([2,11,49,124,129–131], non exhaustifs) issus de la littérature sur la compression hydrostatique de la silice. Sur la figure 3.1, on observe que la limite élastique diminue avec l'application de températures de plus en plus hautes lors du cycle de compression. En particulier, proche de la température de transition vitreuse (T_g =1200°C), la limite élastique est extrêmement faible, inférieure à 1 GPa. Une explication naturelle à cette observation consiste à rappeler que la viscosité du verre diminue avec la température. En effet, à haute température le verre est plus

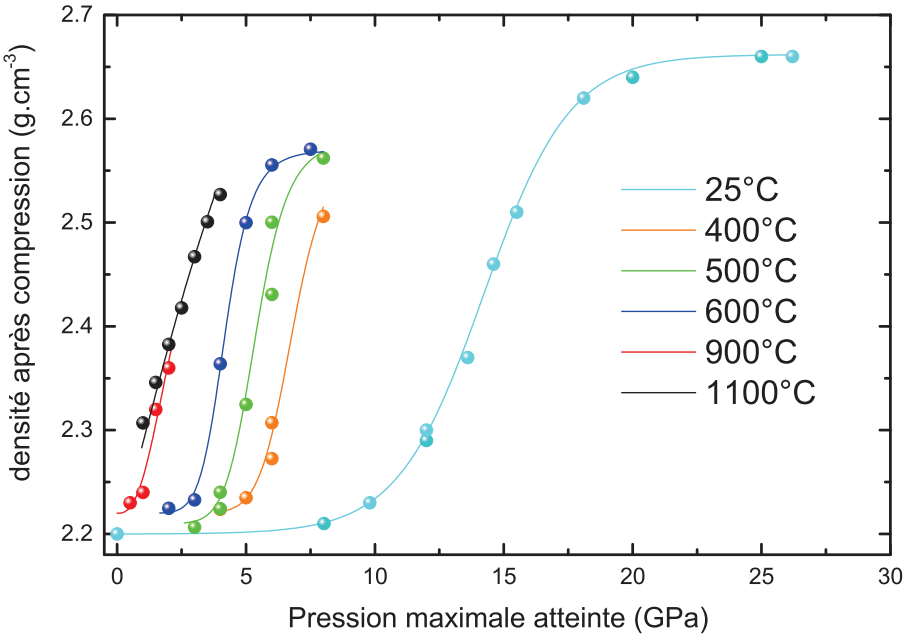


FIGURE 3.1 – Densité d'échantillons de silice vitreuse après densification aux pressions et températures mentionnées, d'après [2, 11, 49, 124, 129–131]

mou, et oppose moins de résistance à la pression. Dans ce cas, on serait tenté de dire que les mécanismes de densification sont identiques à une compression à basse température, et qu'ils se produisent à plus faible pression car ils sont favorisés par la température. Cette explication simpliste est toutefois mise à mal par l'étude des verres densifiés, qui montrent des structures différentes selon l'application des hautes températures ou non lors de la compression [123]. Le rôle de la température sur la structure du verre lors de la compression n'est donc pas résolu. Pour répondre à cette problématique il faut comparer les mécanismes observés *in-situ* à ceux associés à la densification réalisée à partir d'un cycle de compression à température ambiante. Je vais donc commencer par résumer le schéma communément admis pour ce type de densification.

Pour un verre complètement polymérisé, le schéma généralement accepté pour la densification est le suivant. La pression appliquée sur le verre induit une compaction du réseau, élastique au début de la compression. Les angles intertétraèdres se referment, et leur distribution s'affine, comme le montrent les spectres Raman obtenus *in-situ* [3, 128]. A plus large échelle un pic boson de plus en plus faible en intensité témoigne également d'une homogénéisation du matériau [132]. L'ordre à courte distance est plutôt préservé, puisque la distance Si-O et l'angle tétraédrique O-Si-O ne montrent pas de variations significatives [55]. Le réseau devient de plus en plus compact jusqu'à ce que les répulsions coulombiennes deviennent trop fortes, quand par exemple les angles Si-O-Si deviennent suffisamment faibles pour que la distance O-O atteigne une valeur critique. On atteint

alors la limite élastique. En effet, au-delà de cette pression limite on observe un changement de coordinence progressif du silicium, du germanium ou du bore. Les atomes Ge et Si sont en coordinence 4 dans le verre et il est observé une augmentation progressive de leur coordinence, passant de 4 (^{IV}Si,^{IV}Ge) initialement à 5 (^{V}Si,^{V}Ge) puis 6 (^{VI}Si,^{VI}Ge). Expérimentalement, on observe bien une variation dans la distance Si-O ou Ge-O, consistante avec un passage de la coordinence 4 à la coordinence 6 [55] (dans le cas du bore les deux coordinations possibles, 3 et 4, sont particulièrement visibles en RMN [133]). D'autre part, toutes les simulations numériques récentes suggèrent l'existence d'une coordinence 5 intermédiaire [25, 134]. La preuve expérimentale des espèces ^{V}Ge semble avoir été fournie par Gerald Lelong *et al.* [135]. On atteint ensuite une saturation, et une augmentation de pression supplémentaire n'aura pas d'influence sur la structure et la densité de l'échantillon après retour à la pression atmosphérique. La pression de saturation ne fait pas consensus, et il ne semble pas non plus que tous les atomes de germanium ou du silicium soient en coordinence 6 lorsqu'elle est atteinte. En effet, on constate bien expérimentalement que cette saturation a lieu au-delà de 25 GPa pour la silice, mais l'intervalle de pression correspondant à la transition ^{V}Si,^{VI}Si s'étend bien au-delà pour certains auteurs [136]. On observe la même chose pour le verre GeO_2 [137]. Les simulations numériques s'accordent à dire qu'une partie des atomes de coordinence supérieure à 4 subsistent après retour aux conditions atmosphériques [25, 138]. D'un point de vue expérimental en revanche, le changement de coordinence est toujours complètement réversible après retour à pression atmosphérique sur les verres complètement polymérisés (GeO_2,SiO_2) densifiés [139].

3.1.2 Quelles études *in-situ* ?

De nombreuses études *in-situ* lors de la compression à température ambiante ont été effectuées sur les verres de silice et de GeO_2 [3, 128, 136]. Néanmoins, il existe peu d'études qui traitent de la compression des verres d'oxyde de manière *in-situ à la fois en pression et en température*. Le premier papier concernant cette problématique est peut-être celui de Mukherjee [140], publié en 2001. Cet article est important car les auteurs montrent une transition amorphe-amorphe du premier ordre dans la relation entre la pression et le volume à 3,6 GPa et 700°C. Ces résultats expérimentaux ont probablement motivé des études par simulations numériques sur cette problématique (Dove et Trachenko) [141–143]. Leur interprétation de la transition vue par Mukherjee est basée sur une transition dans la rigidité du matériau, transition issue du changement de coordinence où la création d'espèces ^{V}Si – ^{VI}Si aurait pour effet de durcir progressivement le réseau. Malheureusement, les pressions avancées pour le changement de coordinence, 3 GPa, sont incompatibles avec les résultats expérimentaux ultérieurs [55]. Inamura *et al.* [144] ont regardé l'évolution du facteur de structure de la silice lors d'une élévation de température à pression constante, en presse multi-enclumes, à partir de diffraction de rayons X. La figure 3.2 est issue de cet article. L'ouverture angulaire étant limitée lors de leur l'expérience de diffraction, ils se sont restreints à l'étude du First Sharp Diffraction Peak (FSDP). Ils ont pu montrer qu'il n'y avait pas de transformation abrupte sur le facteur de structure. En fait, leurs données montrent que la transition vue par Mukherjee [140] correspond très certainement à de la cristallisation, visible sur la figure 3.2, représentée par les croix. Ils indiquent également que l'ordre à courte distance n'est

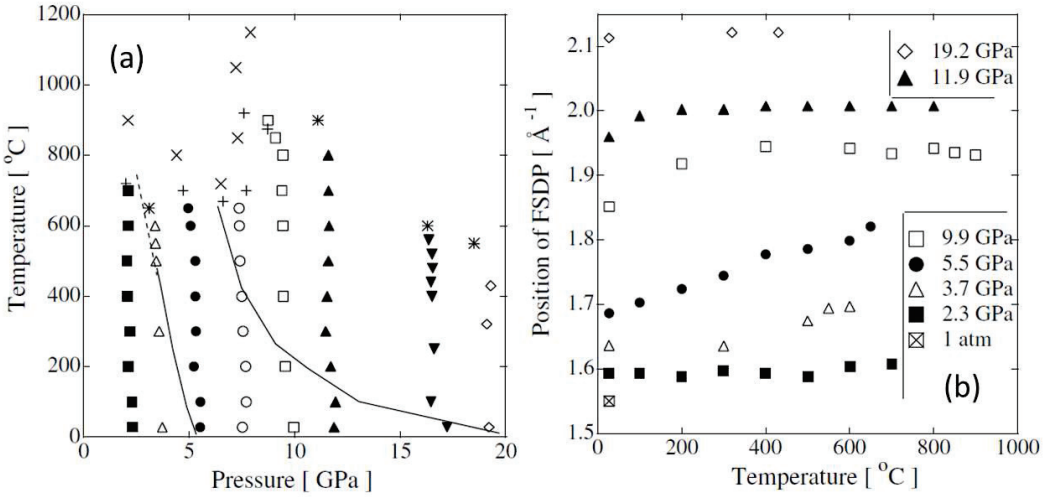


FIGURE 3.2 – (a) Températures et pressions correspondantes aux mesures de [144] sur le verre SiO_2. Les + indiquent des échantillons partiellement cristallisés, les × une cristallisation complète. (b) Position du maximum du FSDP en fonction de la température à pression constante. Les deux lignes continues dans (a) correspondent à la région où la position du FSDP évolue de façon significative avec la température à pression constante.

pas modifié sur toute la région 0-20 GPa et 0-1200 °C (à part par de la cristallisation). En revanche, il existe sur cette carte une région spécifique où les changements sur le FSDP sont marqués, alors qu'ils sont faibles en dehors. Il s'agit de la zone située entre les lignes continues dans la figure 3.2. Ils en concluent que l'ordre à moyenne distance est profondément modifié dans cette région. On observe que cette région débute bien avant 9GPa, correspondant à la limite élastique à température ambiante pour la silice. Les changements structuraux au niveau de la structure intermédiaire, c'est à dire dans l'ordre à moyenne distance, jouent donc un rôle prépondérant dans la densification à haute température.

Un article de Shen en 2007 [145] s'intéresse aux compressions à hautes températures tout en suivant *in-situ* les changements structuraux par diffraction des rayons X. Dans cette étude, les auteurs suivent le FSDP et le premier pic du facteur de structure pour des échantillons de verre de GeO_2 compressés en cellule à enclumes de diamants. En particulier, ils ont effectué ces compressions à trois pressions différentes. La limite élastique à température ambiante étant à 4 GPa pour le verre GeO_2, les auteurs se sont placés à différentes pressions, en dessous et au-dessus de cette limite, à 3,3 GPa, à 5,5 GPa et à 12 GPa. A 12 GPa, à température ambiante il a été démontré que la coordinence Ge est d'environ 5,5 [55], et le réseau est principalement constitué d'octaèdres GeO_6 [138]. Ils observent que la température favorise grandement le changement de coordinence, mais uniquement si celui-ci a été initié par la pression. En effet, lors de leur expérience à 3,3 GPa, les auteurs n'observent pas de variation significative au niveau du premier pic du facteur de structure lors du chauffage du verre pendant la compression, signe que l'ordre à courte distance est préservé. En revanche, c'est bien le cas pour une pression de 5,5

GPa ce qui va à l'encontre des conclusions d'Inamura [144] sur la silice, qui ne voient pas d'évolution du facteur de structure spécifique de part et d'autre de 9 GPa, 9 GPa étant la limite élastique de la silice à température ambiante.
L'utilisation de hautes températures lors de la compression promeut donc le changement de coordinence, ce qui mène à une densification plus efficace. Shen *et al.* reportent en effet pour le GeO_2 une densité qui augmente de 16% à 5,5 GPa lorsque la température augmente de 25°C à 300°C. Aux plus hautes pressions, la température n'a plus d'effet sur le FSDP. On note que la température peut toutefois avoir un effet sur l'homogénéité de la structure. En effet, lorsque le matériau vitreux est soumis à des pressions supérieures à la limite élastique à température ambiante, on sait que la température favorise le changement de coordinence et la densification. En revanche, elle ne permet pas ce changement à des pressions plus basses. On ne sait donc pas pourquoi la limite élastique diminue avec la température, même si on sait que les changements structuraux impliqués sont relatifs à l'ordre à moyenne distance dans le verre.

3.2 Nos études menées sur le GeO_2

Pour répondre à cette question, nous avons mené des expériences similaires à celles de Shen [145]. Nous avons compressé des échantillons de verre de GeO_2 à l'aide d'une cellule à enclumes de diamants équipée d'un chauffage résistif, comme décrit au deuxième chapitre. Le choix du verre de GeO_2 plutôt que de la silice est lié aux restrictions du montage expérimental. En effet comme nous travaillons à l'air, un chauffage supérieur à 500°C aurait pour effet de transformer les diamants en graphite. Or la température de transition vitreuse T_g de la silice est très haute, environ 1200°C [146], tandis que celle du GeO_2 se situe autour de 500°C [10]. Les changements de structure devraient donc être plus prononcés pour le verre de GeO_2 lors de la compression à quelques centaines de degrés.

3.2.1 Expériences réalisées, protocole expérimental utilisé

Nous avons réalisé quatre expériences *in-situ* par spectroscopie Raman en pression et en température, ainsi qu'une montée en température à pression ambiante. Les pressions et températures correspondant aux mesures sont résumées figure 3.3. Nous avons d'abord augmenté la pression pour atteindre la valeur désirée, puis nous avons augmenté la température par palier d'environ 100°C. Ensuite, nous avons attendu une heure pour que la pression et la température se stabilisent, puis nous avons enregistré les spectres Raman du verre et du milieu expérimental. L'utilisation d'une cellule à membrane est nécessaire pour ce genre d'expérience, car l'utilisation de la membrane permet d'ajuster en continu la pression, qui augmente avec la température. Malgré cela, nous observons sur la figure 3.3 qu'il existe une petite dispersion dans les pressions au sein d'une même expérience. Par la suite, on va considérer la pression moyenne, à laquelle on va associer une incertitude qui permet d'englober toutes les mesures.
L'un des diamants utilisé présente une faible luminescence à la longueur d'onde λ = 488 nm utilisée. Il faut donc retirer le signal pris à côté de l'échantillon au premier spectre, mais cela a tendance à détériorer légèrement le spectre aux basses fréquences. De plus la cellule équipée du chauffage résistif extérieur et d'un isolant constitue un

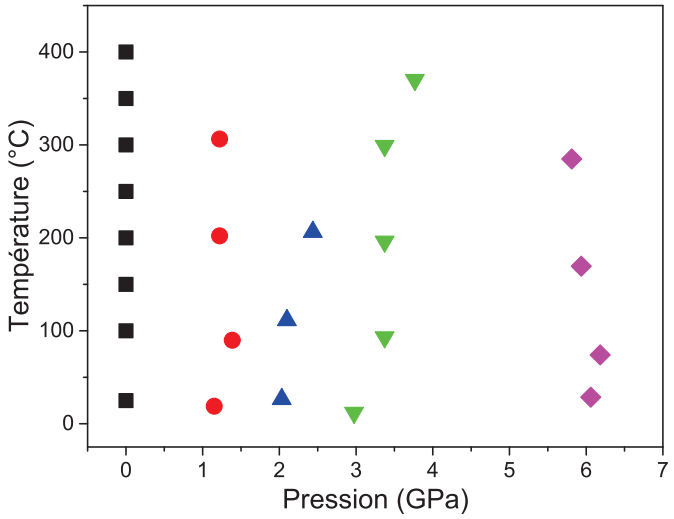


FIGURE 3.3 – Points de mesures correspondant aux spectres Raman du GeO_2. Les couleurs et la forme des points permettent de dissocier les cinq expériences réalisées.

système volumineux, et il faut travailler avec des objectifs ayant des distances de travail très importantes (> 2 cm). Ces objectifs ont un faible grossissement, une faible ouverture numérique et le volume sondé est assez large, il est donc difficile de se focaliser uniquement sur l'échantillon. De plus, on ne peut travailler qu'en rétrodiffusion, sans la possibilité d'incliner la cellule de quelques degrés. On a alors toute la diffusion élastique et quasi élastique qui revient dans l'objectif. Cela produit un signal à basse fréquence qui masque le pic boson. Nous nous sommes donc concentrés sur le signal Raman au-delà de 200 cm^{-1}.

3.2.2 Résultats

Dans la majorité des expériences, nous balayons des pressions inférieures à 4 GPa, qui provoquent seulement des déformations élastiques à température ambiante. L'objectif de cette étude est à la fois d'identifier le ou les changements structuraux responsables de la densification, mais aussi de discuter de leur éventuelle dépendance en pression. En effet il semble d'après la figure 3.2 de l'article d'Inamura [144] que les modifications de l'ordre intermédiaire ne soient pas uniformes sur toute la zone élastique. En effet, les auteurs soulignent la région en pression et température où on remarque une évolution significative du FSDP (par deux lignes continues), et cette région ne correspond pas réellement aux pressions inférieures à 9 GPa, la limite élastique à température ambiante (figure 3.2).
Les spectres Raman que nous avons obtenu sur le verre GeO_2 issus des compressions à 3,4 GPa et 6 GPa sont présentés figure 3.4. Différents changements sont visibles sur les spectres Raman. Si on regarde d'abord l'effet de la pression à température ambiante, on constate que la pression a pour effet de décaler la bande principale vers les hautes fréquences, entrainant un recouvrement de la bande principale avec l'épaulement à plus hautes fréquences, qui se trouve moins marqué. La bande à 340 cm^{-1} est toujours pré-

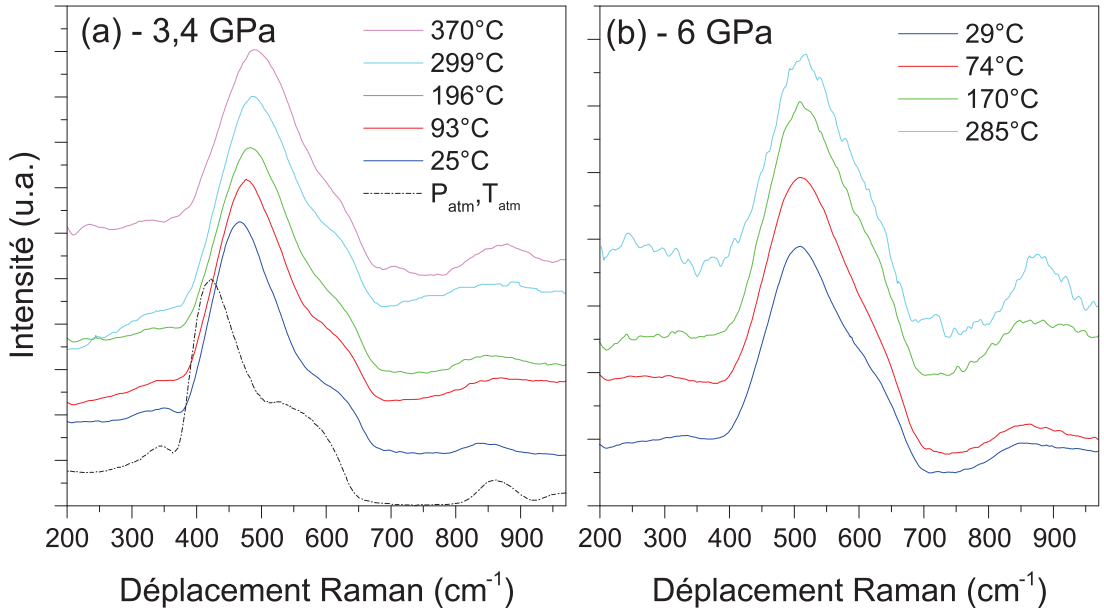


FIGURE 3.4 – Spectres Raman du verre GeO_2 à haute pression et haute température pour les deux expériences à (a) 3,4 GPa et (b) 6GPa. Le spectre en pointillé dans (a) correspond au spectre du verre GeO_2 à température ambiante et pression atmosphérique.

sente à 3,4 GPa, même si la partie basse fréquence des spectres est un peu bruitée. Puis elle disparait à 6 GPa.
Lors du chauffage, à 3,4 GPa, la température a pour effet de déplacer encore la bande principale vers les hautes fréquences. La bande à 850 cm^{-1} varie peu. Elle semble moins intense lors du chauffage, mais se détache plus nettement à la plus haute température. La bande à 340 cm^{-1} reste présente dans tous les spectres Raman enregistrés. Pour l'expérience réalisée à 6 GPa, l'augmentation de la température ne provoque plus de déplacement de la bande principale, ou l'effet est inférieur aux limites d'analyse. A basse fréquence, on note l'apparition d'une bande large centrée à 240 cm^{-1}. La bande à 850 cm^{-1} gagne en intensité relativement à la bande principale. Enfin pour les deux pressions appliquées 3,4 GPa et 6 GPa, on voit apparaitre une bande peu intense vers 700 cm^{-1} aux plus hautes températures.

3.2.3 Discussion

Nous observons trois évolutions sur les spectres Raman lorsque le verre est soumis à une élévation de température à une pression constante.

1 Aux basses fréquences et selon la pression appliquée, il y a disparition d'une bande située à 340 cm^{-1} et apparition d'une autre bande à plus basse fréquence située à environ 240 cm^{-1}.

2 Par ailleurs, la bande principale semble se déplacer plus ou moins vite vers les hautes fréquences avec la température selon la pression appliquée.
3 Enfin, à plus hautes fréquences et à haute pression, la bande à 850 cm^{-1} gagne en intensité quand la température augmente. Néanmoins, cet accroissement d'intensité est relatif à la bande principale via la normalisation des spectres, donc cela peut témoigner d'une bande principale moins intense.

La disparition de la bande à 340 cm^{-1} et l'apparition d'une bande plus large à 240 cm^{-1} est le signe d'un changement de coordinence du Ge [128]. L'apparition de cette dernière bande n'est pas visible pour des faibles pressions. On observe notamment qu'elle est absente pour une pression de 3,4 GPa dans toute la gamme de température explorée jusqu'à 370°C, ne signifiant aucun changement de coordinence significatif. En revanche à 6 GPa, la bande à 240 cm^{-1}, relative à une coordinence plus haute, augmente bien en intensité avec la température. Le changement de coordinence, une fois initié par la pression, est bien favorisé par la température. En effet, Durben a montré que la disparition de la bande à 340 cm^{-1} et l'apparition de cette bande à 240 cm^{-1} coïncide avec l'apparition des espèces ^{V}Ge et ^{VI}Ge, et la bande à 240 cm^{-1} devient de plus en plus intense avec la pression, donc avec le changement de coordinence progressif. Vis-à-vis de l'influence de la température sur le changement de coordinence, on rejoint donc les résultats obtenus par Shen [145] plutôt que ceux obtenus par Inamura [144]. C'est plutôt cohérent avec la gamme de pression visitée. En effet, la pression n'est pas suffisante pour compacter le réseau jusqu'à atteindre le seuil correspondant à la répulsion O-O, seuil à partir duquel le matériau ne peut plus répondre que par un changement de coordinence à une nouvelle augmentation de pression. On ne s'attend pas à ce que la température modifie la pression à laquelle cette compacité seuil est atteinte, donc qu'il y ait un changement de coordinence pour des pressions inférieures à 4 GPa.
Par ailleurs, on peut aussi voir l'augmentation de la bande à haute fréquence comme une conséquence de ce changement de coordinence. En effet, la bande principale provient du mode de torsion (bending) entre deux tétraèdres. Elle est donc moins intense au fur et à mesure que les ^{IV}Ge se transforment en ^{V}Ge ou en ^{VI}Ge. Donc l'intensité de la bande principale décroit, et les autres bandes apparaissent plus intenses.
On sait, d'après Inamura et Shen, que c'est au niveau de l'ordre intermédiaire que se trouvent les changements structuraux responsables de la densification à "basse" pression, à des pressions inférieures à 4 GPa pour le verre GeO_2. Ceci signifie que ces changements seront visibles sur la bande principale, sur la statistique des cycles, ou encore sur le pic boson. La statistique des cycles n'est pas visible expérimentalement. Malheureusement, nous avons vu que les contraintes du montage expérimental ne permettent pas de suivre *in-situ* le pic boson. En revanche, Orsingher *et al.* [147, 148] ont étudié le pic boson de verre de GeO_2 densifié à 400°C et 2, 4 et 6 GPa de manière *ex-situ*. Ils observent une diminution de l'intensité du pic et un décalage vers les hautes fréquences, cohérents avec une homogénéisation du matériau. En particulier, ils montrent que la forme du pic boson lorsqu'on le normalise par sa fréquence est identique pour tous les échantillons densifiés, sans variation vis-à-vis de la pression. Cela signifie que ce n'est pas au niveau des fluctuations de densité et de modules élastiques que se trouve la cause de la densification à basse pression et haute température. C'est donc à une échelle plus restreinte. A partir des spectres Raman obtenus, nous pouvons en déduire la position de l'intensité maxi-

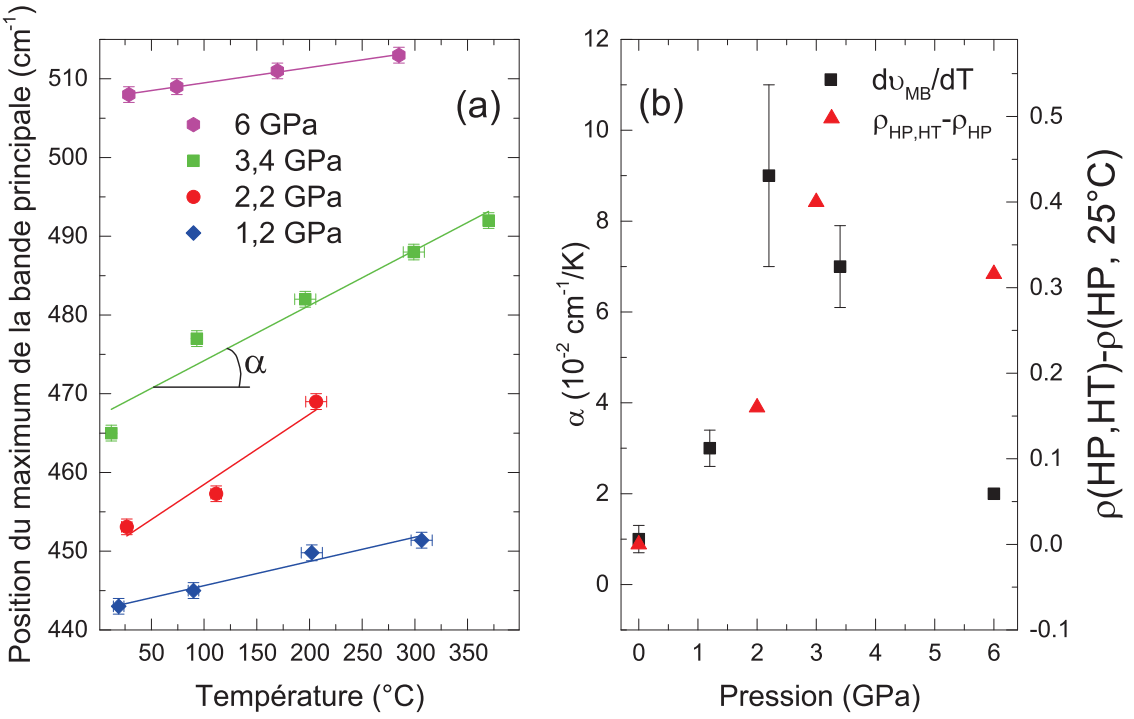


FIGURE 3.5 – (a) Position en fréquence du maximum de l'intensité de la bande principale en fonction de la température pour chaque run. Les droites sont des régressions linéaires des points expérimentaux. (b) coefficient de déplacement du maximum de la bande principale avec la température pour chaque expérience, en fonction de la pression (en noir). Les triangles rouges correspondent à l'écart entre les densités *ex-situ* d'échantillons compressés à 400°C [149] et à température ambiante [150].

male de la bande principale. En particulier, on peut voir si son évolution en fonction de la température dépend de la pression. Nous avons reporté sur la figure 3.5 l'évolution de la fréquence du maximum de la bande principale à chaque pression en fonction de la température. Dans chaque cas, la bande principale se déplace vers les hautes fréquences, donc il y a une fermeture des angles intertétraèdres. On observe également que le déplacement de la bande principale en fréquence avec la température est monotone à une pression donnée, quelle que soit la pression appliquée. Cela signifie que l'effet de la température sur la bande principale, donc la connexion entre les tétraèdres, ne dépend pas de la température à laquelle on se trouve. De plus, nous observons que la pente des droites formée par tous les points d'une même expérience varie selon la pression appliquée. Les valeurs obtenues des pentes position Bande Principale - température sont représentées sur la figure 3.5. Une expérience a également été effectuée à pression atmosphérique, où seule la température varie, cohérente avec [151]. Donc l'effet de la température sur la diminution de l'angle intertétraèdre augmente avec la pression jusqu'à 3,4

GPa. On note également que cet effet devient faible à 6 GPa. Cette pression correspond à une pression supérieure à 4 GPa, soit la limite élastique à température ambiante. Enfin, nous avons reporté sur le même graphe la différence entre les densités obtenues *ex-situ* pour des échantillons de verre de GeO_2 ayant été compressés aux pressions indiquées, à 400°C [149] et à température ambiante [150]. L'idéal aurait été d'avoir des résultats de densité *in-situ*, malheureusement ces données n'existent pas dans la littérature. Sur la figure 3.5, nous notons une corrélation entre cette différence de densité et le décalage de la bande principale avec la température. En effet, l'écart de densité dans les échantillons après compression, dû à la densification à haute température, et la valeur de la pente extrapolée sur la première partie de la figure 3.5 augmentent de la même manière sur la gamme de pression 0-4 GPa.
La connectivité entre les tétraèdres permet donc la densification pour des pressions inférieures à la limite élastique lorsque l'on applique des hautes températures lors de la compression. Mais cela ne peut pas correspondre à une simple fermeture d'angle liée à la déformation de la liaison Ge-O-Ge, puisque c'est justement ce qu'il se passe à température ambiante, sans densification.
Nous allons faire une analogie avec le verre SiO_2. Liping Huang *et al.* ont réalisé des simulations numériques par dynamique moléculaire sur la silice sous pression, avec application ou non de hautes températures [24, 152]. Leurs simulations suggèrent qu'à partir d'une certaine énergie d'activation (non mentionnée) il y a localement, dans le matériau compressé, une rupture de liaison Si-O, puis reformation d'une liaison avec un oxygène différent. Ils appellent ce mécanisme le "bond swapping" (transfert de liaison). Celui-ci est cohérent avec nos résultats expérimentaux à deux points de vue. En effet, ce mécanisme explique pourquoi les angles Si-O-Si se referment, comme le suggère le déplacement de la bande principale vers les hautes fréquences. Il l'explique d'autant mieux qu'il fait appel à un autre mécanisme que la déformation de la liaison Si-O-Si. Ensuite, comme la déconnection-reconnection des liaisons Si-O est un phénomène thermiquement activé, il est normal que le nombre d'événements augmente avec la température, avec une augmentation d'autant plus importante que l'énergie d'activation est faible. Nos résultats suggèrent donc que l'énergie d'activation du transfert de liaison diminue avec la pression. La pression en dessous de 4 GPa n'induit pas de variation significative de la longueur de la liaison Ge-O [55], mais contribue à rapprocher les atomes les uns des autres via la fermeture des angles intertétraèdres, et ainsi les barrières énergétiques pour un transfert de liaison diminuent.
Enfin, cela suggère que les échantillons compressés à chaud sont plus homogènes, car la contrainte due à la compression est continuellement relaxée par les transferts de liaisons. En effet, quand on compare les spectres de silice densifiée à chaud ou à froid, on voit que la compression sans chauffage induit une augmentation drastique des cycles à trois tétraèdres, fortement contraints, tandis que la compression à chaud induit une diminution, moins importante, de ces mêmes cycles en comparant à un verre normal (non densifié) [123].

Pour finir l'analogie avec la silice, on peut ré-interpréter les résultats d'Inamura. Dans cet article, les auteurs n'observent pas de modification de structure au niveau de l'ordre intermédiaire, via un décalage en fréquence du FSDP, à basse pression, mais seulement après 3-5 GPa. Pour la silice, cela suggère une énergie d'activation nettement plus impor-

tante pour que les événements de "transfert de liaison" aient lieu, comparée au verre de GeO_2. Or Durben [128] avance justement que la compression de la silice débute par un effondrement de sa structure relativement ouverte, jusqu'à ce que celle-ci présente une compacité semblable à celle du verre de GeO_2 à pression atmosphérique et température ambiante. En effet à 5 GPa la valeur moyenne de l'angle intertétraèdrique, ($\approx 133°$) [153] est identique à celle du verre de GeO_2 à 25°C et pression atmosphérique [19]. Les spectres Raman eux sont qualitativement similaires (On peut trouver les spectres Raman de la silice en fonction de la pression dans [153]). Nous suggérons donc que ce sont les mêmes types de changements structuraux qui permettent d'expliquer l'abaissement de la limite élastique avec la température dans les verres de SiO_2 et de GeO_2 : les transferts de liaison. Mais ceux-ci n'ont lieu qu'à partir d'un certain seuil dans la silice, ce qui explique l'absence de variation dans le FSDP dans la silice en dessous de 3-5 GPa, même à haute température, comme constaté par Inamura [144].

3.3 Conclusion

Grâce à la spectroscopie Raman et à un montage expérimental couplant les hautes pressions aux hautes températures, nous avons pu scruter l'évolution de la structure d'un verre de GeO_2 en fonction de la température à pression constante. Ce faisant, on a pu mettre en évidence un comportement différent selon la pression, avec deux régimes de densification de part et d'autre de la pression correspondant à la limite élastique à température ambiante. Au-delà de ce seuil, on constate que l'application de hautes températures a pour effet de favoriser le changement de coordinence qui avait été initié par la pression. On constate qu'il y a peu de variations de la structure au niveau de l'ordre intermédiaire, ce qui indique que c'est principalement ce mécanisme qui est responsable de la densification. On rejoint sur ce point une étude précédente [145].
Aux pressions inférieures à la limite élastique à température ambiante, aucun changement de coordinence n'apparait sur toute la gamme de température sondée, de la température ambiante à 400°C (460°C< T_g <620°C selon la pureté de l'échantillon [154, 155]). En revanche dans ce cas on observe que la connectivité entre les tétraèdres, via la bande principale sur les spectres Raman, évolue linéairement avec la température, avec des angles intertétraèdres qui se referment. La dépendance de cette relation avec la pression suggère que les changements structuraux ont une énergie d'activation qui décroit lorsque la pression augmente. Nos résultats expérimentaux sont cohérents avec le modèle proposé par Huang *et al.*. Dans ce modèle, les changements structuraux irréversibles qui conduisent à la densification correspondent à une redistribution des liaisons atomiques activée par la température, via une rupture d'une liaison Si-O-Si, et reformation avec un oxygène adjacent. Nous proposons que ce modèle reflète correctement la densification assistée en température, lorsque la pression est plus faible que la limite élastique à température ambiante.

Chapitre 4

Étude structurale *in-situ* lors de la compression des verres binaires $xSiO_2$-(1-x)Na_2O

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats sur l'impact du degré de dépolymérisation sur la structure vitreuse lorsque le verre est soumis à des hautes pressions. En effet, le degré de dépolymérisation est un facteur essentiel pour caractériser des structures vitreuses plus proches des matériaux naturels ou industriels. Cette étude fait donc partie d'un contexte plus large, puisque la compression des verres est un sujet traité depuis plusieurs décennies. L'étude de la compression des verres dépolymérisés constitue un sujet qui a déjà été exploré pour des verres présentant un taux de dépolymérisation assez important. Les verres étudiés correspondent généralement à des verres "simples" binaires comme les sodo-borates [156] ou les sodo-silicates [157], ou à des compositions plus complexes, notamment au niveau des verres industriels [158]. Néanmoins il n'existe pas à notre connaissance d'étude expérimentale sur des verres binaires présentant un faible degré de dépolymérisation (avec un pourcentage d'ions dépolymérisants inférieur à 20% pour les silicates). Cela permettrait pourtant d'imager plus finement l'impact de la dépolymérisation, en confrontant le comportement de tels verres sous pression à celui de la silice, qui sert de référence. Pour compléter cet ensemble de connaissances, nous avons souhaité réaliser une étude systématique et *in-situ* de la compression de verres binaires à partir d'un taux de dépolymérisation très faible.
Nous nous sommes intéressés aux processus structuraux associés à une compression à température ambiante, que nous avons suivi *in-situ* par spectroscopie Raman, pour des verres contenant différentes proportions d'oxyde de sodium Na_2O et de silice SiO_2.

4.1 Échantillons et protocole expérimental

Nous avons synthétisé quatre compositions avec 5, 10, 15 et 20% molaire d'oxyde de sodium. Nous avons utilisé la dénomination NSX pour nos échantillons, ce qui correspond à la composition $Na_2O - XSiO_2$. La proportion molaire de Na_2O est donc de $\frac{1}{X+1}$, et nous ferons donc référence aux verres NS19, NS9, NS6 et NS4. Par des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, nous avons vérifié au premier chapitre que les verres NS19 et NS9 ne sont pas démixés, car ils ne montrent pas d'augmentation de fluctuation de densité ou de concentration en dessous de 400°C. Le verre NS4 possède 20% de Na_2O, il est donc en dehors du domaine de démixion [51, 52, 54]. Nous n'avons pas vérifié que les échantillons de verre NS6 ne sont pas démixés, et ceux-ci peuvent éventuellement po-

ser problème. Les résultats obtenus avec cette composition devront être considérés avec précaution, et comparés à ceux obtenus pour les autres verres avant d'êtres validés.

Échantillon	Pression								
			20,2 GPa				12,5 GPa		
NS19		↗		↘		↗		↘	
	1 atm				3,3 GPa				1 atm
			19,7 GPa				10 GPa		
NS9		↗		↘		↗		↘	
	1 atm				2,3 GPa				1 atm
			18,3 GPa				11,1 GPa		
NS6		↗		↘		↗		↘	
	1 atm				1,4 GPa				1 atm
			19,5 GPa				16,9 GPa		
NS4		↗		↘		↗		↘	
	1 atm				1,5 GPa				1 atm

TABLE 4.1 – Cycles de compression/décompression pour les différents échantillons. Les expériences ont été menées à température ambiante.

Nous avons réalisé les compressions à température ambiante dans une cellule à enclumes de diamants. L'indentation du joint réalisée nous a conduit à travailler avec une chambre expérimentale de 40 µm d'épaisseur et 200 µm de diamètre. Avec des diamants ayant une culasse de 400 µm de diamètre, il est possible d'atteindre des pressions supérieures à 20 GPa. Nous avons utilisé l'argon comme milieu transmetteur de pression, et le rubis comme sonde de pression. L'incertitude est estimée à environ 0,4 GPa pour une pression de 20 GPa. A chaque palier de pression, nous avons attendu vingt minutes avant d'enregistrer le spectre Raman, pour équilibrer la pression dans la cellule. Nous avons enregistré le spectre du rubis avant et après chaque spectre pour s'assurer que la pression n'avait pas ou peu évolué.
Nous avons utilisé les spectromètres Raman Aramis et LabRam HR, équipés respectivement de sources laser émettant à 473 nm et 532 nm. Dans les deux cas, nous avons utilisé les réseaux de 1800 traits par millimètre, et un trou confocal ouvert à 200 µm. Le temps d'acquisition des spectres change significativement entre chaque expérience, et a été fixé empiriquement pour obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit suffisant dans un temps d'acquisition raisonnable.
Les cycles de pression réalisés sont résumés dans le tableau 4.1, et l'attribution des bandes Raman des verres NS est discuté au deuxième chapitre.

Dans la figure 4.1 est représenté un spectre brut typique issu d'une expérience, en l'occurrence le spectre d'un échantillon de verre NS19 soumis à une pression de 9 GPa. Sur ce spectre, on observe bien la bande principale, centrée sur 530 cm^{-1}. La bande D2 correspond à l'épaulement à haute fréquence de la bande principale. La bande à 800 cm^{-1} et les bandes Qn sont visibles, mais elles émergent seulement d'une contribution Raman

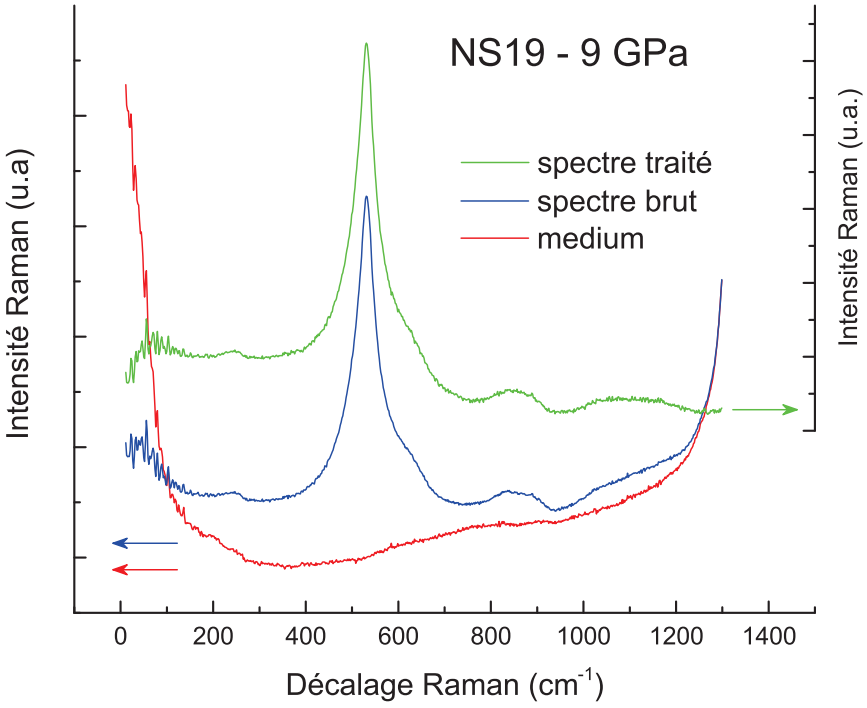


FIGURE 4.1 – Spectre brut *in-situ* d'un échantillon de verre NS19 compressé à 9 GPa, spectre du milieu environnant et spectre traité après soustraction du background.

importante à haute fréquence. On observe également le pic boson à basse fréquence, ainsi qu'une faible bande à 240 cm^{-1}. Cette dernière contribution est inconnue et provient du milieu transmetteur de pression. On l'observe lors d'une diffusion avec un laser vert (532 nm), mais pas avec un laser bleu (473 nm), ce qui signifie qu'il s'agit de luminescence. A basse fréquence, on constate que l'intensité augmente, sans qu'on distingue la différence entre le spectre du verre et la diffusion quasi-élastique du laser. Nous avons enregistré le spectre du milieu transmetteur de pression en focalisant à côté de l'échantillon. Il s'agit du spectre rouge sur la figure 4.1. Sur ce spectre, on observe les deux contributions responsables de l'augmentation de l'intensité à basse et haute fréquence. La première est due à la diffusion quasi-élastique du laser, et dépend de la géométrie au niveau du point de focalisation. La deuxième est due au pic Raman de la liaison C-C du diamant, située vers 1330 cm^{-1}. L'intensité de cette dernière dépend uniquement de la distance entre le point de focalisation et la surface du diamant. De fait, la contribution due au diamant est simple à retirer, et permet de réaliser sur le spectre traité une étude quantitative, tandis que la diffusion à basse fréquence n'est pas identique dans les deux spectres. Dans la suite, nous avons séparé le spectre du milieu transmetteur de pression en deux à partir du minimum, et nous avons affecté un poids différent aux deux contributions. Nous avons retiré la contribution due au diamant de manière à ce que l'intensité du spectre soit

constante après les bandes Qn. A basse fréquence, nous avons soustrait le spectre du milieu transmetteur de pression de manière à éliminer la diffusion quasi-élastique. Cela permet de s'assurer que le profil de la bande principale à basse fréquence est correct, mais comme pour tout le reste de cette étude, nous ne nous préoccuperons pas du pic boson. Pour les spectres acquis avec le spectromètre Aramis, nous n'avons pas accès à la gamme spectrale inférieure à 150 cm^{-1}. Dans ce cas, nous avons réalisé la correction sur la partie haute fréquence par rapport au signal Raman du diamant. Le résultat des opérations effectuées pour retirer les signaux parasites est illustré par le spectre traité, visible en vert sur la figure 4.1.

4.2 Résultats

Nous présentons dans les figures 4.2 et 4.3 les spectres Raman enregistrés lors des cycles de compression/décompression pour les verres NS19 et NS4.

Pour le verre NS19, on observe un comportement similaire à celui de la silice vitreuse [47, 159]. Lors de la montée en pression de la pression atmosphérique à environ 10 GPa, la bande principale localisée à 429 cm^{-1} à pression atmosphérique s'affine et se décale vers les hautes fréquences. L'intensité des bandes associées aux espèces Qn diminue par rapport à la bande principale. A partir du spectre enregistré à 5,6 GPa, on peut remarquer que les bandes Qn localisées entre 900 et 1300 cm^{-1} se décalent vers les basses fréquences. Au-delà de 10 GPa, la bande principale s'élargit, et on observe l'apparition d'une contribution à haute fréquence, qui forme un épaulement sur la bande principale. La bande principale se décale toujours vers les hautes fréquences, jusqu'à 20 GPa. En décompression, la bande principale se décale cette fois vers les basses fréquences, mais sa largeur ne change pas sensiblement. On remarque que la contribution observée à haute fréquence correspond à la bande D2. On observe donc une augmentation drastique de l'intensité de la bande D2 vis à vis de la bande principale. Lors du second cycle de compression/décompression, la bande principale et la bande D2 se décalent vers les hautes fréquences lors de la compression puis vers les basses fréquences lors de la décompression. Les bandes s'élargissent à haute pression, mais les intensités et les positions relatives ne varient pas sensiblement. Au niveau des bandes Qn, il est difficile de conclure sur l'observation directe. Ceci est simplement dû à la faible concentration des espèces Qn, ce qui implique des bandes peu intenses. Le spectre obtenu lors du retour à pression atmosphérique montre, par rapport au spectre du verre pristine, une bande principale plus symétrique, et présente à plus haute fréquence. On observe une bande D2 plus intense, et les bandes Qn sont significativement modifiées.

Le spectre Raman du verre NS4 pristine est sensiblement différent. La bande principale notamment est plus complexe. On retrouve une distribution large, qui correspond à la bande principale telle qu'elle existe dans la silice, et une composante plus fine et plus intense. Cette contribution correspond également au mode de torsion (bending) de la liaison Si-O-Si, mais lorsqu'un ou deux des atomes de silicium sont liés à des oxygènes non-pontants [91]. Du fait de la proportion de sodium plus importante, les bandes Qn sont plus intenses.

Lors de la première montée en pression, on constate également que la bande principale s'affine. En revanche la gamme de pression de ce rétrécissement est plus restreinte, puis-

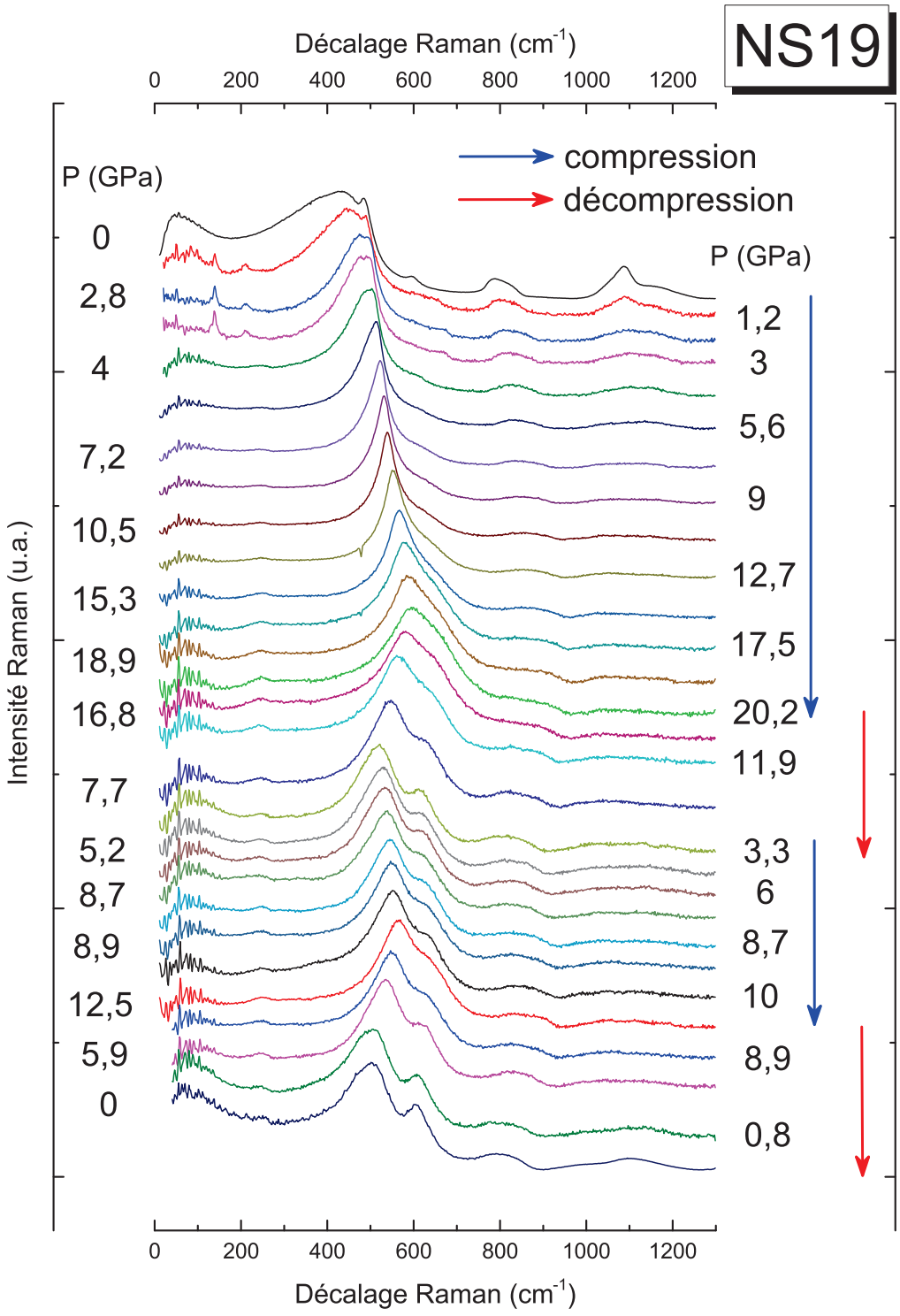


FIGURE 4.2 – Spectres Raman acquis lors des cycles de compression/décompression d'un échantillon de verre NS19. Tous les spectres ont été normalisés par leur maximum pour cette figure. Les pressions correspondantes sont inscrites de part et d'autre des spectres. Les flèches de couleur servent à montrer les différentes étapes : bleu pour la compression, rouge pour la décompression.

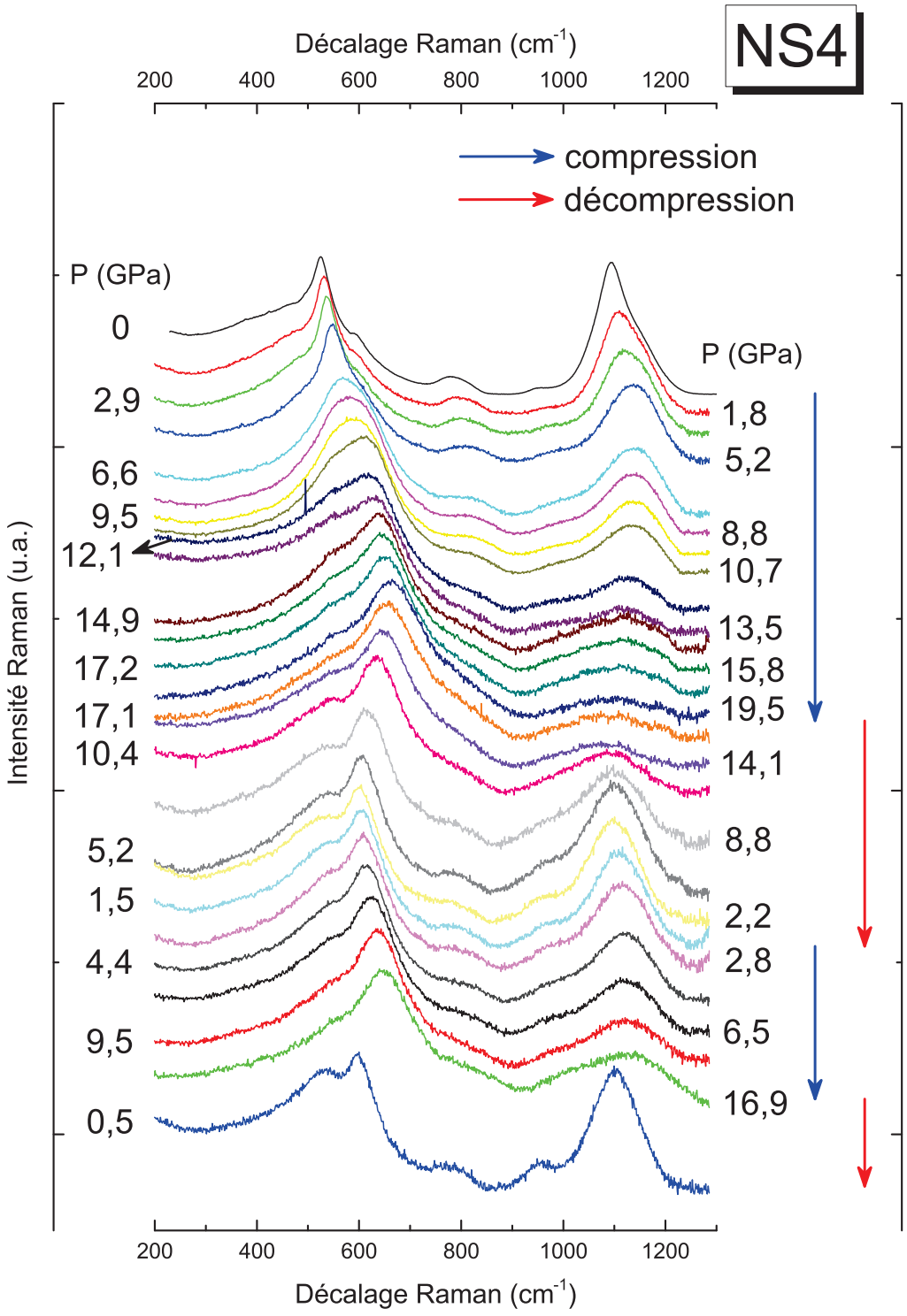


FIGURE 4.3 – Spectres Raman acquis lors des cycles de compression/décompression d'un échantillon de verre NS4. Tous les spectres ont été normalisés par leur maximum pour cette figure. Les pressions correspondantes sont inscrites de part et d'autre des spectres. Les flèches de couleur servent à montrer les différentes étapes : bleu pour la compression, rouge pour la décompression.

qu'on constate un nouvel élargissement dès 6 GPa, aussi observé dans [157]. On constate aussi, comme pour le verre NS19, qu'une nouvelle contribution apparait et forme un épaulement au niveau de la bande principale. Pour le verre NS4, cette contribution devient plus importante que la bande principale à partir de 10 GPa. Au niveau des bandes Qn, on constate l'apparition d'une nouvelle bande à plus basse fréquence, à environ 950 cm^{-1}. La contribution la plus intense des bandes Qn s'affaisse lors de la monté en pression, et on observe une bande assez symétrique et peu intense à partir de 15 GPa. Lors des étapes suivantes de compression et de décompression, la forme de l'ensemble au niveau de la bande principale reste qualitativement inchangée. Après la deuxième décompression, la position de la contribution située au niveau de la bande principale à pression atmosphérique est cohérente avec la position de la bande D2. Encore une fois, on retrouve les résultats de [157].
Au niveau des bandes Qn, la première décompression provoque une augmentation de l'intensité des bandes, mais celles-ci présentent une forme très différente par rapport au spectre pristine, signe que la distribution des espèces Qn a évolué [157]. Pour ces mêmes bandes Qn, les spectres obtenus à la fin de la première et de la deuxième décompressions semblent similaires.
Les spectres des échantillons NS9 et NS6 montrent que la structure de ces verres évolue de façon similaire aux verres NS19 et NS4 respectivement. Nous ne montrons donc pas tous les spectres. En revanche, nous avons représenté dans la figure 4.4 les spectres Raman obtenus avant et après compression, à chaque fois à pression atmosphérique. Pour les deux compositions, on observe à la fois que la bande principale se décale vers les hautes fréquences, que l'intensité de la bande D2 augmente fortement lors du cycle compression et de décompression, et des changements au niveau des bandes Qn. La bande principale des verres pristine possède deux composantes. Il s'agit à chaque fois du mode de flexion (bending) de la liaison Si-O-Si, mais impliquant des espèces Q_4 ou Q_3. Dans le verre NS9, on observe également avant la compression la bande D1 de la silice, relative au mode de respiration des anneaux à quatre tétraèdres. Après densification, on n'observe plus qu'une seule composante, quel que soit le verre. Au niveau des bandes Qn, l'intensité du maximum situé vers 1100 cm^{-1} diminue, tandis que l'intensité à plus basse fréquence (en dessous de 1000 cm^{-1}) augmente. Ce dernier changement montre que la distribution des espèces Qn a été modifiée par la densification.
Au-delà de l'observation directe des spectres, nous avons voulu quantifier les changements que nous pouvons constater. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la bande principale et aux bandes Qn. Pour la bande principale, nous avons extrait la position du maximum de l'intensité en fonction de la pression. On a vu que la bande D2 devient importante lors de la compression. Le maximum de la bande principale n'apparait alors plus directement sur le spectre. Dans ce cas, nous avons décomposé cette partie du spectre en deux contributions en utilisant des fonctions gaussiennes. Lorsque la bande D2 et la bande principale ont des intensités similaires, l'ajustement n'est pas forcément significatif, car la position des bandes dépend fortement de la position des bornes utilisées lors de la déconvolution. Dans ce cas, nous n'avons pas considéré le résultat de la décomposition comme fiable et nous ne l'avons pas utilisé. Pour les bandes Qn, on a vu avec le verre NS19 que celles-ci peuvent être très peu intenses sous pression. Déjà la faible quantité d'alcalins dans ce verre implique que peu d'espèces $Q_{0,1,2,3}$ sont présentes, donc les bandes sont peu marquées. L'intensité de ces bandes diminue encore

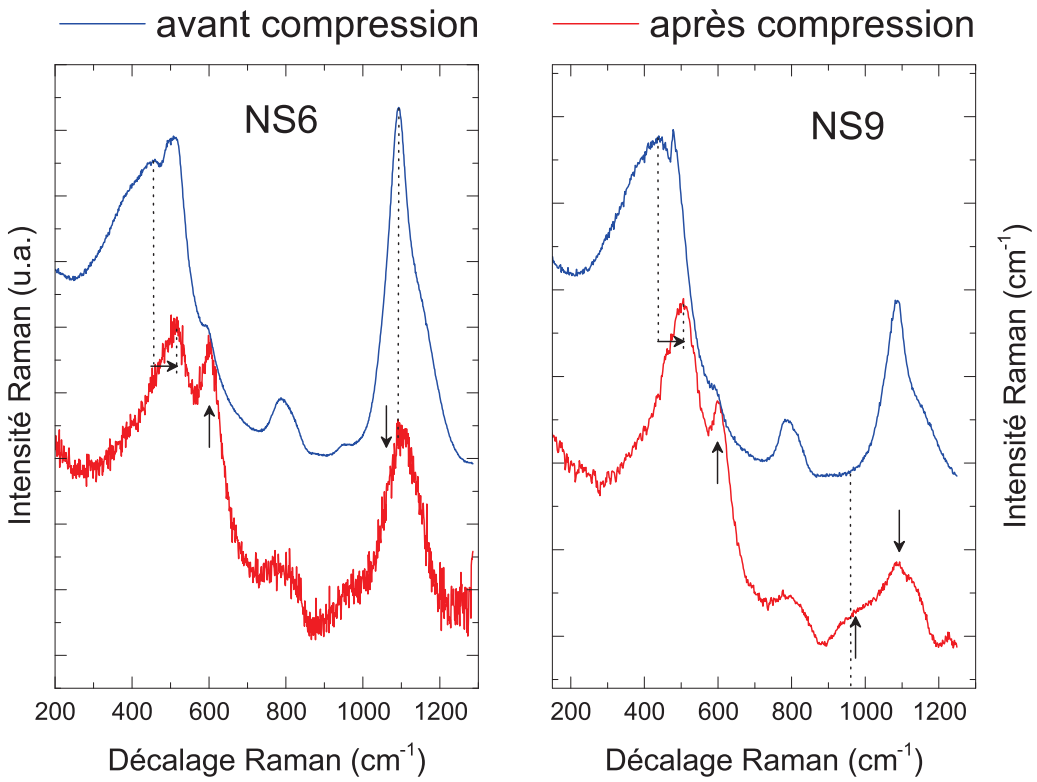


FIGURE 4.4 – Spectres Raman acquis avant et après les cycles de pression/décompression pour des verres NS6 et NS9. Les spectres ont été enregistrés à pression atmosphérique, et les flèches indiquent les changements principaux entre les spectres.

avec la pression, comme l'avait noté McMillan [157]. Pour obtenir une information significative, nous avons extrait le centre de masse de cet ensemble de bandes. Nous avons tiré une ligne de base entre les minima de part et d'autres de ces bandes, et nous avons défini le centre de masse $\sigma(Qn)$ comme la fréquence pour laquelle l'aire totale entre la courbe et la ligne de base est divisée par deux. L'intégration permet de sortir du bruit des spectres. Nous avons essayé de déterminer l'erreur sur la mesure en faisant plusieurs fois le traitement à partir de la soustraction du spectre du milieu transmetteur de pression. Les erreurs ainsi obtenues sont trop faibles pour représenter réellement l'erreur sur la valeur. L'erreur sera donc estimée égale à la dispersion des données. Les résultats exprimés en fonction de la pression pour les différents échantillons sont visibles sur la figure 4.5.

Nous avons voulu représenter les résultats issus de tous les spectres, mais l'ajustement nécessaire pour extraire la bande principale n'est pas stable à partir de la première décompression pour les échantillons NS6 et NS4. Concernant la position de la bande principale, on observe deux comportements différents lors de la première compression. Pour les échantillons NS19 et NS9, on observe que la bande principale se décale vers les hautes fréquences de façon linéaire jusqu'à 5 GPa environ. Au-delà de ce seuil, la bande prin-

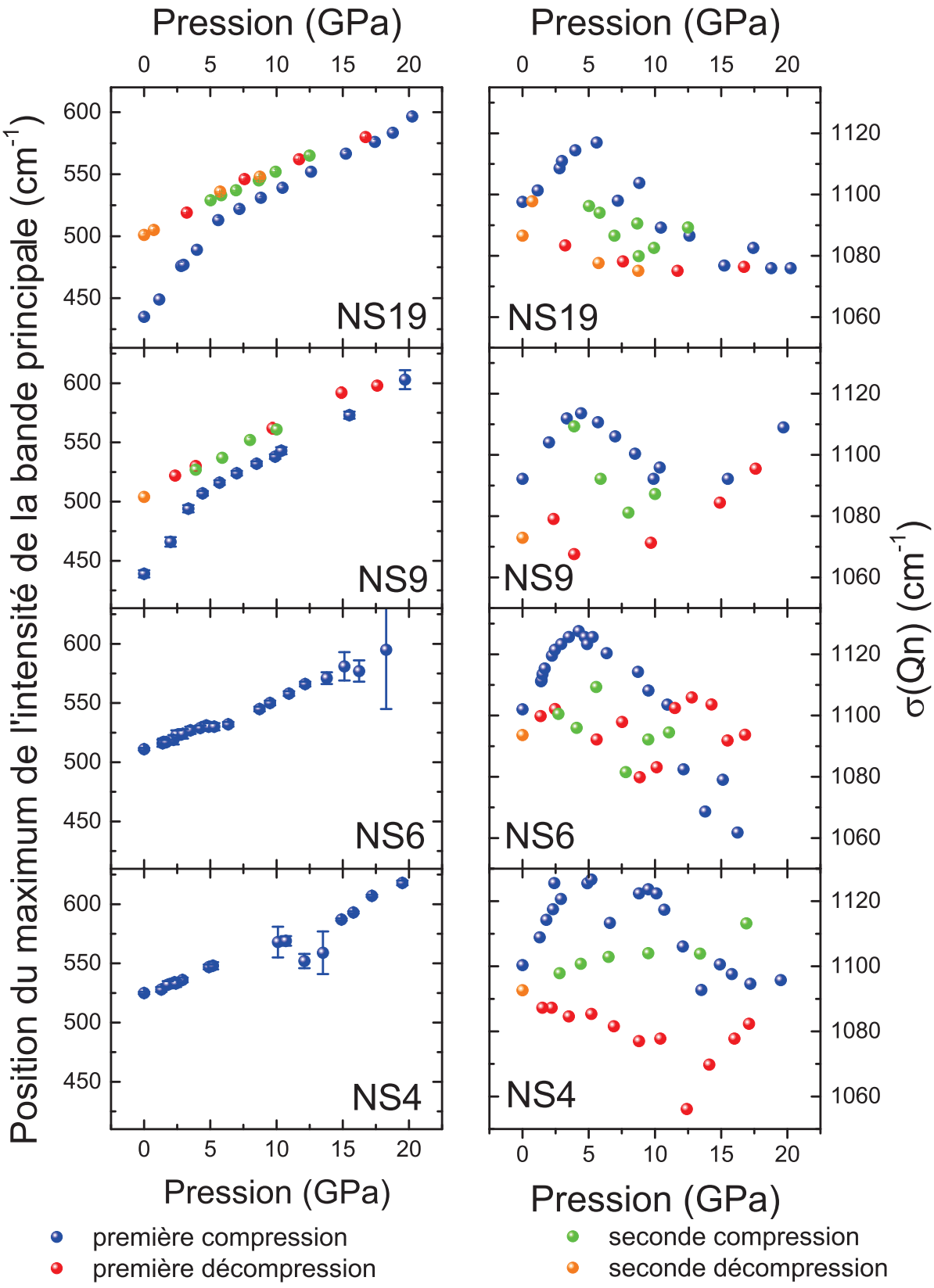


Figure 4.5 – Position du maximum de la bande principale et centre de masse σ(Qn) des bandes Qn en fonction de la pression.

cipale augmente toujours linéairement avec la pression, mais plus lentement. Pour les échantillons de verre NS6 et NS4, la position de la bande principale augmente également de façon linéaire mais de manière continue sur toute la gamme de pression.
Pour les verres NS19 et NS9, nous avons pu extraire la position de la bande principale lors des différentes étapes des cycles de pression. Pour chaque étape du cycle après la première compression, c'est à dire lors des deux décompressions et lors de la seconde montée en pression, on constate que les évolutions de la position de la bande principale avec la pression se superposent, sans cycle d'hystérésis.
Il est en revanche plus facile d'extraire le centre de masse σ(Qn) des bandes Qn, pour lequel on va d'abord se concentrer sur la première compression. Pour tous les échantillons, on observe que σ(Qn) se décale vers les hautes fréquences lorsque la pression augmente, jusqu'à environ 5 GPa. Cette pression seuil de 5 GPa correspond justement à la pression à laquelle l'évolution de la position du maximum de la bande principale avec la pression change. Au-delà de ce seuil σ(Qn) diminue avec la pression. La valeur finale de σ(Qn) par rapport à la valeur initiale dépend de l'échantillon. Pour l'échantillon NS19, on observe une saturation, σ(Qn) n'évoluant plus de manière significative aux plus hautes pressions atteintes. Pour l'échantillon NS9, on observe un changement important à haute pression, puisque σ(Qn) augmente après avoir diminué. Pour l'échantillon NS6, σ(Qn) diminue de manière continue avec la pression, tandis qu'on retrouve un plateau à haute pression pour le verre NS4. A la fin de la compression, à haute pression, σ(Qn) est inférieur à la valeur initiale pour les verres NS19 et NS6, est supérieur pour le verre NS9 et est sensiblement égal pour le verre NS4.
Comme pour la bande principale, il est aussi intéressant de suivre le comportement de σ(Qn) lors des montées et descentes en pressions successives. Nous passerons sur le verre NS6, car la dispersion des données est trop importante. Cette dispersion est étonnante, car l'intensité du signal est suffisante, et nous ne sommes pas en mesure d'expliquer son origine. Pour les trois autres compositions, on observe que l'évolution de σ(Qn) lors de la décompression diffère réellement du comportement observé lors de la compression. Pour les verres NS9 et NS4, il est intéressant de noter que l'évolution de σ(Qn) n'est pas monotone, mais présente un minimum à partir duquel σ(Qn) augmente pour atteindre la valeur ex-situ. Ce minimum est néanmoins atteint à des pressions très différentes, 12 GPa pour le verre NS4 et 5 GPa pour le verre NS9.
A partir de la pression minimum atteinte à la fin de la décompression, nous avons réalisé une seconde compression, à partir d'environ 2 GPa. Au début de cette seconde compression, on note une évolution de σ(Qn) similaire à celle observée lors de la première compression. σ(Qn) augmente jusqu'à 5 GPa, puis diminue lorsque la pression augmente encore. On peut également voir que la seconde décompression est identique à la première pour le verre NS19. Lors de la seconde compression, nous ne pouvons pas atteindre des pressions similaires à la première pour ne pas risquer de déchirer le joint métallique et de casser les diamants. De fait, nous n'avons pas pu sonder la nouvelle augmentation de σ(Qn) à haute pression lors de la seconde compression pour le verre NS9. Enfin pour le verre NS4, σ(Qn) augmente linéairement avec la pression lors de cette seconde compression.

Nous avons voulu déterminer l'impact sur la densification des ruptures observées à la fois dans le comportement de la bande principale et dans l'évolution de σ(Qn). Comme

le verre NS19 présente les deux cas de figure, nous avons compressé des échantillons de verre NS19 à différentes pressions, puis nous avons enregistré les spectres Raman après retour à pression atmosphérique. Nous avons représenté la position en fréquence du maximum de la bande principale en fonction de la pression maximale atteinte lors de la compression figure 4.6. On observe d'abord un palier lorsque la pression maximale atteinte est inférieure à 6 GPa. Pour des pressions plus importantes, la position du maximum de la bande principale se décale vers les hautes fréquences de façon linéaire. L'extrapolation de ce comportement linéaire montre que la jonction avec le palier correspond à une pression de 4,5 GPa. La dispersion des données implique une erreur relativement importante sur cette pression, qu'on peut estimer à 1 GPa en prenant différentes gammes de pressions pour l'ajustement linéaire. Néanmoins on retrouve la pression pour laquelle on observe *in-situ* un changement dans l'évolution de la position de la bande principale. Nous avons également extrait σ(Qn) de ces spectres, mais celui-ci n'évolue pas de façon

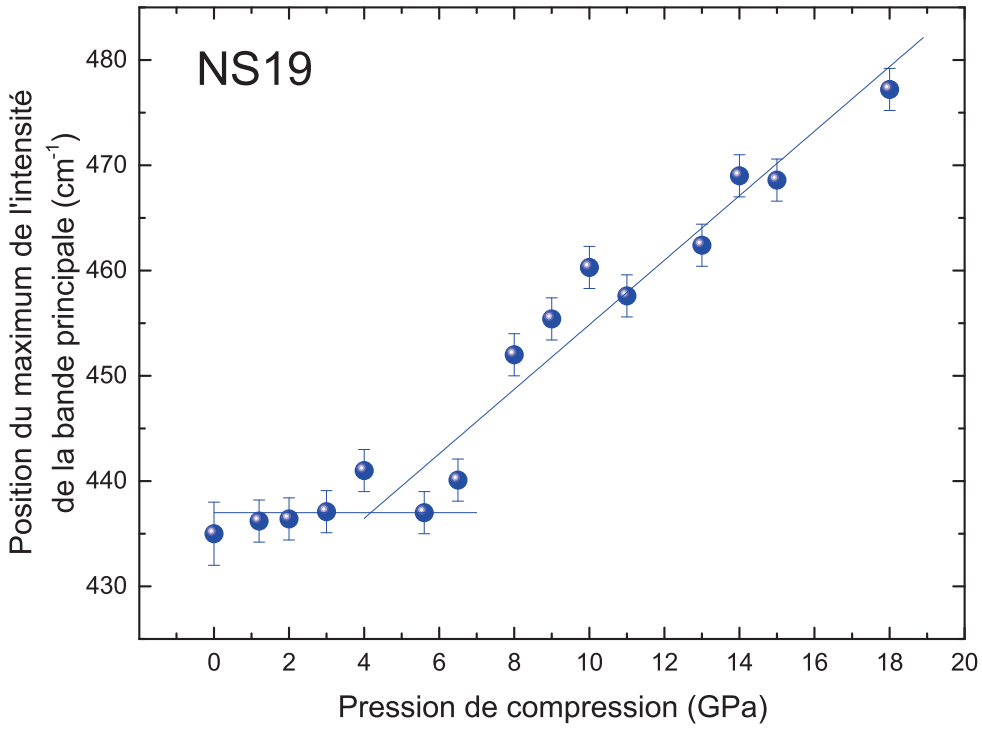


FIGURE 4.6 – Position du maximum de la bande principale *ex-situ* pour un échantillon de verre NS19 en fonction de la pression maximale atteinte. Les spectres sont enregistrés à pression atmosphérique.

significative en fonction de la compression. Nous avons donc représenté les spectres Raman dans la gamme spectrale qui correspond aux vibrations des espèces Qn, figure 4.7. Nous avons représenté dans la partie gauche les différents spectres Raman obtenus pour des pressions de compression de plus en plus élevées, jusqu'à ce qu'un spectre diffère significativement des précédents. Ce spectre correspond à une pression maximale atteinte

de 6,5 GPa. Pour des pressions plus faibles, on observe quand même une variation de l'intensité maximum des bandes Qn. Néanmoins cette variation d'intensité ne dépend pas de façon significative de la pression atteinte, donc nous attribuons plutôt cette variation à la normalisation des spectres. Le spectre à 6,5 GPa montre également une intensité moindre que les précédents, mais surtout une augmentation de la largeur des bandes Qn du côté des hautes fréquences. On peut de nouveau connecter ces observations *ex-situ* au suivi *in-situ*, puisqu'on retrouve une pression similaire, 5-6 GPa, pour la limite élastique et le maximum de σ(Qn). Dans la seconde partie de la figure 4.7, nous avons représenté les spectres à partir d'une pression maximale atteinte de 5,6 GPa, jusqu'à 18 GPa. Le premier spectre correspond à la limite supérieure de la zone élastique, il va donc servir de référence. Les différentes flèches sur la figure 4.7 illustrent les changements sur les spectres au fur et à mesure que la pression maximale atteinte augmente. On observe une diminution de l'intensité maximum des bandes Raman, même si la position en fréquence du maximum ne varie pas significativement. Du côté des hautes fréquences, on observe un élargissement. Celui-ci apparait dès le second spectre, qui correspond à une pression de 6,5 GPa, et n'évolue plus pour des pressions supérieures. Le signal gagne en intensité du côté des basses fréquences. Cette augmentation semble saturer pour les pressions maximales atteintes les plus importantes.

Nous ne présentons pas de déconvolution du signal associé aux bandes Qn, comme cela a pu être fait ailleurs [160]. En effet, comme on l'a vu au deuxième chapitre, il a été montré que les espèces Q_4, Q_3 et Q_2 donnent chacune lieu à deux contributions au niveau du spectre Raman [90]. Une déconvolution prenant en compte ces trois espèces nécessite donc six contributions (gaussienne, lorenztienne ou autre). Dans la pratique, cinq gaussiennes maximum suffisent. On ne peut donc pas réellement extraire des distributions d'espèces Qn via une déconvolution du spectre Raman.

Nous allons maintenant discuter de ces résultats, des différences de comportements sous pression et des évolutions structurales observées entre les différentes compositions des verres.

4.3 Discussion

Nous commençons d'abord par analyser le comportement de la bande principale. Dans ces expériences, on observe nettement deux comportements différents selon la proportion d'oxyde de sodium. Pour les verres NS19 et NS9, la bande principale se déplace vers les hautes fréquences suivant deux régimes distincts, avec un passage d'un comportement à l'autre autour d'une pression seuil d'environ 5 GPa. Pour le verre NS19 à 5 GPa, Molnár *et al.* ont calculé les fonctions de corrélation de paires partielles $g_{SiSi}(r)$, $g_{OO}(r)$ et $g_{NaNa}(r)$ par dynamique moléculaire [161]. Ils montrent que les changements majeurs apparaissent dans le deuxième pic de $g_{SiSi}(r)$ et $g_{OO}(r)$ et dans $g_{NaNa}(r)$. A chaque fois, les pics se décalent vers des distances plus faibles. Cela signifie que le réseau devient de plus en plus compact. Par analogie avec la silice, nos résultats confirment ce constat. Dans la silice, l'évolution de la bande principale avec la pression montre également une rupture de pente [159]. Comme on l'a vu au chapitre précédent, ce point de rupture est associé à la compaction maximale du réseau, et une nouvelle augmentation de pression induit le début du changement de coordinence de l'atome de silicium. Ce changement

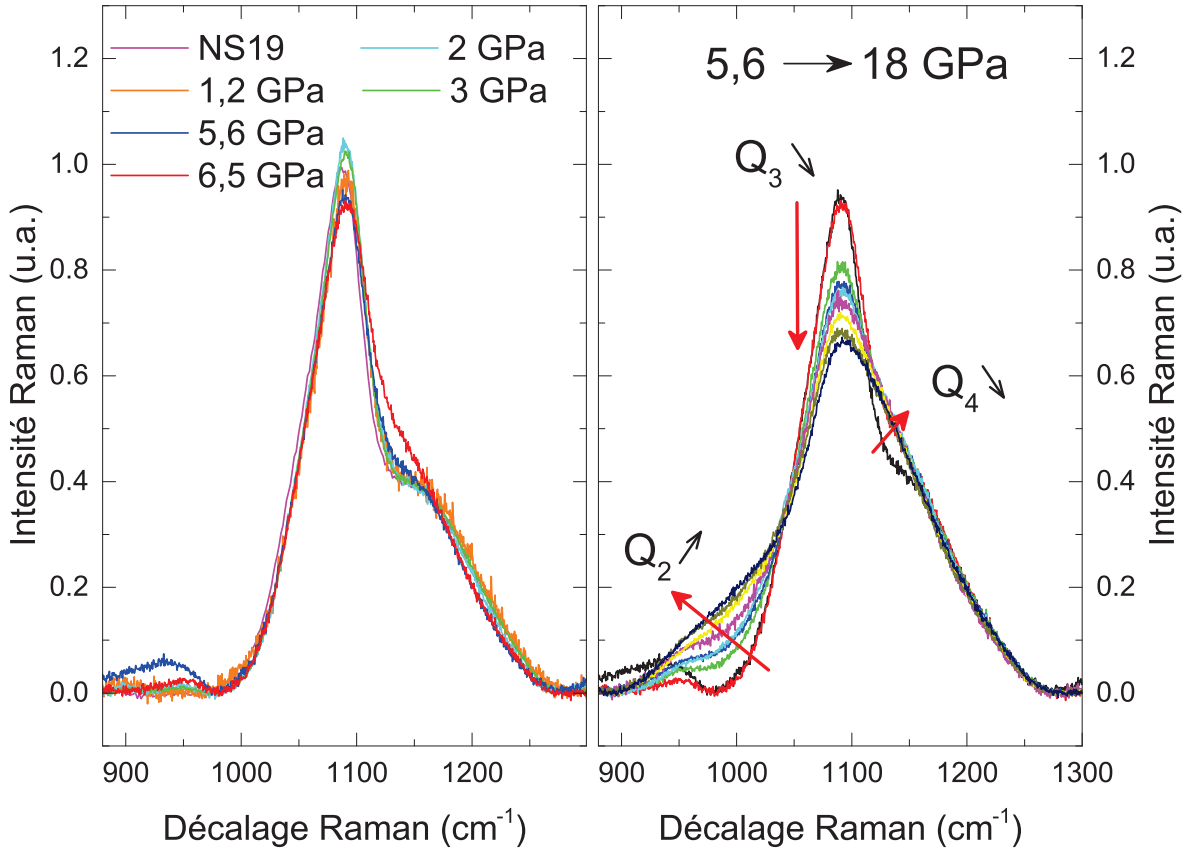


FIGURE 4.7 – Bandes Raman des vibrations "Qn" *ex-situ* pour un échantillon de verre NS19 en fonction de la pression maximale atteinte. Les spectres sont enregistrés à pression atmosphérique.

de coordinence induit des ruptures de liaisons Si-O, qui permettent les réorganisations structurales irréversibles. Pour des pressions inférieures, c'est à dire en-dessous de la limite élastique, on a bien une compaction du réseau, via la fermeture des angles Si-O-Si, (et éventuellement une très légère diminution de la longueur de liaison Si-O [55]). En revanche, il n'y a pas de modification majeure de la structure, et pas de rupture de liaison. Dans le verre de silice, cette rupture de pente est un marqueur spectroscopique qui indique la limite élastique et le début de la densification. Dans la silice, celle-ci correspond à des pressions de 8,5 GPa environ [159]. Pour les verres NS, on peut également définir la limite élastique de manière spectroscopique. Il s'agit de la pression atteinte lors de la compression à partir de laquelle les spectres Raman enregistrés avant et après la compression diffèrent. Dans ce travail de recherche, nous avons essayé de déterminer la limite élastique d'un verre NS19 en réalisant des compressions à différentes pressions, et en comparant les spectres Raman obtenus avant et après compression. Pour le verre NS19, d'après la figure 4.6, la pression à partir de laquelle la bande principale évolue sur

les spectres Raman d'échantillons compressés est de 4,5±1 GPa. Cela correspond donc à la pression associée à la rupture de pente observée *in-situ*. On peut donc de nouveau associer la rupture de pente observée *in-situ* à la limite élastique.
Sur les verres NS6 et NS4, la bande principale se déplace linéairement vers les hautes fréquences avec la pression, sur toute la gamme de pression sondée. L'évolution est uniforme, sans rupture d'aucune sorte. Pour les verres NS19 et NS9, le passage d'un régime à l'autre apparait lorsque la position de la bande principale est d'environ 510 cm^{-1}. Celle-ci est de 511 cm^{-1} et 525 cm^{-1} pour les verres NS6 et NS4 à pression atmosphérique avant compression, et donc supérieure à 510 cm^{-1}. Il semble donc que la variation uniforme de la bande principale provienne de la valeur initale. Si la position de la bande princpale avant compression est supérieure à 510 cm^{-1}, le réseau est déjà suffisement compact, et il n'y aura pas de rupture de pente. De plus, nous avons extrait la pente de la variation de la position de la bande principale avec la pression. Ces pentes ont été extraites sur toute la gamme de pression pour les verres NS6 et NS4, et dans le domaine plastique au delà de 5 GPa pour les verres NS19 et NS9. Les valeurs sont similaires : 5,5 (±0,1), 5,8 (±0,2), 4,3(±0,1), 4,6(±0,2) cm^{-1}/GPa pour les échantillons des verres NS19, NS9, NS6 et NS4 respectivement. Par comparaison, les pentes extraites dans la zone élastique des verres NS19 et NS9 sont de 15(±0,4) et 15,6(±0,8) cm^{-1}/GPa. Dans le cas de la silice pure, on retrouve une valeur proche dans le domaine plastique : 5,2(±0,1) cm^{-1}/GPa [47], mais le changement de pente apparait lorsque la bande principale est située entre 530 et 540 cm^{-1} [159]. On pourrait donc dire que la bande principale se comporte de manière similaire dans les verres NS, et que la position de son maximum dans le verre pristine détermine son évolution avec la pression. Néanmoins les verres NS6 et NS4 doivent posséder une zone élastique, où les changements structuraux liés à l'augmentation de la pression à partir de la pression atmosphérique sont réversibles. Or la valeur de la pente a été calculée en prenant compte de ce régime élastique pour les verres NS6 et NS4, alors qu'elle correspond strictement au domaine plastique pour les échantillons NS19 et NS9. De fait, mêmes si les valeurs des pentes sont similaires, les mécanismes structuraux associés au déplacement de la bande principale avec la pression sont différents. Dans ce cas, il est possible que les écarts entre les différentes valeurs de pente mentionnées ci-dessus soient significatives, et représentatives des différents changements structuraux. Pour cela, nous mènerons prochainement des expériences similaires *in-situ* sur un verre NS3 pour étudier l'évolution structurale de ce verre NS ayant une dépolymérisation importante. Nous effectuerons des compressions *ex-situ* sur des verres NS9, NS6, NS4 et NS3 afin d'évaluer la valeur en pression de la limite élastique de chacun de ces verres NS.
On peut néanmoins avancer sur le schéma de densification des verres NS en proposant que la limite entre un comportement de type silice et un comportement où la dépolymérisation est primordiale se situe entre les verres NS9 et NS6. En effet, pour les verres NS19 et NS9, la dépolymérisation induit une chute de la limite élastique en pression, qui passe de 8,5 GPa dans la silice [55] à environ 5 GPa. L'ajout d'ion sodium rend la structure du verre plus compacte, par rapport au réseau ouvert de la silice. La limite élastique, marquée par la compacité limite associée à la répulsion oxygène-oxygène, advient donc à des pressions plus faibles. Néanmoins, les changements structuraux observés *in-situ* via la bande principale lors de la compression sont similaires à ceux observés dans la silice, dont le comportement a été largement décrit [55, 123, 159]. Du point de vue de la

bande principale, donc de la matrice de silice, les verres NS19 et NS9 suivent qualitativement la même évolution en pression que le verre de silice. En revanche, l'évolution avec la pression de la bande principale pour les verres NS6 et NS4 diffère radicalement. Les changements structuraux associés doivent également différer de ceux qui se produisent dans les verres NS19 et NS9. Au delà d'une limite qui correspond donc à une proportion molaire de Na_2O comprise entre 10% et 15%, la dépolymérisation induit de nouveaux types de changements structuraux dans la réponse en pression des verres.
Les verres NS6 et NS4 semblent suivre un comportement qualitativement identique lors de la compression. Pour le verre NS4, il a été proposé, sur la base de mesure RMN que des atomes de silicum passent progressivement d'une coordinence 4 à une coordinence 5 ou 6 [92]. Ces mesures RMN n'ont pas été réalisées sur un verre compressé après retour à pression atmosphérique, mais sur des échantillons trempés à partir du liquide à haute pression. La température lors de la compression est donc importante, et son rôle est primordial. L'observation d'atomes de silicium sur-coordinés ^{V}Si et ^{VI}Si à pression atmosphérique est donc à tempérer, mais leur existence à haute pression est vraisemblable. Sur la base de ces mesures RMN [92] et de spectres Raman [157], il a été proposé que le changement de coordinence du silicum soit couplé avec les variations de la distribution des espèces Qn, via la disparition des oxygènes non-pontants. Pour vérifier cette suggestion, nous pouvons discuter de l'évolution de $\sigma(Qn)$.

Dans l'évolution de $\sigma(Qn)$ avec la pression, l'observation la plus intéressante dans la figure 4.5 réside dans le comportement similaire pour tous les verres lors de la première compression, au moins pour des pressions qui ne sont pas trop élevées, inférieures à 15 GPa. $\sigma(Qn)$ se décale vers les hautes fréquences lorsque la pression augmente jusqu'à 5 GPa, puis l'évolution s'inverse et $\sigma(Qn)$ diminue pour des pressions de plus en plus élevées. Pour le verre NS19, nous avons enregistré les spectres Raman à pression atmosphérique d'échantillons compressés à une certaine pression. L'observation de ces spectres montre que les changements relatifs aux espèces Qn sont réversibles en-dessous de 6 GPa. Comme les bandes Qn proviennent des modes d'étirements Si-O dans les tétraèdres, le décalage de $\sigma(Qn)$ vers les hautes fréquences peut provenir d'une réduction de la longueur de la liaison Si-O ou d'une distorsion du tétraèdre. Dans la silice, cette réduction de la longueur de liaison Si-O est faible dans le domaine élastique [55, 162].
Pour des pressions plus élevées, la distribution des espèces Qn est modifiée. Les spectres obtenus *ex-situ* sur le verre NS19 montrent que l'intensité vers 1100 cm^{-1} diminue et que l'intensité à basse fréquence, en-dessous de 1000 cm^{-1}, augmente. Malfait *et al.* ont fourni les contributions de chacune des espèces Qn au spectre Raman [90]. D'après leurs résultats, la diminution d'intensité autour de 1100 cm^{-1} est liée à la disparition des espèces Q_3 et l'augmentation de l'intensité à basse fréquence est liée à l'apparition d'espèces Q_2. Le décalage de $\sigma(Qn)$ vers les basses fréquences pour des pressions supérieures à 5 GPa témoigne donc de l'apparition d'espèces Q_2 et de la disparition d'espèces Q_3, et ce pour tous les échantillons. Contrairement à ce qui a été proposé pour le verre NS4 dans [157], également d'après des spectres Raman, les espèces Q_2 apparaissent bien lors de la montée en pression.
La première étape de décompression est intéressante, car, dans le verre NS4, il a été proposé dans [157] que la variation de la distribution des espèces Qn est couplée avec le retour vers la coordinence 4 d'atomes de silicium surcoordinés, selon des réactions du

type :

$$2^{V}Si + Q_4^* + Q_4^{**} \rightarrow 2Q_4 + 2Q_3 \tag{4.1}$$

ou

$$2^{V}Si + Q_4^* + Q_4^{**} \rightarrow 3Q_4 + 2Q_2 \tag{4.2}$$

Dans ces réactions, Q_4^* et Q_4^{**} correspondent à des tétraèdres SiO_4 liés à un ou deux ^{V}Si. La compétition entre ces deux réactions et la réaction de spéciation $Q_4 + Q_2 \rightarrow 2Q_3$ pourrait expliquer la présence d'un minimum dans l'évolution de $\sigma(Qn)$ lors de la décompression. Dans ce cas, la diminution (ou le décalage vers les basses fréquences) de $\sigma(Qn)$ correspond à la création d'espèces Q_2 et Q_3 au dépend d'espèces Q_4, selon les réactions qui correspondent aux équations 4.1 et 4.2. Le décalage de $\sigma(Qn)$ vers les hautes fréquences correspond en revanche à la réaction de spéciation $Q_4 + Q_2 \rightarrow 2Q_3$. Dans le verre NS19, il n'y a pas de minimum dans l'évolution de $\sigma(Qn)$, seulement un décalage monotone vers les hautes fréquences, associé à la réaction $Q_4 + Q_2 \rightarrow 2Q_3$. Dans le verre NS9, l'intensité de ce minimum est légèrement supérieure à la dispersion des données, représentative de l'incertitude. Malheureusement, le suivi de la décompression dans le verre NS6 n'est pas significatif. Il semble donc que l'apparition du minimum dans l'évolution de $\sigma(Qn)$ lors de la décompression est liée à la proportion de Na_2O, celui apparaissant lorsque cette proportion augmente. Nos résultats semblent donc confirmer que la structure vitreuse évolue selon deux mécanismes différents lors de la décompression. Un de ces mécanismes correspond à la réaction de spéciation $Q_4 + Q_2 \rightarrow 2Q_3$. Le second implique un couplage entre le retour à une coordinence plus basse des atomes de silicium et les espèces dépolymérisées Qn. Deux perspectives sont intéressantes pour statuer plus finement sur l'évolution de la structure vitreuse des verres NS lors de la décompression. Premièrement, il faudrait densifier un volume macroscopique de chaque composition, pour pouvoir effectuer des mesures RMN, notamment MAS-RMN. Avec le ^{23}Na et des échantillons enrichis en ^{29}Si et densifiés, il sera possible d'obtenir d'autres informations comme par exemple la distribution d'espèces Qn, celles des ^{IV}Si, ^{V}Si et ^{VI}Si, ou encore des distributions d'angles [92]. Il est également intéressant de réaliser des études par simulations, notamment par dynamique moléculaire, pour obtenir une résolution atomique. On pourra alors discuter des différents changements structuraux. Dans cette optique, nous allons prochainement démarrer une collaboration avec Anne Tanguy et Gergely Molnár, qui ont déjà réalisé des simulations par dynamique moléculaire des verres NS semblables [43, 161].

Enfin, toujours au niveau de $\sigma(Qn)$, la seconde étape de compression montre deux types d'évolutions différentes, selon la composition considérée. Dans les verres NS19 et NS9, on retrouve un comportement semblable à celui de la première compression. On observe en effet que $\sigma(Qn)$ se décale vers les hautes fréquences jusqu'à un maximum obtenu à une pression de 5 GPa, après quoi $\sigma(Qn)$ diminue pour des pressions plus élevées. Ce comportement indique que les changements structuraux ont tendance à se répéter lors des différents cycles de compression/décompression. Bien sûr les variations de $\sigma(Qn)$ ne sont plus aussi intenses lors de la seconde compression, signe que la réversibilité est limitée, comme le montrent les spectres des échantillons NS19 obtenus après compression (figure 4.7). Dans le même temps, on peut voir sur la figure 4.5 que l'évolution de la bande principale diffère lors de la seconde compression, par rapport à la première.

Il a été montré que ceci est dû au fait que la limite élastique a été repoussée jusqu'à la pression maximale atteinte lors de compressions précédentes [159]. La variation de l'évolution de la bande principale avec la pression est donc liée à la plasticité dans le matériau. A l'inverse, le fait que l'évolution de σ(Qn) se répète lors des différentes compressions semble montrer que le comportement des bandes Qn n'est pas affecté par la plasticité du verre et par son histoire mécanique. La plasticité du verre est donc principalement issue des mécanismes structuraux qui sont responsables de l'évolution de la bande principale. Celle-ci étant similaire à ce qu'on observe dans la silice pure [159], la plasticité des verres NS19 et NS9 provient a priori des mêmes causes. Elle est donc majoritairement issue des ruptures de liaisons irréversibles qui accompagnent le changement de coordinence du silicium.
De la même manière, l'interprétation de l'évolution de σ(Qn) dans le verre NS4 suggère que la plasticité de ce verre est majoritairement due aux variations de la distribution des espèces Qn. En effet dans ce verre, le comportement de σ(Qn) diffère qualitativement entre la première compression, quasi-identique aux autres compositions, et la deuxième. Au cours de celle-ci, σ(Qn) se décale vers les hautes fréquences, de manière linéaire et monotone. On retrouve la conclusion que nous avions émis à partir des observations faites sur la bande principale : les verres NS19 et NS9 ont un comportement semblable à celui d'un verre complètement polymérisé, et le verre NS4 a un comportement différent, où la dépolymérisation est primordiale.

4.4 Conclusion

Nous avons suivi de manière *in-situ* par spectroscopie Raman la structure de verres binaires contenant de la silice SiO_2 et de l'oxyde de sodium Na_2O dans des proportions différentes lors de cycles de compression/décompression à température ambiante. Grâce à cela, nous avons pu mettre en évidence deux types de comportements selon la proportion de cation, qui régit le degré de dépolymérisation. Nous avons montré que le degré de dépolymérisation joue un rôle primordial dans la plasticité du verre lorsque la proportion de Na_2O dépasse 15%. En-deçà de 10%, on retrouve qualitativement les mécanismes structuraux du verre entièrement polymérisé, la silice, même si la limite élastique diminue. Enfin nos résultats semblent confirmer l'existence d'un couplage entre le changement de coordinence des ions formateurs de réseau Si et la distribution des espèces dépolymérisées.

Il reste à compléter nos résultats par des analyses complémentaires pour tester la validité de nos hypothèses. Nous avons prévu d'étudier les compressions sur les verres NS par simulation numérique par dynamique moléculaire grâce à Molnár *et al.*, suivant les articles qu'ils ont déjà publiés [43, 161]. Il serait également intéressant de densifier en presse multi-enclumes des échantillons enrichis en ^{29}Si et de taille macroscopique, pour réaliser par la suite des études RMN.

Chapitre 5

Relaxation à hautes températures de verres densifiés : la silice

Dans la dernière partie de cette thèse, qui correspond aux deux derniers chapitres, nous allons discuter des phénomènes de relaxations de verres densifiés lorsqu'ils sont soumis à des hautes températures. Nous commencerons par la silice, verre complètement polymérisé. C'est l'objet de ce chapitre, où nous détaillerons la structure des échantillons densifiés ainsi que les résultats issus de spectroscopie Raman, de diffusion aux petits angles et de diffraction de rayons X, afin de discuter d'un modèle pour de telles relaxations.

5.1 Motivations et contexte

On a vu dans les chapitres précédents que la densification du verre a fait l'objet d'un nombre conséquent de recherches, depuis plus de 50 ans. Étonnamment la transformation inverse, c'est à dire la relaxation d'un verre densifié vers un état de plus basse densité, est très peu documentée. Cela permet pourtant d'observer les éventuelles transitions entre les états vitreux de différentes densités. L'intérêt de ce type d'étude a été démontré par J. Ardnt *et al.* dans deux articles, en 1989 et 1991 [163, 164]. Dans ces articles, ils montrent une anomalie dans la relation entre l'indice optique et la densité lors du recuit à haute température d'échantillons de silice vitreuse préalablement densifiés, anomalie illustrée dans la figure 5.1. Cette figure illustre la relation entre l'indice optique normalisé et la densité normalisée lors du recuit à 600°C et 800°C d'échantillons de silice densifiés en presse Belt. La quantité *normalisée*, par exemple la densité, signifie que l'on considère $\xi(\rho) = \frac{\rho_{init}-\rho}{\rho_{init}-\rho_{fin}}$ plutôt que ρ. ρ_{init} et ρ_{fin} étant les valeurs initiale et finale de la densité. Alors que les modèles généralement utilisés (Lorentz-Lorenz ou la formule générale de la réfractivité [165]) prédisent une relation linéaire entre les deux observables, on constate un décrochement, avec la présence d'un minimum. Ce résultat implique une variation non monotone de la polarisabilité, signe d'un changement de structure non trivial [163, 164]. Ce résultat est d'autant plus marquant qu'il démontre que la relaxation à haute température d'un échantillon préalablement densifié n'implique pas les mêmes changements structuraux que lors de la compression. En effet, lors de la compression la relation entre la densité et l'indice optique est monotone *in-situ* [166], et linéaire pour des échantillons densifiés [165]. Cette relation non-monotone entre la densité et l'indice optique observée lors de la relaxation est attribuée par les auteurs à des variations de l'angle dihédral et à une modification du caractère de la liaison Si-O. La variation de l'angle dihédral reflète une variation dans la planéité des cycles, ce qui impacte la den-

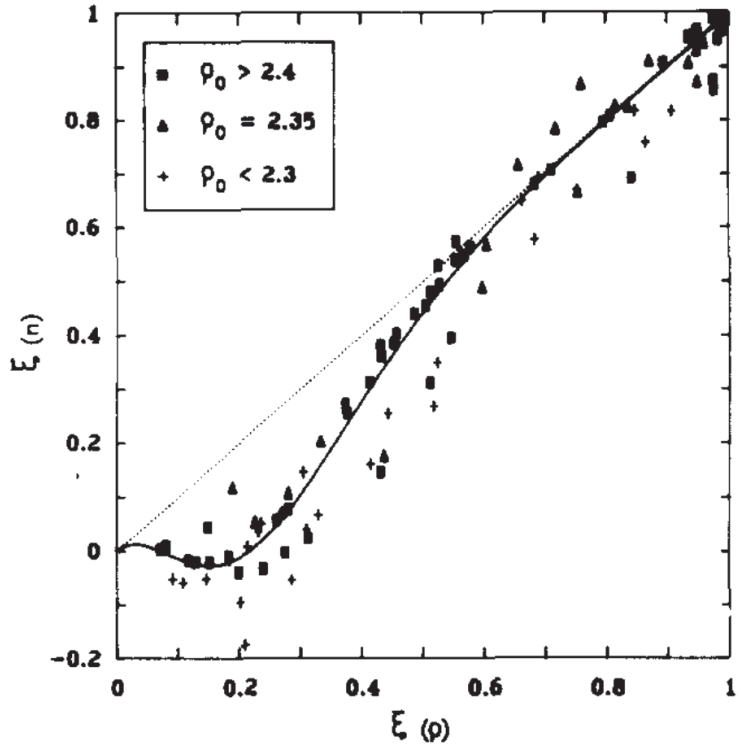


FIGURE 5.1 – Indice optique normalisé en fonction de la densité normalisée lors de recuit d'échantillons de silice densifiée en presse Belt. La légende indique la densité initiale des échantillons.

sité de la silice. Ils suggèrent également que la liaison Si-O ait un caractère π prononcé à une certaine densité, pour minimiser les déformations. Ils induisent donc l'idée d'un changement structural transitoire, qui a lieu à une densité (donc un encombrement) critique lors de la relaxation, mais qui disparait par la suite.
Ainsi les relaxations à haute température de verres densifiés représentent un moyen prometteur pour étudier les possibles transitions entre différents états vitreux. Néanmoins nous avons montré dans l'équipe que la densité n'est pas la bonne grandeur pour discuter de la structure, puisqu'une même densité peut correspondre à des structures vitreuses différentes [123]. Nous avons donc étudié d'un point de vue structural la relaxation à haute température d'échantillons de silice préalablement densifiés. Pour sonder la structure, nous avons principalement utilisé la spectroscopie Raman. Les résultats préliminaires nous ont orientés sur une étude par diffraction et diffusion aux petits angles de rayons X (respectivement dénommés WAXS et SAXS pour Wide/Small Angle X-Ray Scattering), pour compléter les informations issues de la spectroscopie Raman, et réaliser une étude multi-échelle.
On peut noter que des études similaires sont menées sur les borates vitreux [167, 168].

	Pression (GPa)	Température (°C)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Taux de densification (%)	Nom
Presse Belt	5	425	$2,40 \pm 0,03$	$\Delta\rho/\rho = 9,2$	Belt 9,2
	5	750	$2,54 \pm 0,03$	$\Delta\rho/\rho = 15,5$	Belt 15,5
	5	1020	$2,56 \pm 0,02$	$\Delta\rho/\rho = 16,5$	Belt 16,5
CED	13,8	25	$2,46 \pm 0,04$	$\Delta\rho/\rho = 12$	CED 12
	16	25	$2,55 \pm 0,04$	$\Delta\rho/\rho = 16$	CED 16
	25	25	$2,66 \pm 0,02$	$\Delta\rho/\rho = 21$	CED 21

Table 5.1 – Méthode et paramètres de densification des échantillons

5.2 Différentes conditions de densification, différentes structures

Pour discriminer les effets de la pression et de la température appliquée lors de la compression sur la relaxation à haute température, nous avons densifié de la silice vitreuse selon deux procédés : soit à température ambiante avec différentes pressions maximales, soit à pression fixe, 5 GPa, et à différentes températures. La compression s'est faite en cellule à enclumes de diamants (CED) dans le premier cas et en presse Belt dans le second. Les conditions de compression pour les échantillons produits, la méthode utilisée et les densités obtenues sont résumées dans le tableau 5.1. Dans le tableau 5.1, les densités ont été mesurées par flottaison dans du toluène pour les échantillons compressés en Belt. Pour ceux compressés en CED, nous avons utilisé la courbe de calibration densité/pression maximale issue de [11, 49]. Ces échantillons et leurs structures ont été caractérisés lors de travaux précédents [47, 48], dont je vais rappeler les conclusions. En particulier je vais discuter des différences avec la silice pristine, c'est à dire la silice non-densifiée.

La densification a pour effet, comme son nom l'indique, de produire un verre densifié. Cette dépendance entre densité de la silice et pression maximale atteinte a été décrite expérimentalement par Tanguy Rouxel [11]. Bien sûr la structure se trouve également modifiée. Je vais donc reprendre les différents ordres structuraux et discuter de l'impact de la densification, avec ou sans hautes températures, selon l'article que nous avons publié [123].

L'ordre à courte distance reste essentiellement inchangé. En revanche les spectres Raman indiquent que la distribution des angles inter-tétraédriques s'affine et se décale vers des angles plus petits. Cet effet est moins prononcé pour une compression faite à haute température. La statistique des cycles diffère selon l'application de hautes températures lors de la compression. Les bandes Raman liées aux cycles contenant 3 et 4 tétraèdres bougent peu pour un verre de silice densifié à haute température. Ceci suggère que la distribution des petits anneaux n'est pas réellement affectée par la compression. Ce résultat est corroboré par des simulations numériques [24], qui montrent également que la distribution se

décale vers les cycles de grandes tailles, au dépend des cycles "intermédiaires" (contenant 5 et 6 tétraèdres). Pour une densification à température ambiante, on constate une augmentation réelle de l'intensité des bandes Raman relatives aux anneaux à 3 tétraèdres. La bande relative aux anneaux à 4 tétraèdres est confondue avec une bande plus large, mais elle peut être résolue en pompe sonde, et montre le même comportement [169]. En revanche la statistique de cycles simulée par Guerette [124] montre une diminution dans la population de ces anneaux. Il attribue les variations visibles sur le spectre Raman à un changement dans le couplage entre le mode de vibration et le réseau. Dans des simulations plus anciennes, Davila [170] trouve effectivement une augmentation de la population des petits cycles (3 et 4 tétraèdres), et le même schéma que précédemment pour les anneaux plus larges, mais uniquement *in-situ*, sans préciser à quel point ces variations sont réversibles. Koziatek *et al.* [25], s'ils n'ont pas simulé l'ensemble de la distribution des cycles, montrent bien une augmentation significative de la proportion des cycles à 3 et 4 tétraèdres après un cycle de compression/décompression à température ambiante. Pour revenir sur les résultats exprimés par Guerrette, les modes de vibrations des "petits" anneaux sont des modes de torsion (bending) de liaison Si-O-Si, couplés pour former un mode de respiration, et supportés par des mouvements de l'atome d'oxygène uniquement. Il a été montré que ces modes sont fortement découplés du réseau [169]. De plus, le facteur de couplage lumière-vibration des modes de respiration des anneaux est identique à celui de la bande principale du spectre, qui ne montre pas ce genre de découplage par rapport au réseau. Nous considérerons que l'évolution de la population des cycles observée par Davila et Koziatek est maintenue lors de la décompression, car elle correspond aux résultats expérimentaux.
Aux échelles de distances plus grandes, où le dernier ordre structural du verre correspond aux fluctuations de modules élastiques, le pic boson sur les spectres Raman permet d'estimer l'impact des deux méthodes de densification [34]. Après une compression à haute température, le pic boson se dirige vers les hautes fréquences avec la densité, et son intensité diminue [171,172]. Ceci signifie que ces fluctuations sont moins importantes et moins nombreuses, donc le matériau est devenu plus homogène. Après une compression à froid, le pic boson se décale également vers les hautes fréquences lorsque la densité augmente, mais son intensité ne varie pas sensiblement [173]. On a donc une réduction de la taille des fluctuations de modules élastiques, cohérente avec la densification, mais l'homogénéité du matériau ne varie pas significativement.

5.3 Protocole expérimental

Spectroscopie Raman et chauffage

Pour enregistrer tous les spectres Raman, nous avons utilisé le spectromètre Renishaw RM1000 avec un réseau de 1800 traits par millimètre et une excitation à 532 nm d'un laser Nd^{3+} : YAG pour une résolution absolue de 1,6 cm^{-1}. Les échantillons ont été placés dans une platine Linkam TMS 1500, et nous avons utilisé un objectif Olympus ULWD x 20. Dans ces conditions la puissance du faisceau sur l'échantillon est d'environ 15 mW.
Pour tous les résultats présentés, la vitesse de chauffe était de 50°C/min, sans que la température ne dépasse sensiblement la commande à la fin de la rampe. Les spectres Raman ont été acquis lors du palier en température seulement, en prenant le début de

l'isotherme comme $t = 0$. Le temps d'acquisition dépend de la vitesse de la relaxation. En effet les spectres doivent être le plus court possible pour bien suivre la relaxation, mais de qualité suffisante. Typiquement les temps d'acquisition étaient compris entre trois et dix minutes.

Mesure de densité *in-situ*

Nous avons souhaité suivre l'évolution de la densité de nos échantillons lors du recuit. Pour réaliser ces mesures, nous avons enregistré des images des échantillons avant chaque spectre Raman. Ensuite nous avons utilisé un programme Labview développé au laboratoire pour intégrer la surface des échantillons à partir de leur contour. En effet comme l'expansion est isotrope, il est possible de lier l'évolution de la surface à celle du volume par la simple relation $V = S^{3/2}$. On peut alors déterminer l'évolution du taux de densification. Sur chaque image les contours de l'échantillon ont été déterminés à l'oeil. Pour évaluer l'erreur introduite par cette méthode, nous avons déterminé la surface de l'échantillon cinq fois à partir de la même image. Nous avons fait ceci pour environ un quart des images, et nous avons utilisé l'erreur moyenne comme erreur systématique.
Les échantillons issus de compression en presse Belt sont larges et plats, donc particulièrement indiqués pour cette méthode. Dans ce cas, l'erreur est inférieure à 0,02 $g.cm^{-3}$. C'est une erreur du même ordre de grandeur que celle obtenue par les autres méthodes proposées dans la littérature, à savoir l'intégration de la transmission en diffusion de rayons X (0,01 $g.cm^{-3}$), ou l'application d'une grille par lithographie (0,01 $g.cm^{-3}$). En revanche les échantillons issus de compression en CED, qui font typiquement 50 μm de côté, sont trop petits pour estimer précisément leur densité, du moins par cette méthode.

Diffraction des rayons X

Pour les expériences de diffraction de rayons X, nous avons utilisé un faisceau d'énergie E = 12 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de $\lambda = 1{,}033\,Å$. Nous avons enregistré les signaux de l'ensemble four - porte échantillon - capot sans échantillon, pour différentes températures allant jusqu'à 950°C. Le four a également été calibré à l'aide d'un second thermocouple, en plus du thermocouple interne pour estimer la dispersion de la température en fonction de la position du point de mesure. Enfin le signal SAXS a été calibré en utilisant du béhénate d'argent, tandis que le signal WAXS l'a été en utilisant de l'alumine α. Pour retrancher correctement le background, nous avons utilisé la procédure établie par Claire Levelut.

$$I_{SAXS}(q) = (ln(tr))^{-1}\left(I^{S+B}(q)/m_1^{S+B} - I^{B}(q)/m_1^{B}\right)m_1^{S+B}/m_0^{S+B} \tag{5.1}$$

Avec m_0 et m_1 l'intensité du faisceau avant et après l'échantillon. Les exposants $^{S+B}$ et ^{B} signifient "sample + background" et "background". Le facteur de transmission tr défini comme :

$$tr = m_1^{S+B}m_0^{B}/\left(m_0^{S+B}m_1^{B}\right) \tag{5.2}$$

permet de prendre en compte les variations d'épaisseur de l'échantillon. Chaque signal est donc normalisé par la puissance du faisceau incident, puis ajusté à la puissance du rayon incident sur l'échantillon. Le signal est alors stable vis à vis des variations de l'intensité du faisceau et de la variation de densité de l'échantillon.

5.4 Résultats

5.4.1 Spectres Raman avant et après recuit

On présente dans la première partie de la figure 5.2 les spectres Raman de deux échantillons compressés en CED et presse Belt, qui possèdent des taux de densification similaires. On montre également le spectre de la silice non-densifiée comme référence. Comme on l'a vu précédemment, les spectres des échantillons densifiés montrent une bande principale qui se déplace vers les hautes fréquences tout en devenant de plus en plus étroite. Ce déplacement est plus marqué pour un échantillon compressé à froid (CED) par rapport à un échantillon compressé à chaud (presse Belt) pour un taux de densification équivalent. La largeur à mi-hauteur $\Delta L_{1/2}$, définie sur la seconde partie de la figure 5.2, est elle indépendante des paramètres (P,T) de la densification. On observe

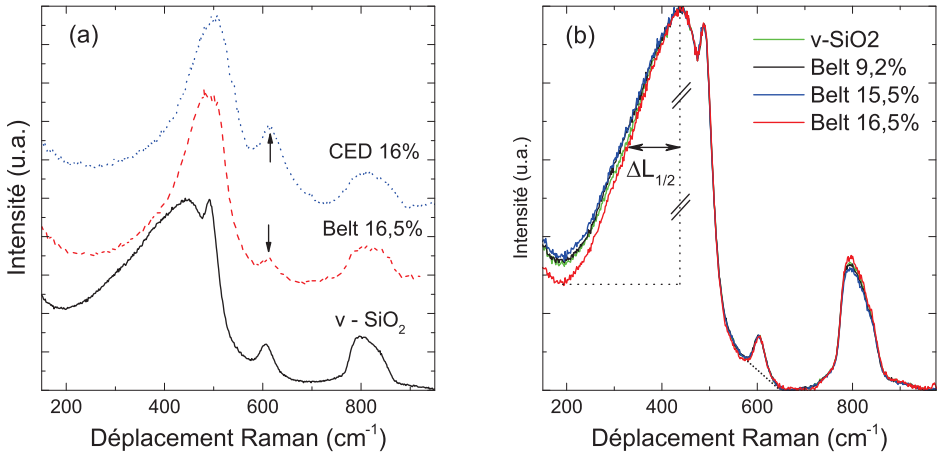


FIGURE 5.2 – Spectres Raman de la silice non densifiés et d'échantillons densifiés en CED et presse Belt (a). Spectres Raman des échantillons densifiés en presse Belt après un recuit à 1100°C pendant deux heures (b). Les différentes lignes et flèches servent à définir les grandeurs mentionnées dans le texte.

bien une bande D2, relative au mode de respiration des anneaux à 3 tétraèdres, qui dépend fortement de la température de compression, comme souligné dans un précédent article [123].
Pour caractériser pleinement nos relaxations, nous avons besoin d'un paramètre structural adéquat. Nous avons utilisé σ, le centre de masse de l'ensemble constitué de la bande principale et des bandes D1 et D2, défini par Thierry Deschamps [49] comme :

$$\int_{200}^{700} f(x)dx = 2\int_{200}^{\sigma} f(x)dx \tag{5.3}$$

Avec $f(x)$ le signal Raman.
Ce paramètre donne une bonne représentation de la structure et l'intégration permet d'échapper au bruit présent sur les spectres. Cela nous permet également de quantifier

la relaxation durant une isotherme à la température T en fonction du temps t, en introduisant un degré (ou taux) de transformation y, défini comme :

$$y(\mathrm{T},t) = \frac{\sigma(\mathrm{T},t=0) - \sigma(\mathrm{T},t)}{\sigma(\mathrm{T},t=0) - \sigma(\mathrm{T},t=\infty)} \tag{5.4}$$

On peut simplifier l'expression 5.4 avec quelques considérations. En étudiant la silice pristine (non-densifiée) en température, on observe que la valeur de σ ne bouge pas sensiblement entre la température ambiante et 1000°C.
De même, si on considère qu'aucune relaxation ne prend place lors de la montée en température jusqu'à la commande T, on a $\sigma(\mathrm{T},t=0) = \sigma(298\mathrm{K},t=0)$. Cette hypothèse est assez forte est sera testée ultérieurement.
Dans la figure 5.2 on présente également les spectres Raman, enregistrés à température ambiante, des trois échantillons obtenus après un recuit de 2h à 1100°C. Avec on présente le spectre du suprasil 300 non densifié. On observe que tous les spectres sont identiques. Cela signifie que la structure après recuit pour les échantillons Belt est identique à la silice pristine. De plus le même traitement thermique a été réalisé pour les échantillons CED. Pour tous les échantillons, après une relaxation complète, les valeurs de la position de la bande principale et de σ sont respectivement de $436 \pm 1\mathrm{cm}^{-1}$ et $412 \pm 1\mathrm{cm}^{-1}$. Les intensités relatives des bandes D1 et D2 par rapport à la bande principale sont également identiques pour tous les échantillons. La comparaison des spectres Raman après un cycle densification/relaxation montre que ce cycle est parfaitement réversible, comme il cela a été démontré pour la polarisabilité [163,164], l'indice de réfraction [163,164] et la densité [2]. Donc $\sigma(\mathrm{T},t=\infty)$ est égal à $\sigma(298\mathrm{K},pristine)$, et l'équation 5.4 peut s'écrire :

$$y(\mathrm{T},t) = \frac{\sigma(298\mathrm{K},t=0) - \sigma(\mathrm{T},t)}{\sigma(298\mathrm{K},t=0) - \sigma(298\mathrm{K},pristine)} \tag{5.5}$$

Cette nouvelle expression permet de déterminer la valeur du degré de transformation y, même si la condition $\sigma(\mathrm{T},t=0) = \sigma(298\mathrm{K},t=0)$ doit être testée. Nous démontrerons ultérieurement que cette hypothèse est vérifiée.
On observe tout de même une légère différence dans la largeur à mi-hauteur du spectre de l'échantillon Belt 16,5% dans la figure 5.2. Celle-ci est due à la diffusion quasi-élastique, centrée sur la raie Rayleigh, qui, dans une mauvaise configuration, "déborde" et ajoute un fond de diffusion au signal Raman. Après application d'une ligne de base, on retrouve bien les valeurs usuelles.

5.4.2 Évolution de la densité lors des relaxations

Nous avons montré précédemment à partir de spectres Raman ex-situ qu'il existe une corrélation entre la densité de la silice et la largeur de la bande principale $\Delta L_{1/2}$ [123]. Ce résultat indique qu'on pourrait utiliser le spectre Raman pour estimer la densité d'un échantillon de silice. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons représenté l'évolution de $\Delta L_{1/2}$ en fonction de la densité. Pour déterminer cette relation sur toute la relaxation, nous avons augmenté la température étape par étape jusqu'à 1000°C, et les spectres Raman, ainsi que les images optiques, ont été acquis à chaque étape. Les données issues de [123] ont été ajoutées, car elles correspondent à la même silice, le suprasil 300, densifiée selon les mêmes méthodes mais selon différents paramètres P,T de compression. Ces

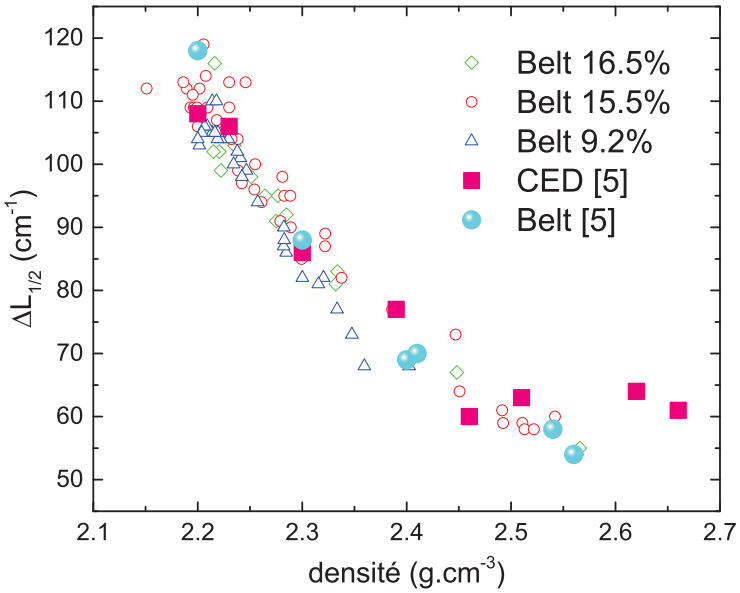


FIGURE 5.3 – $\Delta L_{1/2}$ en fonciton de la densité. Les données *ex-situ* issues de [123] ont été ajoutés. Les erreurs sur $\Delta L_{1/2}$ et la densité sont respectivement de $6 cm^{-1}$ et moins de $0{,}02 g.cm^{-3}$.

données sont présentées figure 5.3. On observe que tous les points se rassemblent pour former une courbe maitresse. On a donc confirmation que la densité suit $\Delta L_{1/2}$ dans le verre de silice à pression atmosphérique. Néanmoins on observe deux régimes différents, de part et d'autre de $\rho = 2{,}45\ g.cm^{-3}$. Ceci suggère que la largeur $\Delta L_{1/2}$ de la bande principale n'est pas directement liée à la densité.

5.4.3 Évolution structurale lors des relaxations

Pour tous les échantillons, nous avons comparé les spectres Raman d'isothermes à différentes températures, mais avec des taux de transformation identiques. On montre dans la figure 5.4 une de ces comparaisons, ainsi que les relaxations dont elle est tirée. Les trois spectres figure 5.4 correspondent aux échantillons Belt 9,2% recuits à différentes températures, et pour lesquels $y = 0{,}62\%$. Encore une fois l'indiscernabilité des spectres nous permet de dire que les structures vitreuses sont identiques pour un taux de transformation donné, pour des échantillons aux paramètres de compression (P,T) identiques. Plus de trente-cinq comparaisons similaires ont été faites, sur des gammes de température et de taux de transformation étendues : 500°C-900°C et 27%-100%, sur des échantillons Belt et CED. A chaque fois, on retrouve le même résultat. Cela signifie que pour des échantillons de silice similaires, densifiés selon un couple (P,T) donné, la structure est la même pour un taux de transformation y donné, quelle que soit la température de recuit. De fait, le taux de transformation peut être utilisé de façon sûre, et nous n'avons pas normalisé les spectres Raman par le facteur de Bose.
Différents recuits isothermes ont été réalisés sur tous les échantillons (hormis le CED 16%). Dans la figure 5.5 on montre l'évolution *in-situ* du taux de transformation pour

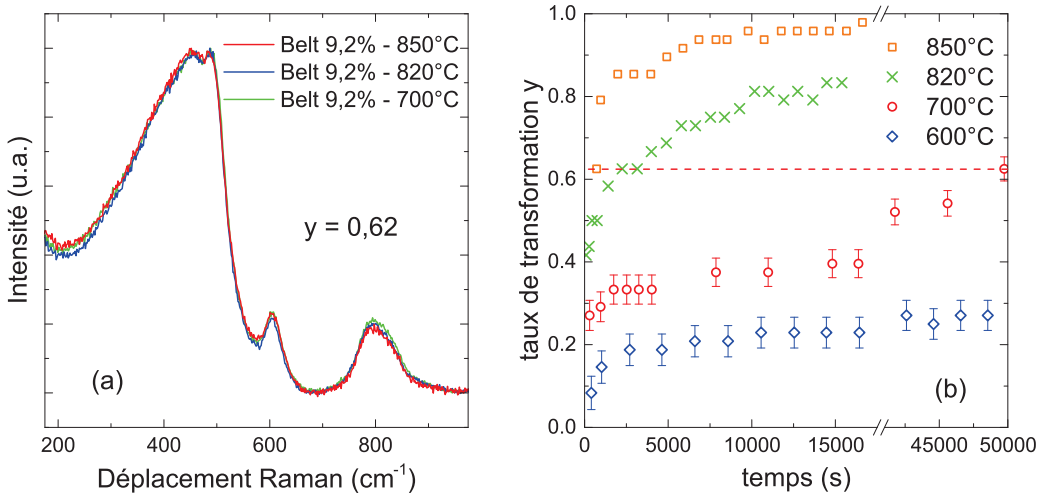


FIGURE 5.4 – Spectres Raman de trois échantillons Belt 9,2%, recuit à 700°C, 820 °C et 850°C pour lesquels $y = 0{,}62$% (a). Taux de transformation y en fonction du temps pour les échantillons Belt 9,2% à différentes températures de recuit (b). La ligne hachée correspond à la valeur $y = 0{,}62$. Les incertitudes non apparentes sont contenues dans la taille des points.

des échantillons CED 21% et Belt 16,5% lors de recuits isothermes à différentes températures. Pour tous les échantillons, l'application de hautes températures (500-900°C) permet d'atteindre rapidement une silice moins dense, partiellement relaxée. Après environ 10^3 s pour l'échantillon CED 21%, et dans une moindre mesure après 10^4 s pour l'échantillon Belt 16,5%, une saturation apparait dans l'évolution du taux de transformation dans la figure 5.5. Ces plateaux signifient que la structure évolue trop lentement pour observer des changements significatifs dans un temps d'expérience raisonnable à ces températures. Pour des "basses" températures de recuit, c'est à dire à 500°C ou 600°C comparé à la T_g de la silice de 1200°C, les changements structuraux sont très lents. Nous avons augmenté les temps de mesure jusqu'à environ quinze heures pour obtenir des variations significatives sur y.
On peut aussi suivre une signature structurale particulière dans le spectre Raman, par exemple $\Delta L_{1/2}$, l'aire ou la position d'une bande en fonction du taux de transformation. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la bande D2, notamment à l'évolution de son aire en fonction du degré de transformation. L'aire de la bande D2 dont nous parlons est celle contenue entre le spectre et la ligne de base illustrée figure 5.2, normalisée par l'aire sous le spectre entre 200cm^{-1} et 900cm^{-1}. Pour une même densification initiale, on peut représenter ensemble en fonction de y les données issues des isothermes à différentes températures, comme dans le bas de la figure 5.6.En faisant cela, on obtient une unique courbe, ce qui démontre que la relaxation structurale ne dépend pas de la température de recuit. Celle-ci n'agit que sur la vitesse de relaxation. De plus, cela permet de couvrir toute la plage de taux de transformation, $y \approx 0$ à $y = 1$. Pour chaque échantillon nous avons regroupé les données issues des différentes isothermes, pour tracer l'évolu-

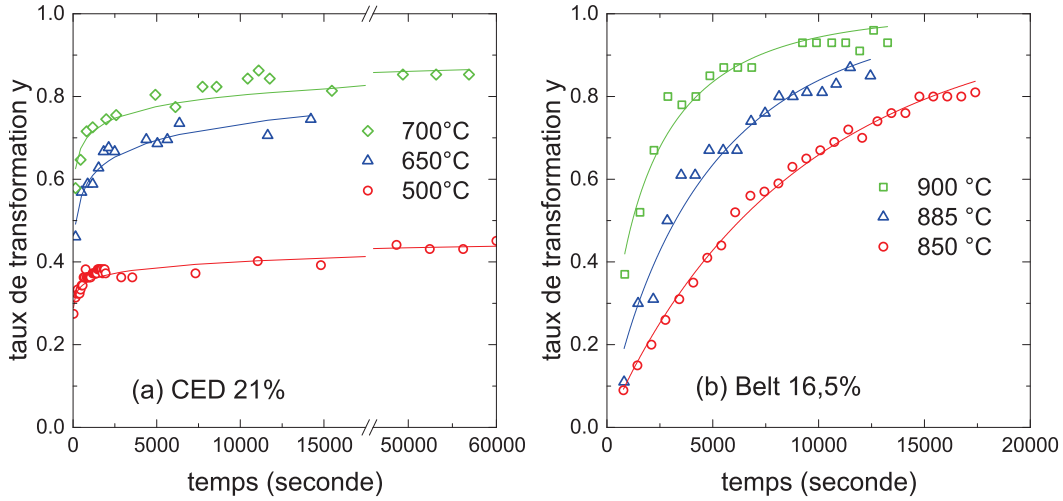


FIGURE 5.5 – Évolution du taux de transformation à différentes températures pour les échantillons les plus densifiés, CED 21% (a) et Belt 16,5% (b). Les lignes correspondent à des exponentielles étirées. Les incertitudes sont contenues dans la taille des points.

tion de l'aire de la bande D2 en fonction du taux de transformation y, figure 5.6, afin de comparer le comportement de chaque type de densification.
On observe un comportement semblable pour tous les échantillons : l'aire de la bande D2 augmente en début de relaxation jusqu'à un maximum compris entre $y = 0{,}2$ et $y = 0{,}3$. Ensuite l'aire de la bande D2 diminue à partir de ce maximum jusqu'à ce que toutes les courbes convergent vers une même valeur en fin de relaxation. Ce comportement non-monotone de la bande D2, relative aux anneaux à 3 tétraèdres est une surprise, et est complètement décorrélé de l'évolution de la densité.
Malheureusement nous ne sommes pas capables de suivre de la même manière l'aire de la bande D1, relative aux anneaux à quatre tétraèdres, car celle-ci est masquée par la bande principale pendant la majeure partie de la relaxation. Seules des techniques pompe-sonde permettent de la révéler [169, 174].
L'échantillon CED 16% a été relaxé hors isotherme. Pour cette échantillon nous avons augmenté la température par paliers jusqu'à 700°C, puis nous avons enregistré immédiatement le spectre Raman, sans attendre la fin de la relaxation. Les données issues de cette expérience sont présentées avec les autres dans la figure 5.6. On peut voir que la courbe obtenue est équivalente à celles obtenues pour les échantillons CED 12% et CED 21%. Cela renforce le fait que la température n'influe pas sur les changements structuraux, et ne représente qu'un facteur cinétique.

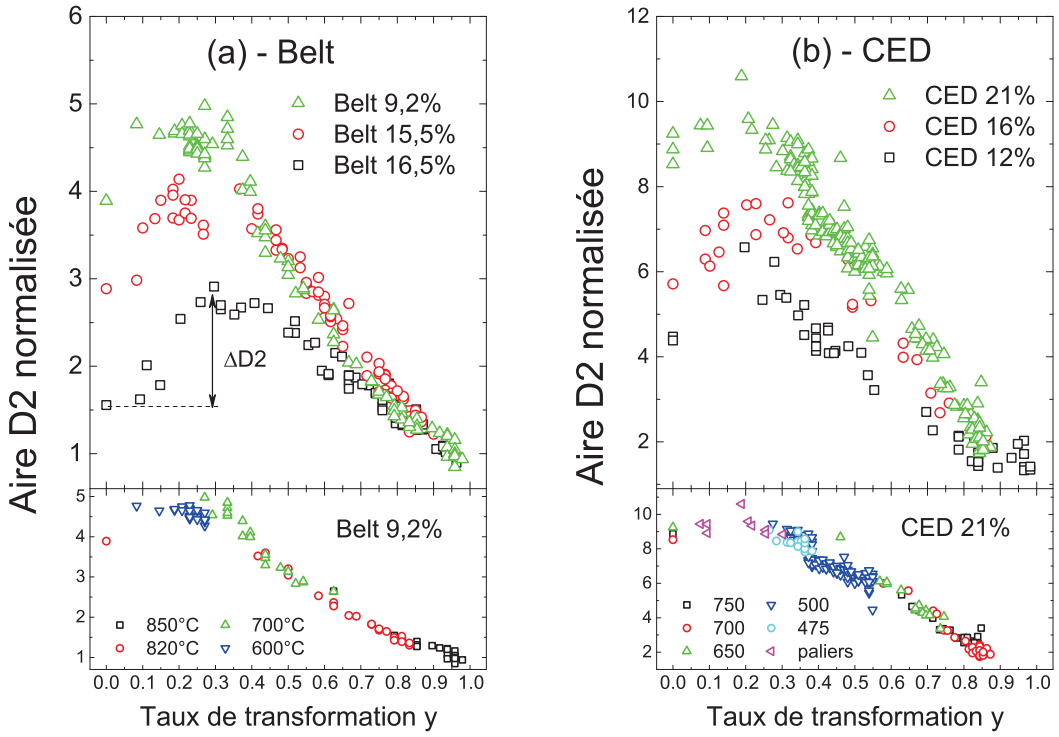


FIGURE 5.6 – Aire D2 normalisée pour les échantillons Belt (a) et CED (b). Les données issues des différents recuits on été groupées dans les fenêtres du haut. Dans celles du bas, il s'agit des données des différents recuits pour les échantillons Belt 9,2% (a) et CED 21% (b). ΔD2 correspond à l'écart entre la valeur initiale et la valeur maximale de l'aire e la bande D2. Pour l'échantillon CED 21%, la valeur la plus haute a été considérée comme aberrante et n'entre pas dans la détermination de ΔD2.

5.4.4 Évolution du First Sharp Diffraction Peak et de la diffusion aux petits angles lors des relaxations

Nous allons maintenant présenter les résultats issus des expériences de diffraction (WAXS) et de diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) menées sur la ligne BM26 de l'ESRF à Grenoble, c'est à dire l'évolution du First Sharp Diffraction Peak (FSDP) et de l'intensité de diffusion extrapolée à moment de transfert q=0. On a vu que le FSDP correspond à la fois à la taille moyenne des cycles et à la longueur de cohérence de l'ordre représenté par ces cycles, tandis que l'intensité de diffusion à q=0 représente l'homogénéité du verre à une échelle plus large. Les recuits suivis sont résumés dans le tableau 5.2 pour chacune des deux techniques. Un exemple d'évolution du FSDP pour un échantillon Belt 16,5% est donné figure 5.7. Dans la figure 5.7, le spectre à plus haut moment de transfert q correspond au spectre à température ambiante de l'échantillon de silice densifié à 5 GPa et 1020°C (Belt 16,5%). Les spectres représentés sont issus aussi bien de la montée en température que du recuit isotherme. Pour les différencier, nous avons

Température de recuit	800°C	850°C	900°C	950°C
Belt 9,2%	···	SAXS/WAXS	···	···
Belt 15,5%	···	SAXS/WAXS	···	SAXS/WAXS
Belt 16,5%	SAXS/WAXS	WAXS	SAXS	SAXS/WAXS

TABLE 5.2 – Résumé des expériences conduites en SAXS et WAXS

représenté le premier spectre enregistré à la température du recuit en rouge. Ainsi lors de la montée en température, on observe un léger décalage du FSDP vers les moments de transfert plus faibles. Ce décalage se poursuit ensuite lors du recuit isotherme. Les différents spectres représentés après le début de l'isotherme, c'est à dire situés à des moments de transferts plus bas que celui du spectre rouge, couvrent un recuit de cinq heures. On observe également une diminution de l'intensité lors de la montée en température. L'évolution de l'intensité du FSDP lors du recuit à température constante n'est pas évidente sur cette figure.

Pour caractériser plus finement le FSDP et son évolution, nous avons extrait des courbes

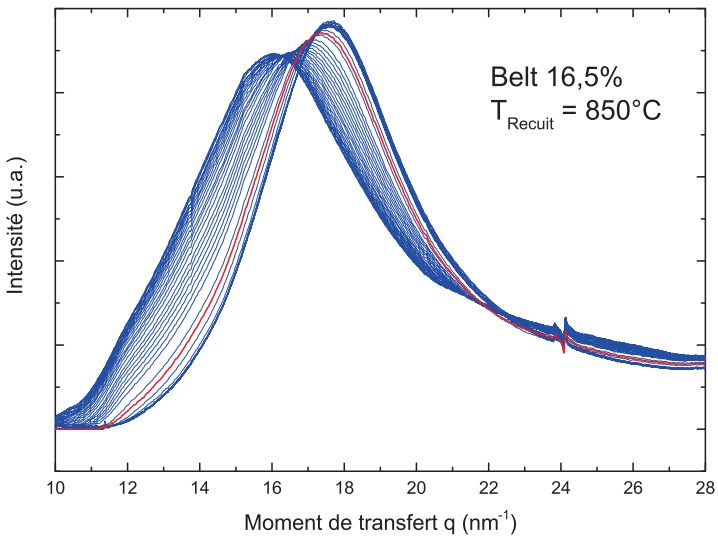


FIGURE 5.7 – Évolution du FSDP pour un échantillon Belt 16,5% recuit à 850°C. Les sept premiers spectres correspondent à la montée en température, les autres ont été acquis lors de l'isotherme.

la position du maximum et la largeur à mi-hauteur ΔL_{FSDP}. Nous avons défini cette dernière comme la demi-largeur à la moitié du maximum, du côté des bas moments de transfert q. En faisant cela, on évite de prendre en compte les contributions du facteur de structure à plus haut moment de transfert, contributions qui ne sont pas liées au FSDP. Formellement, on peut définir ΔL_{FSDP} comme $\Delta L_{FSDP} = q\left(I_{max}\right) - q\left(I_{max} - \frac{I_{max}-I_{min}}{2}\right)$. Nous

avons utilisé l'intensité minimum du diffractogramme *dans la gamme de q visitée*, il ne s'agit donc pas de l'intensité minimale du diffractogramme complet. Pour cela, ΔL_{FSDP} doit être considéré d'un point de vue qualitatif. C'est à dire que l'évolution de ΔL_{FSDP} au cours de la relaxation est correcte, mais sa valeur absolue ne l'est pas nécessairement.

Nous avons vu dans le deuxième chapitre comment extraire l'intensité extrapolée à $q = 0\ nm^{-1}$ à partir d'une position q donnée. Nous allons donc maintenant présenter l'évolution de ces paramètres, aussi bien lors de la montée en température que lors des recuits isothermes. Nous avons voulu comparer directement les résultats issus des deux types de spectroscopies, afin de voir si on peut établir un lien entre les deux. Pour cela, nous n'avons pas mis ici tous les résultats, pour nous concentrer sur les plus probants et visualiser simultanément l'évolution de tous les paramètres. Les résultats complets sont fournis en annexe. La figure 5.8 représente l'évolution des trois paramètres définis ci-dessus pour un échantillon Belt 16,5%. On les exprime en fonction de la température lors de la rampe de chauffe, et en fonction du temps lors du recuit isotherme. On observe que le FSDP se déplace de façon monotone en direction des faibles moments de transfert q. Cette évolution est surtout présente lors de l'isotherme. Le déplacement du FSDP avec le temps est de moins en moins important au fur et à mesure que le recuit se prolonge. La largeur ΔL_{FSDP} du FSDP a tendance à augmenter avec la température, principalement pour des hautes températures, supérieures à 900°C. Lors de l'isotherme, ΔL_{FSDP} présente un comportement non monotone, avec la présence d'un maximum situé entre 500 et 1000 secondes. Pour des temps plus long, ΔL_{FSDP} diminue. L'intensité $I(q = 0)$ suit qualitativement le même comportement que la largeur du FSDP. On n'observe pas d'évolution significative à basse température, même si la dispersion des données est importante. A haute température, on constate une augmentation de $I(q = 0)$, qui se poursuit lors du début du recuit. On constate également un maximum, observé pour un temps de recuit de 500 secondes, c'est à dire pour un temps de recuit similaire au maximum de ΔL_{FSDP}. Enfin, de la même manière que pour ΔL_{FSDP}, $I(q = 0)$ diminue avec la durée du recuit après ce maximum. Quel que soit le paramètre suivi, on observe peu ou pas d'évolution en dessous de 900°C.
La figure 5.9 est similaire, mais correspond à un échantillon Belt 15,5%. On y présente le recuit effectué à 850°C. On observe qualitativement les mêmes évolutions que pour le recuit de l'échantillon Belt 16,5%. En effet on constate bien une diminution monotone de la position du FSDP $q(I_{max})$, que ce soit lors du chauffage ou lors du recuit isotherme. On constate aussi la présence de maxima dans les évolutions de ΔL_{FSDP} et de $I(q = 0)$. Il est intéressant de noter que, encore une fois, les maxima dans les deux évolutions respectives apparaissent simultanément. En revanche tous ces changements, c'est à dire le début de la diminution de $q(I_{max})$ et les deux maximums se manifestent lors de la rampe de chauffe, et plus lors du recuit. On constate également une autre différence vis à vis de l'échantillon Belt 16,5% dans le comportement de ΔL_{FSDP}. En effet le maximum de la largeur à mi-hauteur est moins prononcé, même par rapport à la variation totale de ΔL_{FSDP}. Il est également compliqué de comparer les évolutions de $I(q = 0)$ entre les différents recuits. Ceci est dû au fait que nous avons travaillé avec deux fours et différentes combinaisons de fenêtres (mica/capton) avant de fixer la configuration expérimentale optimale. Pour cette partie, nous comparerons les résultats obtenus en SAXS de manière qualitative uniquement.

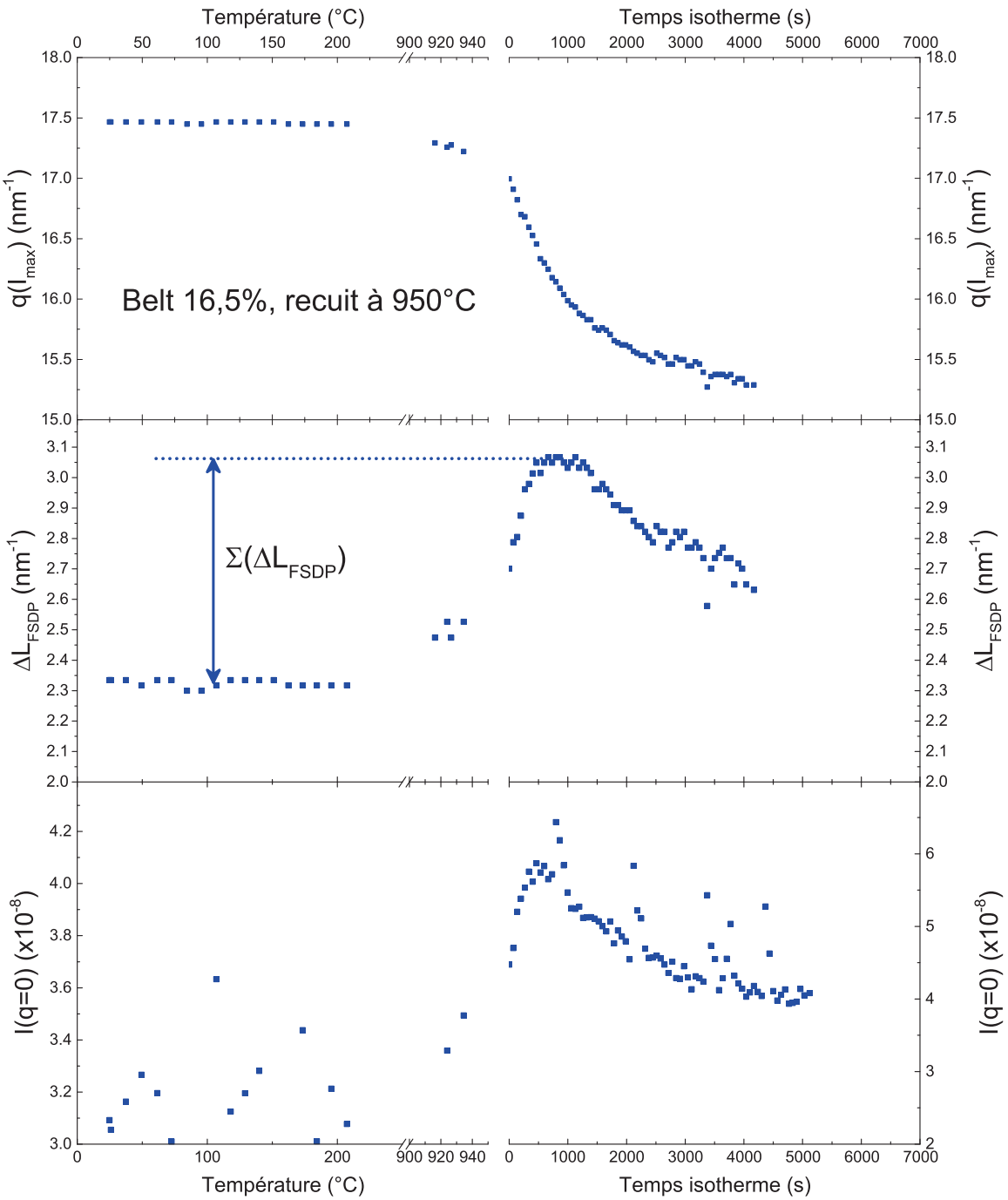


FIGURE 5.8 – Évolution de la position du maximum $q(I_{max})$ et de la largeur à mi-hauteur ΔL_{FSDP} du FSDP et de l'intensité extrapolée à $q = 0\ nm^{-1}$ $I(q = 0)$ pour un échantillon Belt 16,5% recuit à 950°C. Les paramètres sont exprimés à la fois en fonction de la température lors de la rampe de chauffe, et en fonction du temps lors du recuit isotherme.

La figure 5.10 est identique aux deux précédentes, et correspond cette fois au recuit d'un échantillon Belt 9,2% à 850°C. On retrouve bien un FSDP qui se déplace en direction des faibles moments de transferts lors de l'expérience. Ce déplacement apparait quasiment immédiatement lors du chauffage, et $q(I_{max})$ n'évolue presque plus lors du palier isotherme. La largeur du FSDP évolue différemment pour cet échantillon comparé aux deux précédents, puisqu'elle diminue de façon monotone avec la température et le temps, sans présenter aucun maximum. On note toutefois une rupture de pente lors de la montée en température. Cette rupture est indiquée sur la figure par les deux lignes en pointillées, qui servent de guides pour les yeux, et correspond à une température de 680°C. Lors du recuit isotherme, aucune évolution n'est visible lors de l'isotherme, malgré la dispersion des données. L'intensité extrapolée à $q = 0\ nm^{-1}$ présente trois régimes distincts lors de l'expérience. D'abord on ne constate aucune évolution à basse température. A partir de 400°C, on observe une augmentation de $I(q = 0)$, pour atteindre un maximum situé entre 500°C et 600°C, suivi par une diminution sur toute la gamme de température visitée. Enfin lors de l'isotherme on ne constate plus aucune évolution.

Il faut s'assurer que le maximum qu'on observe figures 5.8, 5.9 et 5.10 correspond bien aux fluctuations de densité statiques et non aux fluctuations de densité liées aux phonons. On a vu que ce dernier terme est lié à la compressibilité isotherme à haute fréquence, et que celle-ci dépend de la densité et de la vitesse longitudinale du son à haute fréquence. On a vu que la densité décroit de façon monotone avec le taux de transformation. Grimsditch a montré que le shift Brillouin diminue également de façon monotone lors de ce type de relaxation [175]. Ceci ne signifie pas directement que la vitesse du son diminue également de façon monotone, puisque Hummel et Ardnt ont montré que l'indice de réfraction ne varie pas linéairement avec la densité [163, 164]. Pour estimer l'impact des variations de la fréquence du pic Brillouin ω et de l'indice optique n sur la vitesse du son v, on peut comparer leur variations relatives. Pour un échantillon similaire aux échantillons Belt 16,5% et Belt 15,5%, la variation anormale de l'indice optique, révélée par Ardnt et située au début de la relaxation, correspond à une variation relative inférieure au pourcent. A 500°C, Grimsditch montre que la variation relative de la fréquence Brillouin est déjà de 11%. Comme $v = \frac{\omega\lambda_0}{2n} sin(\theta/2)$, les variations relatives sont directement comparables. Celle sur la fréquence du pic Brillouin étant plus importante, la vitesse du son évolue de façon monotone et décroissante. Enfin la vitesse du son sondée en spectroscopie Brillouin dans le visible n'est pas strictement équivalente à la vitesse du son à haute fréquence, qui est accessible seulement par diffusion inélastique des rayons X. La relation entre ces deux vitesses du son a été vérifiée pour valider l'applicabilité de la relation de Cauchy. Dans les matériaux isotropes, donc les verres, cette relation lie les deux constantes élastiques *instantanées* a priori indépendantes C11 et C44. Cette loi s'exprime donc vis-à-vis des vitesses du son à haute fréquence, mais serait nettement plus aisée à utiliser à partir de spectroscopie Brillouin dans le domaine visible. La validité de la relation de Cauchy a été validée dans de nombreuses résines vitreuses [176], dans la silice (sans dépendance vis à vis de la densité) [172] et dans les verres métalliques [177] à partir de spectroscopie Brillouin. La validité de la relation de Cauchy selon les deux définitions de la vitesse du son, et sa robustesse vis à vis de la pression et des phénomènes de relaxation suggèrent que les deux vitesses du son mènent à des résultats qualitativement

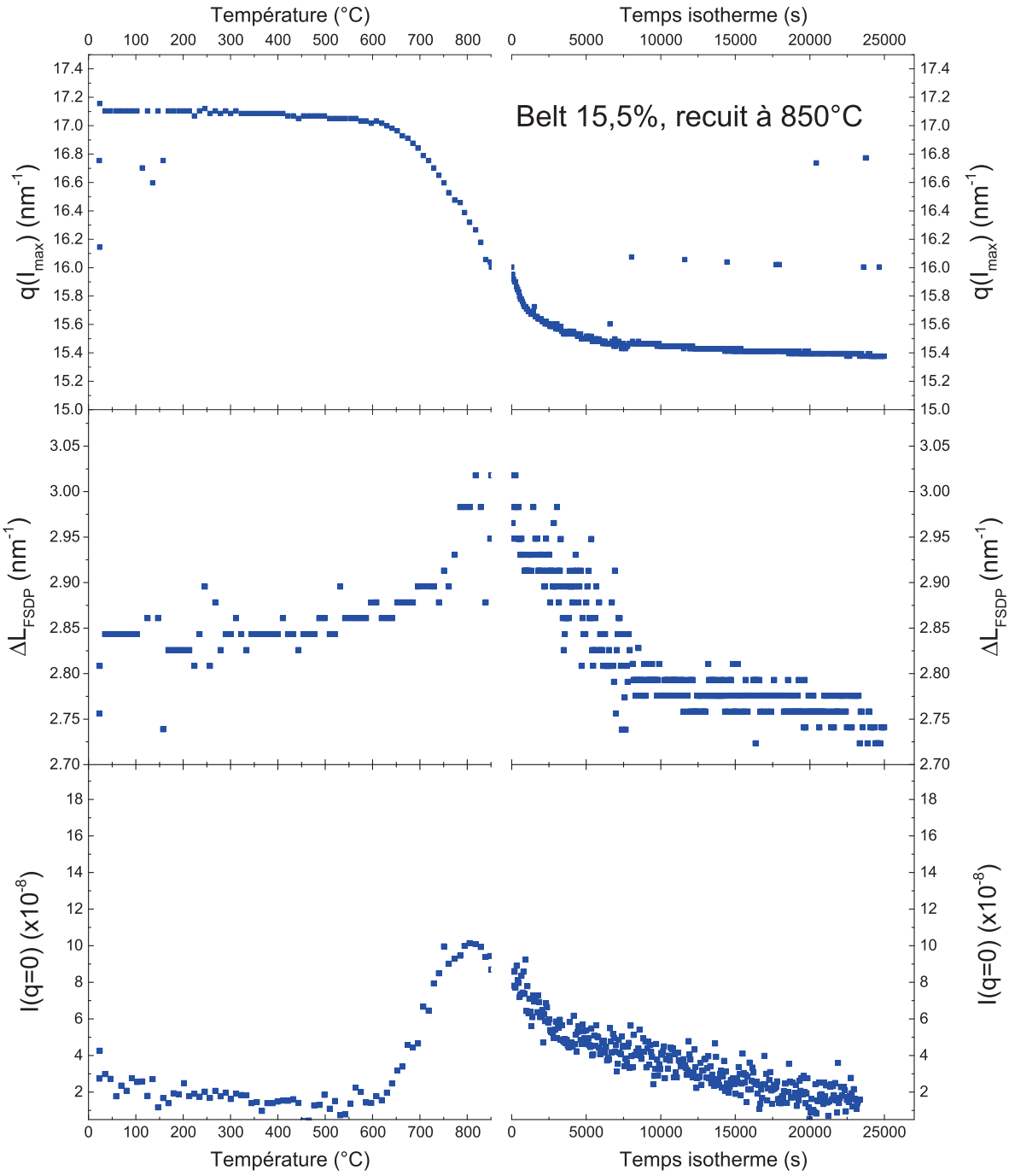


FIGURE 5.9 – Évolution de la position du maximum $q(I_{max})$ et de la largeur à mi-hauteur ΔL_{FSDP} du FSDP et de l'intensité extrapolée à $q = 0$ nm^{-1} $I(q = 0)$ pour des échantillons Belt 15,5% recuit à 850°C et 950°C. Les paramètres sont exprimés à la fois en fonction de la température lors de la rampe de chauffe, et en fonction du temps lors du recuit isotherme.

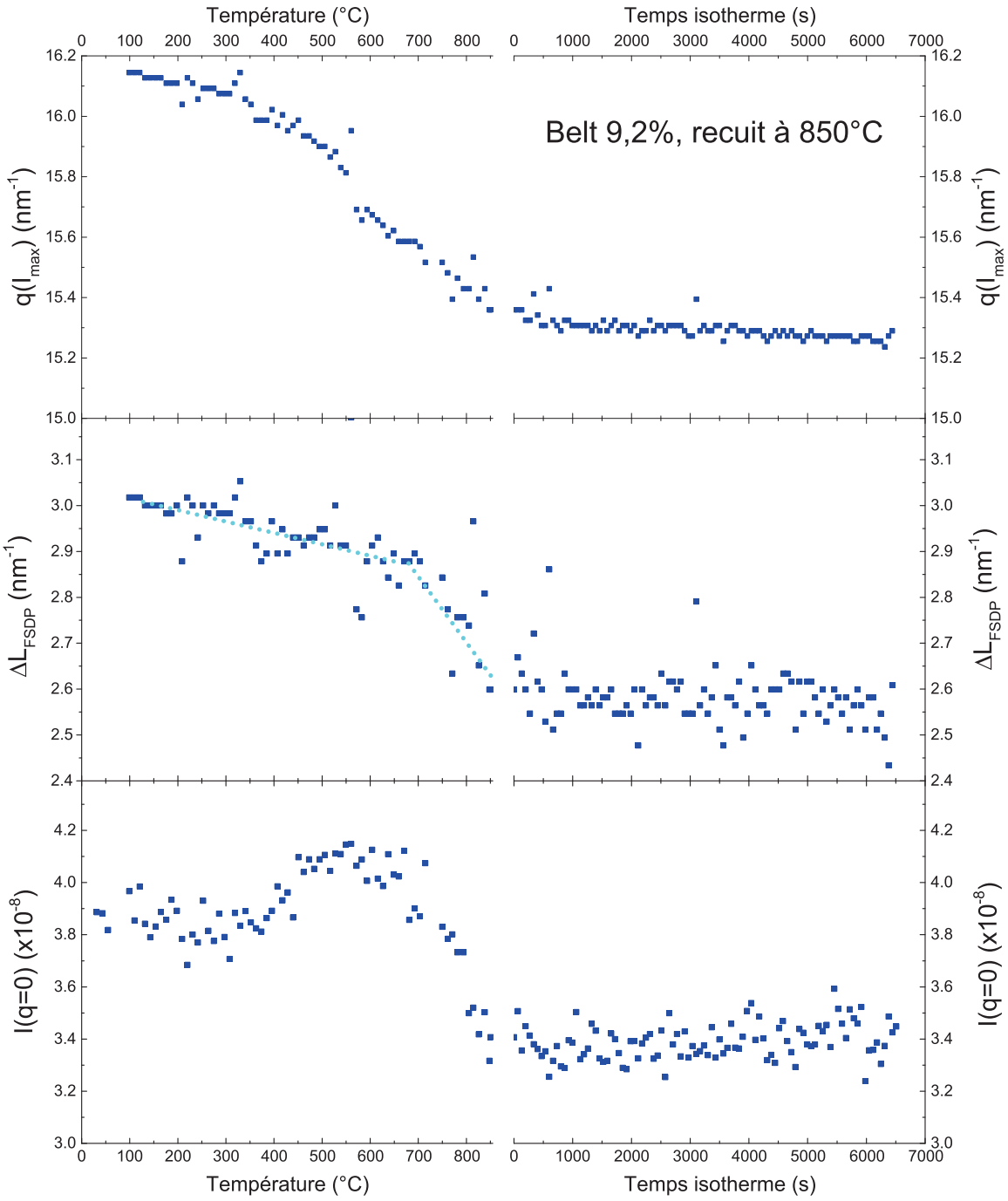


FIGURE 5.10 – Évolution de la position du maximum $q(I_{max})$ et de la largeur à mi-hauteur ΔL_{FSDP} du FSDP et de l'intensité extrapolée à $q = 0$ nm^{-1} $I(q = 0)$ pour un échantillon Belt 9,2% recuit à 850°C. Les paramètres sont exprimés à la fois en fonction de la température lors de la rampe de chauffe, et en fonction du temps lors du recuit isotherme.

identiques. Ceci s'explique par le fait que la fréquence visible de l'excitation est, dans un verre, nettement supérieure aux vitesses de relaxation [178].

5.5 Discussion

L'observation de relaxations à hautes températures d'échantillons issus des deux méthodes de densification permet de discuter de l'impact spécifique des paramètres de compression sur les changements structuraux lors des relaxations. Les échantillons de type Belt permettent d'illustrer le rôle de la température de densification, tandis que les échantillons type CED permettent de discuter de l'impact de la pression. Nous allons maintenant discuter des différents résultats obtenus, en essayant de dégager l'impact des différents paramètres que sont la température de compression, la pression maximale atteinte et la température de recuit.
Dans un premier temps on va s'intéresser au lien entre la densité et la largeur de la bande principale, révélé figure 5.3. Dans cette courbe de calibration, on observe que la baisse de la largeur $\Delta L_{1/2}$ en fonction de la densité comporte deux régimes distincts. Une variation rapide et linéaire entre 2,2 g.cm^{-3} et 2,4 g.cm^{-3}, et une évolution plus lente entre 2,4 g.cm^{-3} et 2,7 g.cm^{-3}. La bande principale provient du mode de torsion (bending) de la liaison Si-O-Si. La largeur de la bande principale diminue lorsque la distribution des angles Si-O-Si s'affine avec la densification. La bande principale est asymétrique, ce qui indique les angles Si-O-Si larges, qui correspondent à des plus faibles nombres d'ondes, ont une distribution plus large que les angles plus faibles. $\Delta L_{1/2}$ mesure donc plus spécifiquement la distribution des grands angles. Dans le premier régime, de 2,2 g.cm^{-3} à 2,4 g.cm^{-3}, ces grands angles contribuent grandement à l'évolution de la densité. Dans le second régime, entre 2,4 g.cm^{-3} et 2,7 g.cm^{-3} ces angles n'évoluent presque plus, et un autre mécanisme structural est à l'origine des variations de densité, typiquement une modification de la taille des cycles. En dépit de la courbe de calibration $\Delta L_{1/2}$/densité obtenue ici, nous n'avons pas souhaité exprimer l'évolution des relaxations en fonction de la densité, qui est pourtant une variable naturelle, mais qui n'est pas nécessairement reliée à l'intégralité des processus structuraux mis en jeu [123].
Dans la figure 5.5 on représente l'évolution du taux de transformation lors des recuits pour les deux échantillons les plus densifiés, Belt 16,5% et CED 21%. Les températures de recuit sont inférieures de 200°C à 400°C lors des relaxations de l'échantillon densifié en cellule à enclumes de diamants. Les plus faibles taux de transformation ($y < 20\%$) ne peuvent être observés lors des recuits isothermes pour ces échantillons, même pour des températures aussi basses que 500°C. Il semble donc que les échantillons CED soient moins stables que les échantillons Belt, puisque leur relaxation a lieu plus rapidement et à plus basse température. Il a justement été montré que les échantillons densifiés à partir de compression à hautes températures sont plus homogènes [24, 124]. Nous avons montré au troisième chapitre que la densification par une compression à haute température permet au système de relaxer continuellement la contrainte générée par les hautes pressions, ce qui mène à des échantillons plus stables, moins contraints et plus homogènes.
Pour extraire des temps de relaxations caractéristiques, nous avons modélisé nos données par des fonctions dites exponentielles étirées, aussi appelées fonctions de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Ce type de fonction est extrêmement commun lorsqu'il s'agit de

représenter l'évolution d'un système désordonné.

$$y(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} \tag{5.6}$$

La fonction KWW, définie par l'équation 5.6, permet de modéliser correctement les données. Des exemples d'ajustements de données par des fonctions KWW sont donnés figure 5.5. On voit que l'ajustement est très bon, dans les barres d'erreurs des données, même pour les relaxations très rapides de l'échantillon CED. Les paramètres des ajustements et leurs marges d'erreur sont listés dans le tableau 5.3. β et τ correspondent à l'exposant d'étirement et au temps caractéristique de relaxation.
L'origine et la signification du paramètre β, compris entre 0 et 1, ne sont pas claires et font encore l'objet de débats, notamment pour déterminer l'origine microscopique de β. En particulier le modèle de diffusions d'excitations dans des pièges, développé par Grassberger et Proccacia [179] a reçu une confirmation expérimentale par Phillips [180, 180, 181] pour une grande variété de phénomènes de relaxations. Ce modèle stipule que l'exponentielle étirée a une origine topologique, avec des phénomènes de relaxation gouvernés par des interactions à courte ou longue distance, qui mènent à des valeurs particulières de β, respectivement 3/5 et 3/7. Les valeurs de β obtenues dans nos expériences ont été représentées figure 5.11 en fonction du taux de densification initial des échantillons. On observe une distribution continue des valeurs de β dans l'intervalle $\beta = 0$ à $\beta = 1$. Le modèle proposé ne décrit donc pas les phénomènes mis en jeu lors des relaxations que nous observons.
Dans un autre point de vue, β est interprété comme une conséquence de l'inhomogénéité

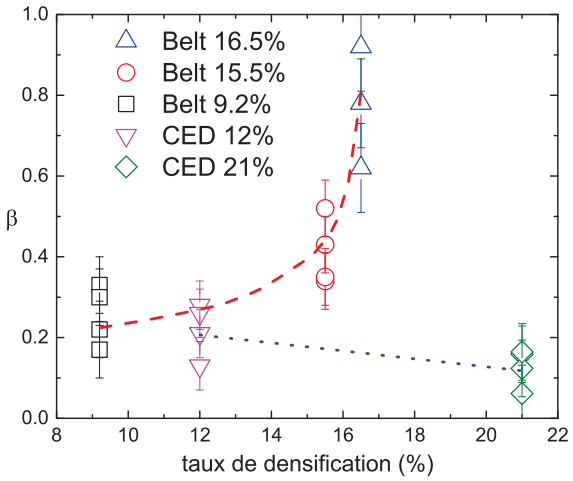


Figure 5.11 – Valeurs de β issues des ajustements en exponentielle étirées des données expérimentales en fonction du taux de densification initial des échantillons. L'incertitude sur les valeurs est considérée égale à l'écart type pour la série de point. Les lignes en tirets et pointillés sont des guides pour les yeux pour les échantillons Belt et CED.

des matériaux amorphes. En effet l'exponentielle étirée peut s'écrire comme :

$$y(t) = 1 - \int \rho(u) e^{-t/u} du \tag{5.7}$$

D'après les équations 5.6 et 5.7, l'exposant β reflète la distribution ρ(u) du temps caractéristique de relaxation u. Cette distribution provient des différents environnements locaux des événements relaxants. Ainsi β = 1 correspond à une relaxation de Debye classique, et l'inhomogénéité de la transformation augmente lorsque β tend vers 0. Les valeurs de β obtenues dans cette étude sont comprises entre 0,06 et 0,92, et sont listées dans le tableau 5.3. Ces valeurs sont également représentées dans la figure 5.11 en fonction du taux de densification initial des échantillons. Les valeurs de β obtenues pour les échantillons CED sont assez basses, inférieures à 0,3. Elles tendent à diminuer pour une pression de densification plus importante. Cette diminution modérée de β suggère que les inhomogénéités augmentent avec la pression à température ambiante. Les échantillons Belt, tous densifiés à 5 GPa et à différentes températures sont sensibles à la température de compression. Une augmentation de la température de compression induit une forte augmentation de la valeur de β. Cette valeur est même proche de 1 pour un échantillon de silice comprimé à 1020°C. Donc, comme le suggèrent les variations de β, l'effet de la température de compression confirme bien la meilleure homogénéité des échantillons Belt, comme on a déjà pu le discuter. Le coefficient β est relié à l'homogénéité de la relaxation, qui est directement corrélée à l'homogénéité de l'échantillon densifié. On peut noter que les échantillons Belt 9,2% et CED 12% ont un coefficient β similaire. D'un point de vue de l'homogénéité, nos échantillons permettent de balayer une large gamme de manière continue. Enfin il est également intéressant de noter que les valeurs de β ne varient pas de façon monotone avec la température des isothermes, ce qui démontre une fois encore la stabilité des phénomènes de relaxations vis à vis de cette température. On peut voir dans le tableau 5.3 que les temps de relaxation peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur dans des intervalles de températures de relaxations inférieurs à 100°C. Ceci suggère un comportement arrhénien :

$$\frac{1}{\tau} = Z\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5.8}$$

avec τ le temps caractéristique de la relaxation, E_a l'énergie d'activation des processus de relaxation, T la température de recuit et R = 0,314. Z correspond à la vitesse maximale de la transformation à une température infiniment grande. Avant de calculer les énergies d'activation des relaxations pour les différents échantillons, il faut prendre en compte le fait que l'exponentielle étirée provient d'une distribution des temps de relaxation. Le temps caractéristique à entrer dans l'expression 5.8 est le temps de relaxation moyen ⟨τ⟩, tandis que la valeur τ obtenue par les ajustements des données correspond au temps de relaxation le plus probable. Le temps de relaxation moyen est défini comme [182] :

$$\langle\tau\rangle = \frac{\tau}{\beta}\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \tag{5.9}$$

où Γ est la fonction gamma. Une conséquence immédiate de cette définition est une augmentation drastique de ⟨τ⟩ lorsque β diminue, avec la même tendance pour les erreurs. En effet les valeurs β sont tellement faibles pour les échantillons CED, que les erreurs sur ⟨τ⟩ sont plus importantes que les valeurs elles-mêmes. De fait, le calcul de l'énergie d'activation n'est pas possible pour les échantillons CED, et nous nous sommes concentrés sur les échantillons densifiés en presse Belt. Pour ceux-ci nous avons représenté les temps de relaxations moyens en fonction de l'inverse de la température de recuit figure

Échantillons	Paramètres de compression	Températures de recuit (°C)	β	τ (s)	E_a ($kJ.mol^{-1}$)
Belt 16,5%	5 GPa 1020°C	900	$0,62 \pm 0,11$	1990 ± 150	255 ± 45
		885	$0,78 \pm 0,11$	4770 ± 160	
		850	$0,92 \pm 0,11$	9300 ± 100	
Belt 15,5%	5 GPa 750°C	900	$0,34 \pm 0,07$	900 ± 100	255 ± 45
		850	$0,52 \pm 0,07$	3070 ± 100	
		800	$0,35 \pm 0,07$	13800 ± 650	
		700	$0,43 \pm 0,07$	$(165 \pm 55).10^3$	
Belt 9,2%	5 GPa 420°C	850	$0,33 \pm 0,07$	410 ± 80	255 ± 45
		820	$0,3 \pm 0,07$	2430 ± 130	
		700	$0,22 \pm 0,07$	$(180 \pm 54).10^3$	
		600	$0,17 \pm 0,07$	$(41,6 \pm 27).10^6$	
CED 21%	25 GPa 25°C	750	$0,16 \pm 0,07$	210 ± 70	n.d.
		700	$0,12 \pm 0,07$	175 ± 60	
		650	$0,16 \pm 0,07$	1730 ± 100	
		600	$0,24 \pm 0,07$	3770 ± 120	
		500	$0,06 \pm 0,07$	$(9 \pm 4).10^6$	
CED 12%	13,8 GPa 25°C	800	$0,26 \pm 0,06$	25 ± 14	n.d.
		700	$0,28 \pm 0,06$	3335 ± 300	
		600	$0,21 \pm 0,06$	$(170 \pm 170).10^3$	
		500	$0,13 \pm 0,06$	$(500 \pm 290).10^3$	

TABLE 5.3 – Paramètres des relaxations des différents échantillons. β et τ correspondent à l'exposant d'étirement et au temps caractéristique de relaxation le plus probable. E_a correspond à l'énergie d'activation. L'énergie d'activation n'est pas déterminée pour les échantillons CED à cause d'erreurs trop importantes (voir texte).

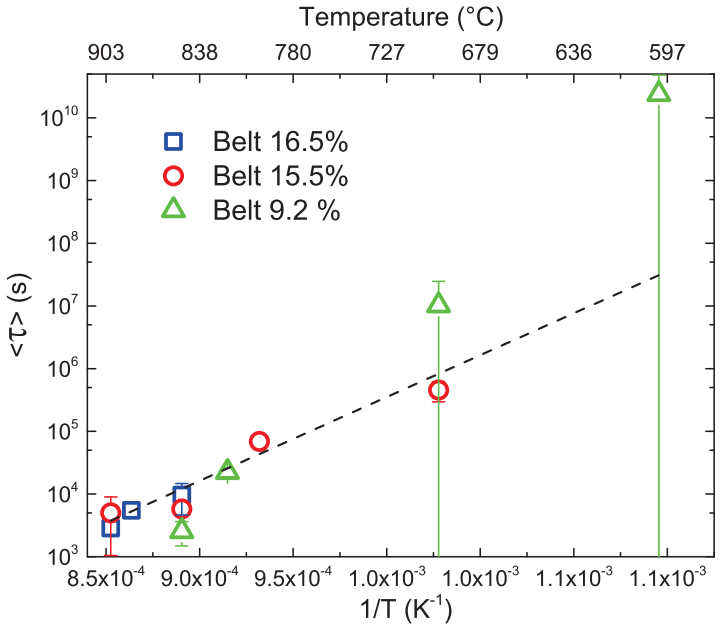


FIGURE 5.12 – temps moyen de relaxation $\langle\tau\rangle$ en fonction de l'inverse de la température de recuit. La droite correspond à la régression linéaire à partir des tous les points sauf les deux Belt 9,2% à basse température.

5.12, pour faire ressortir ou non le comportement arrhénien. Pour tous les échantillons les valeurs sont alignées et l'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de l'inverse de la température de recuit est linéaire. Cela confirme un comportement arrhénien. Les pentes pour les trois échantillons Belt sont similaires, ce qui suggère des processus de relaxations similaires. Nous avons donc effectué une unique régression linéaire à partir de tous les points. On obtient une énergie d'activation de 255 ± 45 kJ/mol.
L'énergie d'activation pour l'écoulement visqueux à ces températures [183] (en-deçà de 1400°C) est de 720 kJ/mol (7,5 eV), valeur très largement supérieure à 255 kJ/mol. Cette différence significative indique que les changements structuraux responsables des relaxations d'échantillons densifiés recuits à hautes températures sont différents d'un écoulement visqueux. De fait les relaxations que nous étudions sont radicalement différentes des phénomènes classiques de relaxation de température fictives dans les verres, c'est à dire des relaxations de structure proches de la température de transition vitreuse.
Il existe peu d'études similaires pour comparer nos valeurs à d'autres énergies d'activation. Des relaxations du même genre ont été réalisées, mais principalement pour étudier la relation entre densité et indice de réfraction [164], sans considération cinétique. Höfler et Seifert [130] ont recuit de façon isotherme des échantillons de silice densifiés en presse Belt à haute température. En exprimant le taux de transformation à partir de la densité, ils obtiennent une énergie d'activation de E_a = 290 kJ/mol (3 eV) pour une silice densifié à 900°C et 2 GPa. Leur échantillon présente un taux de densification de 7%, similaire à notre échantillon Belt 9,8%. Cette valeur obtenue est calculée directement à partir de l'ajustement en exponentielle étirée, sans extraire $\langle\tau\rangle$. De fait il faut corriger la valeur de E_a, et on obtient E_a = 300 kJ/mol, avec des incertitudes non précisées. En considérant des

erreurs similaires aux nôtres, les deux valeurs d'énergie d'activation sont en bon accord. De nombreux auteurs utilisent l'équation 5.8 sans considérer $\langle\tau\rangle$ [130, 167, 184]. Cette "erreur" commune n'est pas un problème si les valeurs de β sont presque constantes, ou si elles sont supérieures à 0,5. Dans ce cas, $\Gamma(1/\beta)/\beta$ est compris entre 1 et 2, et les valeurs de E_a corrigées ne diffèrent pas sensiblement des valeurs originales.
Pour les raisons listées au-dessus, il est impossible de déterminer l'énergie d'activation des relaxations des échantillons densifiés en CED. Néanmoins, qualitativement on peut remarquer que pour ces échantillons, les relaxations se produisent à des températures plus basses par rapport aux échantillons densifiés à chaud (en presse Belt). Même pour les échantillons Belt, on peut remarquer à partir du tableau 5.3 que le minimum des températures de recuits diminue lorsque la température de densification diminue. De plus, on observe qu'un recuit de seulement 10 minutes à 150°C suffit pour obtenir un taux de relaxation de 10% pour l'échantillon CED 21% (figure 5.6). Ce résultat corrobore un article de Grimsditch [175], qui montre que la silice densifiée à température ambiante commence à relaxer à partir de seulement 100°C, ce qui suggère une énergie d'activation très basse. Nous attribuons cette différence de comportement entre les échantillons densifiés à chaud et à froid par le fait que les contraintes internes aident la relaxation. Comme montré par Johari [185], les verres déformés plastiquement stockent de l'énergie sous forme de contrainte interne, et cette énergie peut être relâchée lors d'un recuit. Cette contrainte interne est difficile à définir simplement. Nous proposons qu'elle provienne de différences de modules élastiques et/ou de densité dans le verre, dans des régions qui correspondent à l'homogénéité des échantillons telle que nous l'avons discuté, la contrainte interne étant alors directement reliée à l'homogénéité des échantillons. Cette définition permet alors d'expliquer les variations dans les températures de recuit, la température de compression permettant de moduler l'homogénéité, donc la contrainte interne et l'énergie stockée dans la matériau. Cet apport d'énergie dû à la densification a été démontré expérimentalement par Richet [150], mais sans préciser l'impact de la température ou du cisaillement lors de la compression. Koziatek *et al.* ont calculé par dynamique moléculaire la distribution d'énergie d'activation dans une silice vitreuse préalablement densifiée à 25 GPa, ce qui correspond à notre échantillon CED 21% [25]. Ils trouvent une distribution d'énergies d'activations asymétrique centrée sur 1,5 eV (145 kJ/mol), avec une largeur à mi-hauteur de 1,5 eV du côté des hautes énergies. Ce résultat est en accord avec les cinétiques plus rapides observées lors des recuits des échantillons CED.
Dans ces expériences, au moins une partie de la relaxation a lieu lors de montée en température. Il est nécessaire d'évaluer cette partie, ainsi que son impact dans le calcul des énergies d'activation. En utilisant les paramètres du tableau 5.3, il est possible d'estimer le temps de relaxation équivalent correspondant à l'état vitreux obtenu à la fin de la rampe de chauffe. Pour tous les recuits, on trouve un temps, donc un délai, compris entre 25 secondes et 50 secondes. Comme nous avons considéré la moitié du temps d'un spectre comme erreur $\langle\Delta t\rangle$, celle-ci est toujours supérieure à 50 secondes. Donc on assume le fait que la partie non-suivie des relaxations lors du chauffage ne modifie pas la valeur de E_a. Expérimentalement, nous avons testé ceci en comparant les spectres Raman de deux échantillons similaires (Belt 9,2%), l'un obtenu après une montée "conventionnelle" en température, l'autre juste après que l'échantillon ait été déposé dans la platine à haute température. Les spectres sont identiques, signe que les erreurs sur le temps associées aux données sont suffisantes, et la valeur de E_a n'est pas remise en cause.

Ces considérations cinétiques permettent d'obtenir l'énergie d'activation, qui est une donnée essentielle, mais elles ne permettent pas d'identifier les mécanismes structuraux qui sont associés à la relaxation. Pour obtenir une image plus complète de ces changements structuraux, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux signatures spectroscopiques, la largeur de la bande principale et l'aire de la bande D2.
On a déjà vu que la largeur de la bande principale peut être connectée à la densité de la silice. La bande D2 quant à elle provient du mode de respiration des anneaux contenant 3 tétraèdres SiO_4. La connexion entre la bande D2 et ces cycles a été proposée en premier lieu par Galeener en 1983 [186]. Depuis d'autres auteurs ont cherché à préciser le lien entre la bande, la signature spectroscopique, et les cycles, notamment d'un point de vue quantitatif, à partir de simulations *ab initio*. Umari, Pasquarello *et al.* ont conclu que l'aire sous la bande D2 est directement reliée au nombre de cycles, chaque anneau participant à la bande par son mode de respiration [84, 85]. Ce point de vue a été adopté pour de nombreuses études expérimentales, notamment qui se sont intéressées aux bandes D1 et D2 [187]. Néanmoins un article de Rahmani *et al.*, également basé sur des calculs *ab initio* stipule que tous les cycles ne contribuent pas à l'émergence de la bande D2, mais que cette bande provient bien de tels modes de respirations [86]. Les différentes conclusions proviennent vraisemblablement de la taille restreinte des boites de simulations. Ces boites ont une taille similaire : 72 atomes pour Umari et Pasquarello, et trois configurations de 26 unités SiO_2 pour Rahmani. En effet Rahmani montre que la participation moyenne des cycles diffère dans ces trois configurations. Des statistiques suffisantes sont nécessaires pour obtenir des conclusions claires, mais les calculs *ab initio* sont coûteux en temps de calcul, et il est difficile de simuler des grands ensemble d'atomes. L'aire de la bande D2 dépend également du couplage lumière-vibration. Umari *et al.* ont démontré que ce coefficient dépend du cosinus de l'angle Si-O-Si pour les modes de bending. Comme la bande D2 bouge peu lors des relaxations (de 616 cm^{-1} à 606 cm^{-1}), on peut considérer ce coefficient constant, comme cela a été prouvé par Bernard Hehlen [187]. Donc on ne peut pas connaitre la proportion de cycles contenant trois tétraèdres, mais une évolution de la bande D2 reflète avec exactitude une évolution du nombre d'anneaux. On observe dans la figure 5.6 que l'évolution de la bande D2 n'est pas monotone et passe par un maximum *pour tous les échantillons étudiés*. Ce résultat démontre un comportement complexe de la population des petits cycles lors de la transformation. Il y a d'abord une première phase où la création de tels anneaux domine, suivi par une diminution de leur proportion. Cet extremum dans la population des anneaux à trois tétraèdres démontre l'existence d'un état transitoire nécessaire pour initier la relaxation de densité, accompagné d'une redistribution des liaisons non-triviale. De plus, l'universalité de ce comportement pour tous les échantillons étudiés indique que cette étape définie par un état transitoire est commune, sans dépendance aux paramètres P,T de compression. Pour caractériser plus précisément le rôle de la création des petits cycles dans le processus de relaxation, on peut détailler la dépendance de cette création par rapport aux autres grandeurs. Dans la figure 5.13 on a représenté l'aire de la bande D2 avant relaxation, ainsi que l'écart entre la valeur initiale et le maximum ΔD2 (défini figure 5.6) pour tous les échantillons. On les a représentés en fonction de l'inhomogénéité de relaxation (ou des échantillons) $\langle\beta\rangle$. $\langle\beta\rangle$ correspond à la valeur moyenne de β pour tous les recuits sur un échantillon. On veut tester s'il existe un lien entre l'inhomogénéité initiale due aux cycles

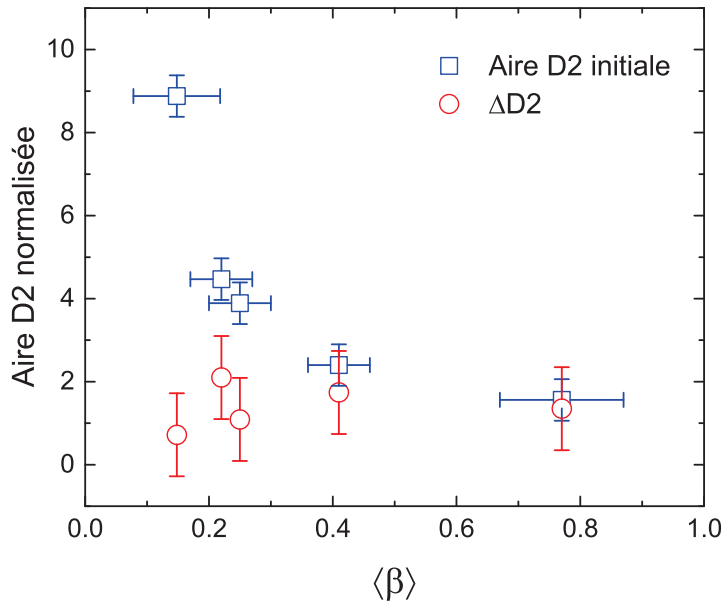


FIGURE 5.13 – Aire de la bande D2 normalisée avant la relaxation, et différence ΔD2 entre la valeur initiale et la valeur maximale de l'aire de la bande D2 en fonction de ⟨β⟩. ⟨β⟩ correspond à la valeur moyenne de β pour tous les recuits sur un échantillon, et ΔD2 est défini figure 5.6.

à 3 tétraèdres, l'inhomogénéité due aux cycles à 3 tétraèdres lors de l'état transitoire et l'inhomogénéité associée aux distributions des temps de relaxation.
D'après la figure 5.13 l'aire initiale de la bande D2 suit l'évolution de ⟨β⟩ pour tous les échantillons. En effet ⟨β⟩ va de 0,15 à 0,8, soit un passage des larges distributions de temps de relaxation à des distributions plus fines, lorsque l'intensité initiale de la bande D2 diminue. L'inhomogénéité reliée aux distributions de temps caractéristiques est donc corrélée à l'importance de la proportion d'anneaux à 3 tétraèdres dans le verre densifié. En revanche, bien que les conditions de densification produisent des verres de silice qui contiennent différentes proportions de petits cycles [123], ΔD2 est constant pour tous les échantillons. Cela signifie que l'augmentation de la population des cycles à 3 tétraèdres ΔD2 n'est pas liée à la population initiale de ces cycles. Une augmentation du nombre de ces petits cycles est donc toujours nécessaire pour initier le processus de relaxation, et les populations initiale et nouvelle de petits cycles sont deux populations différentes.
Les anneaux contenant trois tétraèdres représentent la structure la plus compacte que l'on peut trouver dans le réseau de la silice vitreuse dans l'ordre intermédiaire. Une augmentation de leur population serait donc plutôt associée à de la densification, alors qu'on observe une diminution monotone de la densité tout au long de la relaxation. Bien que contre intuitive, la création de ces anneaux n'est pas une conséquence de la relaxation, mais une étape nécessaire, un état transitoire. En d'autres mots, cela peut se comprendre comme un volume d'activation. La création de ces petits cycles a pour effet d'augmenter

les fluctuations de densité, et d'augmenter le contraste dans les vides interstitiels. Une partie de ceux-ci deviennent suffisamment grands pour qu'une relaxation de densité via une ouverture des angles Si-O-Si et une variation des angles dihédraux devienne possible.

Or c'est justement les fluctuations de densité que nous avons sondées par la diffusion aux petits angles (SAXS) et la diffraction (WAXS) de rayons X. Le signal SAXS rend compte des fluctuations de densité à des échelles plus larges, à quelques nanomètres. Le First Sharp Diffraction Peak témoigne de la taille moyenne des cycles, et surtout, via sa largeur, de la cohérence de l'ordre intermédiaire moyen, c'est dire la longueur sur laquelle les cycles forment une structure relativement ordonnée. Une augmentation de la largeur du FSDP indique une diminution de cette longueur de cohérence. Cette perte de cohérence traduit un matériau plus inhomogène.
Les figures 5.8, 5.9 et 5.10 représentent justement l'évolution de la position du maximum du FSDP, de sa largeur, et de l'intensité de diffusion à $q = 0\ nm^{-1}$, pour les trois échantillons Belt pour différents recuits. L'ensemble des mesures est disponible en annexe. Pour chaque recuit, on observe que le FSDP se déplace vers les bas moments de transferts q. On sait que, pour la silice non-densifiée, le FSDP se trouve à $15{,}1\ nm^{-1}$ [102]. Le déplacement vers les plus faibles q est donc logique, puisqu'on a vu par la spectroscopie Raman que le cycle densification/relaxation est réversible, et que la structure finale est identique à celle de la silice non densifiée. En revanche l'évolution est monotone. Cela signifie que la taille moyenne des cycles augmente constamment. Or la création d'anneaux à 3 tétraèdres que nous avons constatée en spectroscopie Raman tend plutôt à faire diminuer la taille moyenne des cycles. Cela signifie que le nombre de petits cycles créés lors de l'état transitoire est négligeable devant la population totale de l'ensemble des cycles.
Si l'évolution de la position du FSDP est similaire pour tous les échantillons, ce n'est pas le cas pour sa largeur. Pour les échantillons Belt 16,5% et Belt 15,5%, on observe la présence d'un maximum dans l'évolution de la largeur du FSDP, en fonction de la température ou du temps. La présence de ce maximum mène a priori à la même conclusion que précédemment : on constate la présence d'un état transitoire, ou activé, qui se caractérise par une augmentation de l'inhomogénéité. On constate que le maximum est moins prononcé dans le cas de l'échantillon Belt 15,5%. Pour l'échantillon Belt 9,2%, on ne voit plus de maximum, seulement une rupture de pente. Pour illustrer ce phénomène, nous avons représenté l'amplitude du maximum $\Sigma(\Delta L_{FSDP})$ de la largeur du FSDP, définie figure 5.8, et la valeur initiale de cette largeur, avant recuit, figure 5.14. Pour ces recuits, nous avons fait particulièrement attention à obtenir le FSDP complet, notamment le minimum, pour extraire une largeur correcte. Pour les données des autres recuits (montrés en annexe) nous n'avions pas, à ce moment là, optimisé la configuration expérimentale, et l'évolution de ΔL_{FSDP} doit être considérée d'un point de vue qualitatif, la valeur absolue n'étant pas forcément significative.
Si on s'intéresse à la valeur initiale de ΔL_{FSDP}, on peut voir que celle-ci diminue avec la température de compression, pour une compression à pression constante égale à 5 GPa. Ceci signifie que la cohérence de l'ordre intermédiaire moyen augmente avec la température de compression. On retrouve bien l'idée qu'un verre densifié à haute température présente une structure plus homogène par rapport à une densification à froid. On retrouve ici le même schéma que via l'aire de la bande D2 au début de la relaxation, pour

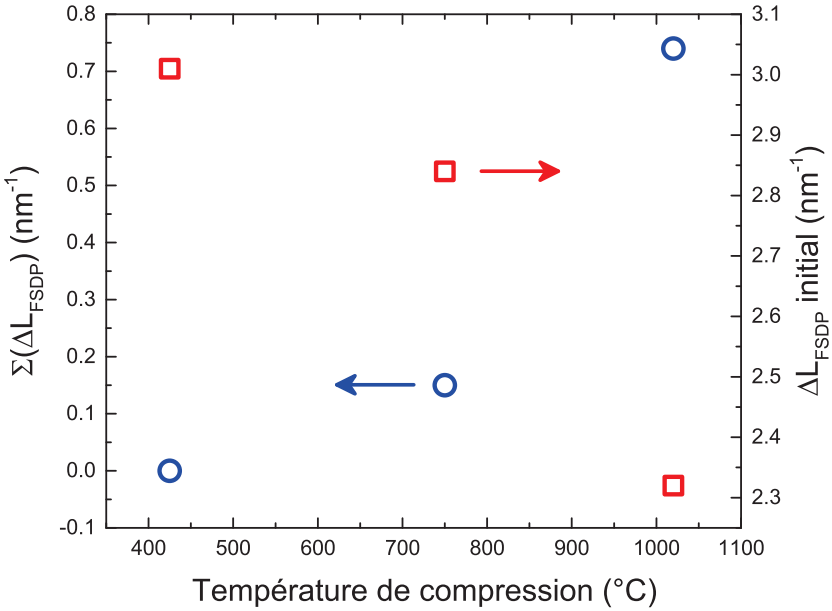


FIGURE 5.14 – Valeur initiale et amplitude du maximum $\Sigma(\Delta L_{FSDP})$ de la largeur du FSDP lors de la relaxation, en fonction de la température de compression des échantillons.

la même signification. En revanche, contrairement à l'aire de la bande D2, l'amplitude du maximum de la largeur du FSDP dépend de la température de compression. Celle-ci diminue avec la température de compression, pour atteindre zéro pour l'échantillon Belt 9,2%, densifié à 425°C. Ceci signifie que, à l'échelle de distance représentative du FSDP, les inhnomogénéités déjà présentes dans le matériau jouent un rôle dans la relaxation. Pour une température de compression seuil, le matériau est, à cette échelle, assez inhomogène pour présenter un volume libre suffisamment important pour que l'ouverture du réseau vitreux soit possible, et que la densité augmente. Dans la figure 5.14, on peut voir que la somme $\Sigma(\Delta L_{FSDP}) + \Delta L_{FSDP}$ est constante pour les trois taux de densification initiaux. Cela signifie que le niveau d'inhomogénéité à atteindre pour que la relaxation ait lieu est le même pour tous les échantillons, même si l'état initial compte.

A des échelles de distance plus grandes, l'homogénéité du verre se caractérise par des fluctuations de densité, que nous avons sondées en SAXS. Pour les mêmes échantillons et pour les mêmes recuits (dans les mêmes figures 5.8, 5.9 et 5.10), nous avons représenté l'évolution de l'intensité de diffusion des rayons X extrapolée à $q = 0\ nm^{-1}$. Quel que soit l'échantillon, on observe un maximum, signe que les fluctuations de densité augmentent puis diminuent avec la température ou le temps. On retrouve donc la trace d'un état activé à plus grande échelle, état activé défini par un accroissement de l'inhomogénéité. Les figures 5.8, 5.9 et 5.10 permettent de comparer directement le comportement du FSDP avec celui de $I(q = 0)$. On observe que les deux maxima, dans la largeur du FSDP et dans

I(q = 0) apparaissent simultanément. Pour le recuit de l'échantillon Belt 9,2%, on a vu qu'il n'y avait plus de maximum dans l'évolution de ΔL_{FSDP}, mais seulement une rupture de pente. Cette rupture de pente se corrèle moins bien au maximum de I(q = 0), mais reste très proche. A cause du développement dans la configuration expérimentale (changement de four, de capot et de fenêtre), on ne peut pas comparer quantitativement les évolutions de I(q = 0) entre les différents recuits, donc entre les différents échantillons. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la dépendance de ce maximum dans I(q = 0) avec la structure initiale du verre.
En revanche on constate que les dynamiques des évolutions du FSDP et de I(q = 0) sont identiques, du moins pour les maxima que l'on observe. On peut essayer de corréler la dynamique de l'aire de la bande D2 issue du spectre Raman avec celle du FSDP. Pour comparer ces données issues d'expériences différentes, avec des recuits à des températures différentes, nous avons utilisé les résultats issus des isothermes suivies en spectroscopie Raman. D'après la loi d'Arrhénius (équation 5.8), on sait que le temps caractéristique des relaxations dépend exponentiellement de la température. En déterminant cette relation $\langle\tau\rangle = f(T)$, on peut exprimer $\langle\tau\rangle$ pour toute une gamme de températures. On peut alors s'affranchir de la température de recuit en exprimant les différents paramètres en fonction du temps réduit $t/\langle\tau\rangle$. Cela implique qu'on ne peut travailler que sur les données acquises lors des isothermes, et pas sur celles acquises lors des montées en température. Au vu de nos expériences, cela signifie que nous ne pourrons comparer les résultats des différentes spectroscopies que pour l'échantillon Belt 16,5%. En effet, c'est le seul pour lesquels les maxima observés par diffraction et diffusion de rayons X apparaissent lors des paliers isothermes. C'est aussi un échantillon pour lequel β est grand, donc $t/\langle\tau\rangle$ est bien déterminé. Nous avons donc représenté en fonction de $t/\langle\tau\rangle$ l'aire de la bande D2, la position et la largeur du FSDP pour tous les recuits significatifs disponibles, pour l'échantillon Belt 16,5%, figure 5.15. Dans ce cas, on constate que les données issues de différents recuits à différentes températures forment une courbe maitresse unique. Pour $q(I_{max})$ et ΔL_{FSDP}, nous avons légèrement décalé verticalement les données pour le recuit à 850°C, pour rendre la lecture plus claire. Ce regroupement des données et cette courbe maitresse apparaissent à la fois pour l'aire de la bande D2, donc des données extraites des spectres Raman, que pour les données qui proviennent de diffraction. Cela signifie que les dynamiques des relaxations isothermes dont sont issues ces données ont la même dépendance vis à vis de la température et du temps. On s'assure donc qu'on étudie bien les mêmes phénomènes aux deux échelles de distances différentes. Enfin on observe que les maxima de l'aire de la bande D2 et de ΔL_{FSDP} apparaissent en même temps, lorsque $t/\langle\tau\rangle \approx 0{,}4$.

Ainsi, pour les trois spectroscopies, Raman, SAXS et WAXS, on observe un unique état activé, caractérisé par une augmentation de l'inhomogénéité à toutes les échelles de distance sondées. On observe donc une transition structurale qui se caractérise par un état transitoire lié à une augmentation des inhomogénéités. On note une quasi invariance d'échelle. En effet cet état transitoire se manifeste sur tout l'ordre intermédiaire, c'est à dire de la liaison Si-O-Si aux fluctuations de densité, ou encore de 5 – 6 Å [16] à quelques nanomètres [30, 31, 188, 189]. Cette invariance d'échelle est nuancée par la dépendance de la transformation vis à vis de la structure initiale du verre à l'échelle de distance caractérisée par le Frist Sharp Diffraction Peak, puisqu'un verre déjà suffisamment hétérogène

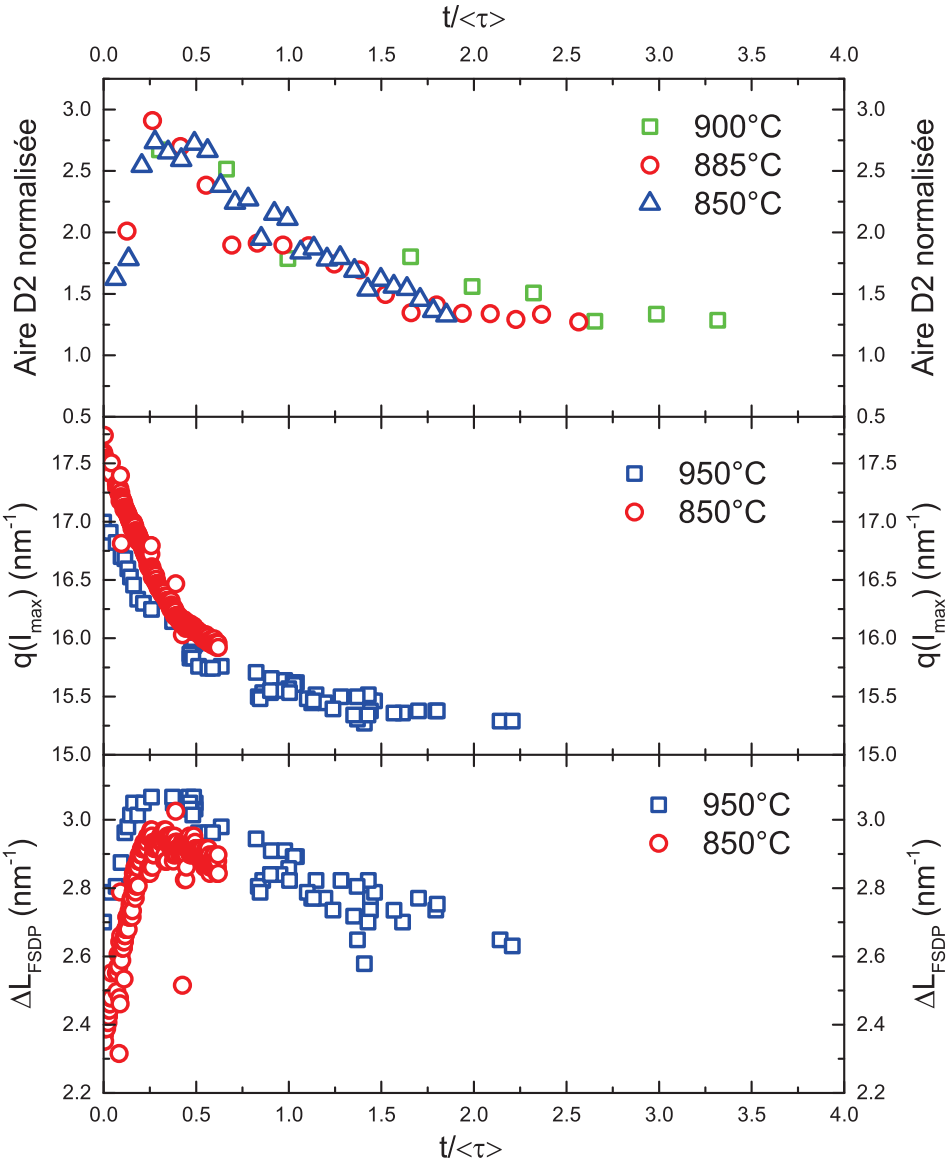


Figure 5.15 – Évolution de l'aire de la bande D2 et de la position du maximum et de largeur à mi-hauteur du FSDP pour un échantillon Belt 16,5% lors de différents recuits. Les données sont exprimé en fonction du temps réduit, c'est à dire $t/\langle\tau\rangle$, $t/\langle\tau\rangle$ correspond au temps de relaxation issu des mesures de spectroscopie Raman. Les températures des recuits sont données dans la légende. Pour rendre la lecture plus facile les données de $q(I_{max})$ et ΔL_{FSDP} ont été légèrement décalé verticalement pour le recuit à 850°C.

ne présente pas d'augmentation supplémentaire d'inhomogénéité.
Les relaxations présentent les signes d'une transition lors de laquelle une barrière énergétique, correspondant à l'état activé, est franchie. D'un point de vue du paysage énergétique, on a une signature claire d'une transition entre méga-bassins, cohérente avec

la prolongation du concept de polyamorphisme, éprouvé pour les liquides [5–7], jusque dans l'état vitreux [8].

5.6 Conclusion

Les cycles densification/relaxation nous ont permis d'étudier les variations de la structure vitreuse selon le temps, la température et l'histoire thermodynamique des échantillons. Nous avons trouvé une corrélation entre la distribution des angles inter-tétraèdres Si-O-Si et la densité. Cette corrélation est intéressante pour estimer la densité d'échantillons, notamment microscopiques, justement parce qu'elle ne dépend pas de l'histoire thermodynamique des échantillons. Les différentes méthodes de densification nous ont permis de différencier l'effet de la température et de la pression utilisées lors de la compression. La différence principale réside dans le comportement de β, qui est relié à l'homogénéité du matériau. On peut donc confirmer que l'utilisation de haute température lors de la compression tend à homogénéiser les échantillons produits. Or plus un verre de silice densifié est homogène, plus la relaxation de ce verre vers la silice pristine à une température donnée est lente.
Tous les paramètres cinétiques de telles relaxations ont été déterminés de façon satisfaisante pour la première fois. Les différences dans ces paramètres nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'une énergie stockée dans la silice densifiée sous forme de contrainte interne. Ces contraintes internes, liées à l'homogénéité du matériau, diminuent avec l'application de hautes températures lors de la compression, et augmentent avec la pression maximale atteinte. Enfin nous avons montré que la relaxation d'une structure de silice densifiée vers une structure non densifiée passe par un état activé. Cet état activé se caractérise par une augmentation des inhomogénéités que sont les fluctuations de densité ainsi qu'une quasi invariance d'échelle. Cette observation est cohérente avec le concept de polyamorphisme.

Chapitre 6

Relaxation à hautes températures de verres densifiés : impact de la dépolymérisation

6.1 Préambule

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats *in-situ* sur les relaxations en température de verres binaires de silice et d'oxydes d'alcalins préalablement densifiés suite à un cycle (P,T). En faisant varier les proportions dans la composition chimique, on peut faire varier le degré de polymérisation du verre, et ainsi discuter de son impact sur les caractéristiques des relaxations que nous avons obtenues au chapitre précédent. Nous compléterons ces résultats avec ceux obtenus sur l'albite, un verre alumino-sodo-silicaté entièrement polymérisé.
En particulier, on veut voir si l'état transitoire observé dans la silice pure est conservé, s'il disparait, ou encore si d'autres changements structuraux apparaissent.

6.2 Densification des échantillons

Comme décrit dans le deuxième chapitre, nous avons synthétisé puis densifié trois verres de compositions différentes : $SiO_{2(95\%)}Na_2O_{(5\%)}$, $SiO_{2(90\%)}Na_2O_{(10\%)}$ avec du sodium, et $SiO_{2(95\%)}Li_2O_{(5\%)}$ avec du lithium, dénommés respectivement NS19, NS9 et LS19. La composition réelle des verres a été vérifiée par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES) et les compositions obtenues sont, dans la marge d'erreur de 1%, identiques aux compositions nominales. Nous pourrons discuter de l'impact du degré de polymérisation sur les relaxations grâce aux verres NS19 et NS9, et de l'impact de la taille du cation alcalin grâce aux verres NS19 et LS19. Comme on l'a vu au premier chapitre, il nous est impossible de synthétiser un verre LS9 sur un volume suffisamment important, ne permettant pas de découper un cylindre adapté pour la presse Belt. Ces trois échantillons ont été densifiés en presse Belt, tous à 5 GPa et 300°C. La pression de compression est donc identique à celle utilisée pour compresser les échantillons de silice du chapitre précédent. En revanche la température est plus basse, afin d'éviter des phénomènes de démixion dans ces verres [51, 52]. De plus leur température de transition vitreuse est a priori plus basse que celle de la silice, et on doit pouvoir obtenir une densification importante lors de compressions à des températures plus faibles.
Après compression, on obtient des taux de densification de 15,2% pour le verre NS19, et 15.6% pour le verre NS9. A partir des coefficients de Poisson issus de [51, 190] et la

calibration entre ces coefficients et le taux de densification maximal établie par Rouxel *et al.* [11], on peut estimer ce taux maximal à 16,7% et 14,5% pour les verres NS19 et NS9. Ces valeurs sont similaires aux taux de densification obtenus sur nos échantillons densifiés. Le couple pression température choisi permet donc d'obtenir une densification maximale.
Lors de la décompresion, nous avons utilisé la rampe la plus douce possible pour passer de la pression de compression à la pression atmosphérique. Malgré cela, l'échantillon présente des fractures, et on récupère des disques. La compression en presse Belt n'est pas parfaitement hydrostatique. De fait, les échantillons peuvent présenter localement des taux de densification et des structures légèrement différents, notamment lorsque la température de compression n'est pas très élevée [48]. Pour évaluer cette homogénéité, nous avons réalisé une série de spectres Raman sur un disque obtenu après compression en presse Belt. En suivant le rayon du disque (d'environ 2 mm), nous avons enregistré des spectres Raman par pas de 100 µm entre le bord et le centre du disque. Les spectres correspondant sont visibles dans la figure 6.1(a) pour un échantillon de verre LS19 densifié. Sur ces spectres, on retrouve les bandes caractéristiques de la silice : la bande princi-

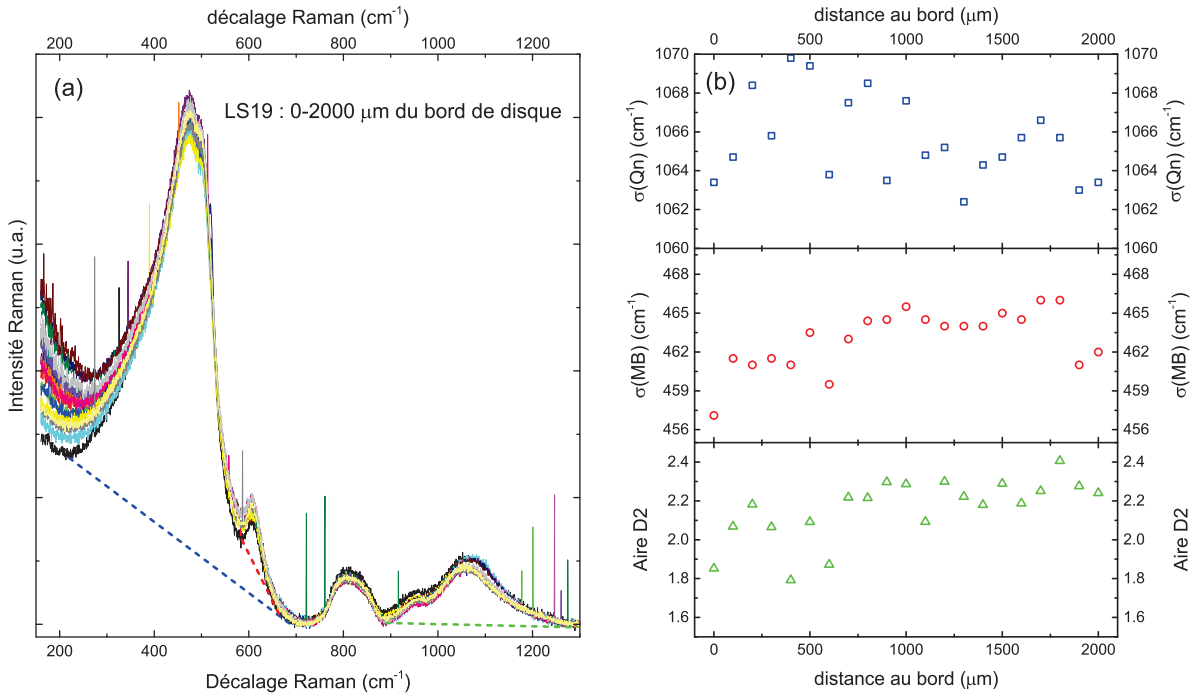


FIGURE 6.1 – Spectre Raman enregistré le long du rayon d'un disque issu de la compression en presse Belt sur un verre LS19 (a). Les lignes en pointillées illustrent les lignes de bases considérées pour extraire les différents paramètres que sont les centres de masse de la bande principale σ(MB) et des bandes Qn , σ(MB) ainsi que l'aire de la bande D2. Et évolution de ces différents paramètres en fonction de la distance au bord du disque (b).

pale centrée sur 480 cm^{-1}, la bande D2 située vers 600 cm^{-1} et la bande à 800 cm^{-1}.

Dans ce chapitre, j'utiliserai l'acronyme anglais MB, pour Main Band, pour parler de la bande principale, BP étant en général réservé au pic boson (Boson Peak). Entre 900 cm^{-1} et 1300 cm^{-1}, on retrouve les modes de vibrations dits "Qn". Il s'agit des modes d'étirements au sein du tétraèdre lorsque celui-ci contient n oxygènes non pontants. Entre tous ces spectres, on observe une dispersion faible au niveau des hautes fréquences, notamment sur l'intensité des spectres, visible sur les maxima et les minima de la bande D2 ou des bandes Qn. En revanche, à basse fréquence, avant la bande principale, on observe une dispersion très importante. Ce type variation est due à la surface de l'échantillon, dont la rugosité peut faire varier l'intensité de la diffusion quasi-statique du laser, et on obtient une raie Rayleigh qui "déborde sur le spectre". On peut quantifier la dispersion des spectres. Nous avons extrait des spectres les centres de masse de la bande principale $\sigma(MB)$ et des bandes Qn $\sigma(Qn)$, ainsi que l'aire de la bande D2. Nous avons défini $\sigma(MB)$ de la même manière qu'au chapitre précédent, suivant [49]. Pour extraire l'aire de la bande D2, nous avons d'abord isolé le minimum entre la bande principale et la bande D2. A partir de ce point, nous avons balayé le spectre du coté des hautes fréquences. A chaque point, on considère la droite entre le point d'origine et le point sondé. Nous avons retenu comme ligne de base la droite la plus pentue, avec une pente négative, qui ne passe pas au-dessus des points expérimentaux (au bruit près). Cela donne la ligne pointillée rouge sur la figure 6.1. Nous avons ensuite obtenu l'aire de l'ensemble bande principale et bande D2 en procédant de la même manière à partir du minimum situé à basse fréquence avant la bande principale, pour obtenir la ligne de base en pointillés bleus. Les résultats que nous donnerons correspondent à l'aire comprise entre le spectre et la ligne de base pour la bande D2, divisée par cette même aire sous l'ensemble bande principale et bande D2. Pour extraire $\sigma(Qn)$, nous avons considéré le minimum à haute fréquence, vers 1300 cm^{-1}. En balayant le spectre dans le sens des basses fréquences, on obtient selon la même méthode la ligne de base illustrée en pointillés verts. Sur cette aire, $\sigma(Qn)$ correspond à la position en fréquence où l'aire totale est divisée par deux.
Avec ces différents paramètres, on peut regarder en détail la dispersion de la structure vitreuse dans l'échantillon. On n'observe pas de tendance sur l'évolution sur tout le rayon de l'échantillon de $\sigma(Qn)$ et l'aire de la bande D2. Sur $\sigma(MB)$, on constate une légère augmentation au fur et à mesure qu'on s'approche du centre de l'échantillon. Il est donc possible que les résultats extraits lors des relaxations présentent une dispersion, et il faudra s'assurer que l'amplitude de la variation des différents paramètres soit significativement supérieure à cette variation.

6.3 Résultats

Pour l'étude des relaxations en température, nous avons pu enregistrer les spectres Raman et Brillouin de manière simultanée, grâce au montage expérimental décrit au chapitre 2, afin de comparer directement les résultats issus des deux spectroscopies. Comme la spectroscopie Brillouin sonde le verre en tant que milieu continu, l'information qui en découle provient de toutes les modifications de la structure vitreuse. Nous avons donc d'abord étudié la relaxation en température de nos verres pré-densifiés par spectroscopie Brillouin, pour caractériser les relaxations de manière globale, avant d'utiliser les

résultats issus de la spectroscopie Raman pour expliciter de manière plus sélective les changements structuraux. Nous avons présenté les résultats selon cette démarche, afin qu'ils reflètent au mieux l'interprétation que nous avons pu en faire. Enfin nous nous sommes aussi attachés à suivre de manière *in-situ* l'évolution du First Sharp Diffraction Peak (FSDP) et de l'intensité de diffusion à q=0, en SAXS, lors des relaxations en température.

6.3.1 Suivi des relaxations par spectroscopie vibrationnelle, températures de recuits et protocole expérimental

Nous avons effectué différents recuits suivis par spectroscopies Raman et/ou Brillouin, résumés dans le tableau 6.1. Dans le tableau 6.1, les températures mentionnées en degrés

Echantillon	Températures de recuits	Rampe de chauffe (°C/min)	temps isotherme	Brillouin	Raman
NS19	150°C	4	9h27	oui	oui
	250°C	5	7h55	oui	oui
	300°C	4	3h18	oui	oui
	300°C	50	5h02	oui	oui
	400°C	5	1h53	oui	oui
	750°C	2	1h	oui	oui
NS9	150°C	4	9h54	oui	oui
	250°C	5	9h48	oui	oui
	300°C	4	5h58	oui	oui
	400°C	5	2h56	oui	oui
	750°C	2	1h	oui	oui
LS19	150°C	4	9h54	non	oui
	250°C	20	9h54	oui	oui
	300°C	10	18h47	oui	oui
	400°C	4	3h57	oui	oui
	550°C	20	5h58	oui	oui
	750°C	2	1h	oui	oui

TABLE 6.1 – Paramètres de densification des échantillons binaires, densité initiale, température de recuit et suivi Raman et Brillouin. Dynamique correspond à une rampe de chauffe de la température ambiante à 750°C, sans isotherme.

correspondent à des expériences similaires à celles réalisées sur la silice. A partir de la température ambiante nous avons augmenté la température au niveau de l'échantillon jusqu'à un point de commande, celui mentionné dans le tableau, puis nous avons suivi le recuit isotherme par les deux spectroscopies. La durée du palier en température dépend de l'expérience, mais décroit pour des températures de recuits de plus en plus hautes de manière générale. Les températures de recuits ont été choisies de façon à éviter tout problème de démixion dans ces verres. En effet, la silice et les oxydes d'alcalins ne sont pas miscibles dans la phase liquide dans les proportions étudiées [50, 191], et il a été montré

que ces verres démixent pour former deux espèces vitreuses, de compositions chimiques différentes à haute température [51,52]. A 400°C, nous devrions éviter ces problèmes. En effet, il a été montré que les températures de démixion sont de 464 ± 5 °C et 485 ± 2 °C pour les verres au lithium et au sodium [53,54].
En parallèle, nous avons étudié la dépendance en température des informations que nous pourrions extraire de ces spectroscopies. Pour cela, nous avons également acquis des spectres Raman et Brillouin lors de la montée en température. Enfin pour caractériser la relaxation sur toute la gamme de température, nous avons effectué des recuits d'une heure pour chaque échantillon à 750°C, en suivant à nouveau la montée en température. Ceci permet notamment d'étudier le début de la cristallisation.
Le montage expérimental qui nous permet d'utiliser simultanément les spectroscopies Raman et Brillouin est équipé d'un laser bleu, qui émet à une longueur d'onde de 488 nm.

6.3.2 Suivi des relaxations par spectroscopie Brillouin

Nous avons représenté dans la figure 6.2 l'évolution de la position en fréquence du pic Brillouin en fonction du temps pour différentes températures de recuits pour un échantillon, l'échantillon NS9. Dans la partie (a), nous avons représenté en fonction du temps la totalité de l'expérience, c'est à dire la rampe de chauffe ainsi que le recuit isotherme à la température de consigne. Pour démarquer les deux régimes nous avons, pour chaque isotherme, indiqué par une flèche le point qui correspond au premier spectre Brillouin acquis lorsque le palier de consigne en température est atteint (t=0). Dans la partie (b) de cette même figure, nous avons représenté l'évolution de la position du pic Brillouin lors des recuits isothermes, en fonction du temps. Dans la partie (a), on constate d'abord que

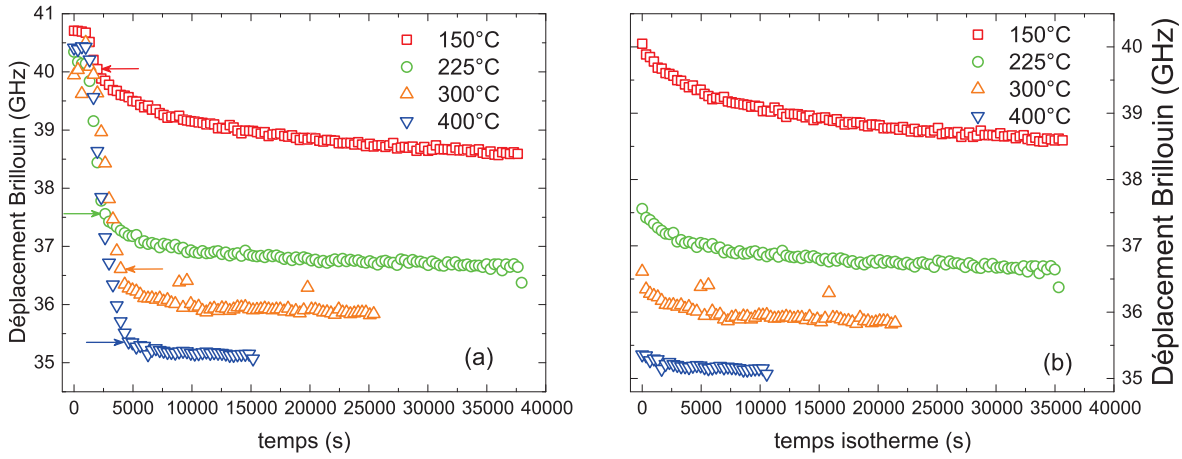


Figure 6.2 – Évolution du déplacement Brillouin en fonction du temps pour un verre NS9 densifié à 5GPa et 300°C et recuit aux températures indiquées dans la légende, avec la rampe de chauffe (a) ou lors du recuit isotherme (b). Dans (a), les flèches indiquent le début de l'isotherme. Dans (b), on prend $t = 0$ au premier spectre acquis lors du palier isotherme.

les points de départs de toutes les expériences ne sont pas confondus. En effet ils sont plutôt distribués entre 40 et 41 GHz. Ceci illustre le fait que les échantillons issus de compression en presse Belt ne présentent pas une densification parfaitement homogène. On observe aussi que la fréquence du pic Brillouin entre l'échantillon densifié et après un recuit à 400°C évolue de façon significative, de plus de 5 GHz. Il s'agit de l'écart le plus important au niveau du décalage Brillouin des trois verres densifiés. En effet, lors des relaxations, l'évolution constatée sur les verres NS19 et LS19 est respectivement de 4,5 GHz et 2 GHz entre la température ambiante et la fin des recuits à 400°C. Ensuite on constate que le décalage Brillouin évolue beaucoup avec la température lors de la chauffe, et de façon nettement moins marquée lors des paliers isothermes. C'est particulièrement vrai à haute température. En effet, dans la partie (b) de la figure 6.2, on voit que le pic Brillouin n'évolue presque pas lors du recuit isotherme à 400°C.

De la même manière que pour la silice, nous avons défini un taux de transformation, mais cette fois-ci nous nous sommes basés sur le décalage Brillouin. Comme la spectroscopie Brillouin sonde le matériau sur des très grandes échelles de distance, avec une approche de type milieu continu, on peut considérer, en première approximation, que la structure qu'elle sonde est l'agrégation complexe de toutes les échelles de structures microscopiques. Dans ce cas, une modification de structure, quelle qu'elle soit, va probablement se répercuter sur le pic Brillouin. Nous avons donc voulu utiliser un marqueur qui contienne le plus d'informations possibles en espérant que les différents régimes temporels ressortiraient. Si on note ν le décalage Brillouin, nous avons défini le taux de transformation y comme :

$$y = \frac{\nu(298\ \mathrm{K}, t=0) - \nu(\mathrm{T}, t)}{\nu(298\ \mathrm{K}, t=0) - \nu(\mathrm{T}, pristine)} \tag{6.1}$$

$\nu(298\mathrm{K}, t=0)$ correspond au décalage Brillouin de l'échantillon densifié, avant recuit et à température ambiante, que nous considérons comme l'état initial. Nous avons donc fait l'approximation $\nu(298\mathrm{K}, t=0) = \nu(\mathrm{T}, t=0)$, et nous la justifierons.
$\nu(\mathrm{T}, pristine)$ représente le décalage Brillouin de l'échantillon non-densifié à la température T. Pour les verres binaires, on observe une démixion lorsque la température augmente trop. Par analogie avec la silice, nous considérons que l'on retrouve le verre pristine à la fin de la relaxation, après un temps infini. Bien sûr, on ne peut pas obtenir cet état final pour des temps d'expériences raisonnables, donc nous considérons le verre pristine comme la structure totalement relaxée. Nous avons mesuré la fréquence Brillouin de ce dernier pour les trois compositions jusqu'à 400°C. Dans le verre pristine, on observe que le pic Brillouin se décale vers les hautes fréquences lorsque la température augmente, à l'inverse de ce que l'on observe lors des relaxations. Les variations sont significatives : 1,3 ; 0,7 et 0,8 GHz à 488 nm pour les verres LS19, NS19 et NS9. Il est donc nécessaire de considérer l'état final à la température où les données ont été acquises.
$\nu(\mathrm{T}, t)$ correspond au décalage Brillouin mesuré lors de l'expérience. On peut alors tracer l'évolution du taux de transformation pour toutes les expériences, notamment lors des isothermes. La figure 6.3 montre justement cette évolution pour les verres NS9 et NS19 densifiés.
Pour les deux échantillons, on observe un comportement similaire lors des relaxations

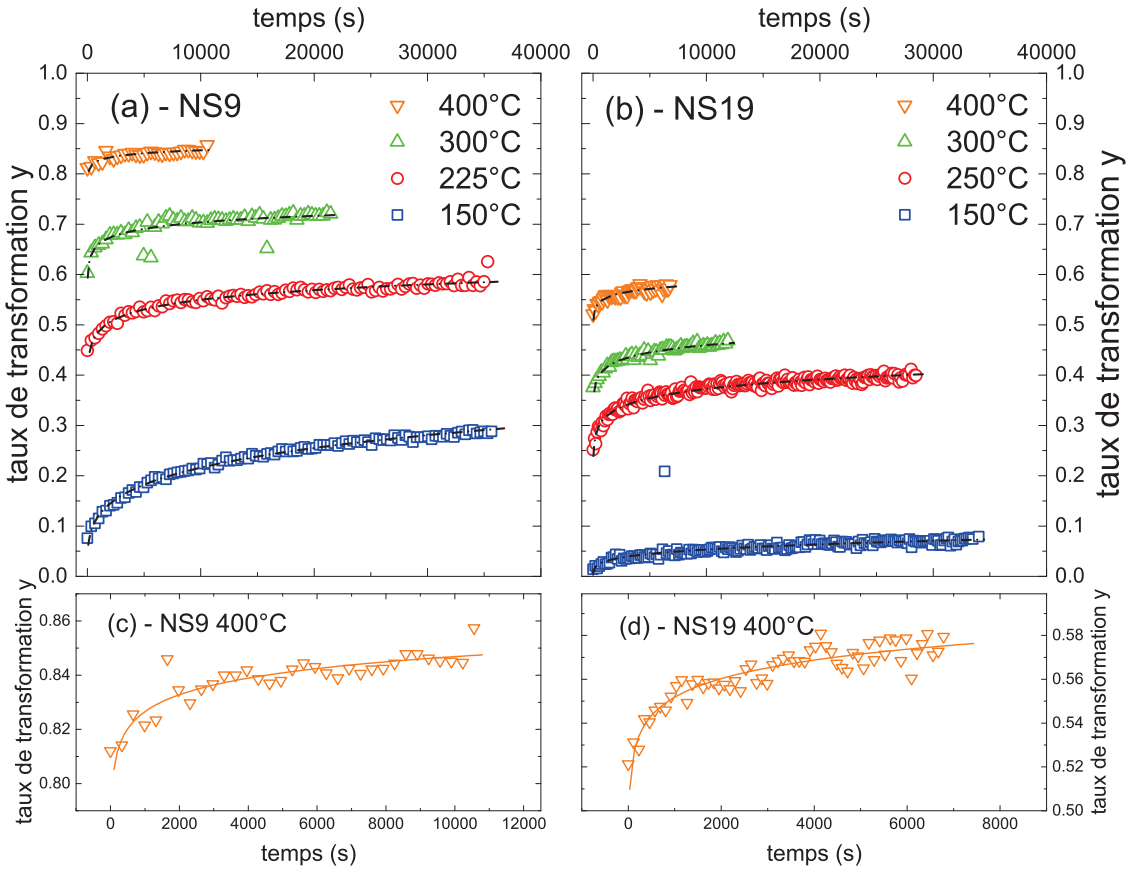


FIGURE 6.3 – Évolution du taux de transformation y en fonction du temps lors des paliers isothermes pour des verres NS9 (a) et NS19 (b) densifiés à 5GPa et 300°C, et zoom sur les recuits à 400°C : (c) et (d). Les températures de recuit sont indiquées dans la légende. Les lignes en pointillées ((a) et (b)) ou continues ((c) et (d)) correspondent aux ajustements des données par des exponentielles étirées.

isothermes. Le taux de transformation augmente de façon monotone, d'abord rapidement puis plus lentement. Au-delà de cette tendance générale, il existe des différences intéressantes entre les deux échantillons. Pour l'échantillon NS9, on observe que le taux de transformation évolue de façon significative à basse température, le recuit à 150°C montrant l'évolution la plus importante. A haute température, on a déjà vu que la fréquence du pic Brillouin évolue peu, ce qui se répercute ici sur le taux de transformation. Pour l'échantillon NS19, le schéma est différent. A 150°C, l'évolution du taux de transformation est notable, mais est moins importante que lors des recuits à plus hautes températures. Quantitativement, l'évolution de y lors des recuit à 400°C semble limitée. Dans les parties (c) et (d) de la figure 6.3, nous avons justement représenté l'évolution de y lors des recuits à 400°C. On observe que l'évolution de y, qui paraissait très faible lorsque l'on visualise tous les recuits, est néanmoins significative. Dans les fenêtres (a) et (b), on constate que l'évolution du taux de transformation en fonction de la température

est plus rapide pour le verre NS9 comparé au verre NS19. En effet des températures de recuits quasi identiques permettent de balayer l'intégralité de la transformation pour le verre NS9, tandis qu'on atteint seulement 60% sur les échantillons NS19. En revanche lors des paliers isothermes, la variation entre y à un temps t et y à t=0 est similaire pour les deux échantillons.

Étant donné l'évolution très importante de la fréquence du pic Brillouin avec la température, nous avons testé l'influence de la vitesse de chauffe sur les résultats. Pour cela nous avons réalisé deux recuits à la même température avec deux vitesses de chauffe différentes, sur deux échantillons NS19 (figure 6.4). Par rapport à toutes les expériences réalisées lors de cette thèse, les deux vitesses de chauffe utilisées, 4°C/min et 50°C/min, correspondent à deux extrêmes. Une vitesse de 50°C/min peut être considérée comme rapide, tandis qu'une vitesse de 4°C/min peut être considérée comme lente. On définit la rapidité d'une rampe de chauffe par rapport à la durée d'un spectre. Comme nous avons enregistré des spectres avec des temps d'acquisition de deux à cinq minutes, il peut y avoir une variation de y significative pendant la durée d'acquisition, notamment lors du début de la montée en température et lors du début de l'isotherme sur la partie (a) de la figure 6.4. On observe bien que l'évolution de y en fonction du temps lors du chauf-

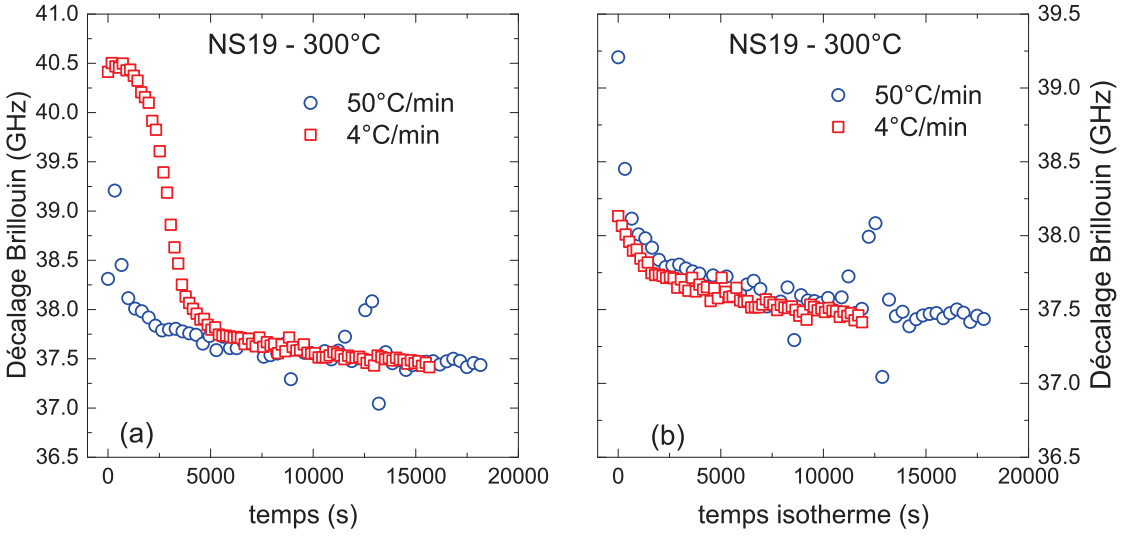


FIGURE 6.4 – Évolution du déplacement Brillouin en fonction du temps pour un verre NS19 densifié à 5GPa et 300°C et recuit à 300°C avec des vitesses de chauffe de 50°C/min et 4°C/min avec la rampe de chauffe (a) ou lors du recuit isotherme (b). Dans (b), on prend $t = 0$ au premier spectre acquis lors du palier isotherme.

fage dépend de la vitesse de chauffe. En revanche, lorsque l'on considère uniquement la partie isotherme du recuit, sur la partie (b) de la figure 6.4, l'évolution de la position du pic Brillouin est identique pour les recuits avec les deux vitesses de chauffe. On s'aperçoit donc que l'évolution du temps de transformation lors des isothermes est réellement indé-

pendante de la vitesse de chauffe. Pour les données qui sont présentées dans ce chapitre, nous avons utilisé des vitesses de chauffe allant de 2°C à 20°C par minute.

6.3.3 Suivi des relaxations par spectroscopie Raman

Nous allons maintenant présenter les résultats issus de la spectroscopie Raman. Contrairement au chapitre précédent, nous avons acquis des données à la fois lors des montées en température et lors des recuits à température constante. Or on a vu que le spectre Raman est sensible à la température via le peuplement des niveaux d'énergie des phonons. Pour obtenir des spectres Raman qui reflètent réellement la structure, il est nécessaire de les normaliser [192] :

$$I_{corr}(\omega) = (I_{obs}(\omega) - y_0)\frac{\omega}{(\omega_0 - \omega)^4}\left(1 - e^{-\frac{hc\omega}{k_b T}}\right) \tag{6.2}$$

I_{corr} et I_{obs} correspondent aux intensités corrigée et observée. ω_0 et ω représentent la fréquence du laser et le décalage Raman du mode considéré, tous deux exprimés en cm^{-1}. Et h, c, k_b et T correspondent respectivement à la constante de Planck, à la célérité de la lumière dans le vide, à la constante de Boltzmann et à la température. De cette manière, on s'affranchit de l'effet de la température, mais aussi de la dépendance de la diffusion Raman à la longueur d'onde incidente. y_0 est une constante qui apparait avec la multiplication par le facteur ω. Cette multiplication tend à corriger toute intensité non nulle. En particulier, si le minimum du spectre n'est pas à 0 mais présente un offset, cet offset sera inclus dans la normalisation. La normalisation va alors donner un résultat erroné, c'est à dire un spectre Raman qui ne reflète pas réellement les modes de vibration de la structure vitreuse. y_0 est fixé de manière itérative lors de la normalisation, pour que les minima à 900 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} correspondent à une intensité nulle. Dans la partie (a) de la figure 6.5, nous montrons deux spectres issus de la relaxation à 400°C d'un verre NS19 densifié. Ces deux spectres correspondent au dernier spectre obtenu lors du recuit isotherme. L'un est le spectre brut, l'autre le spectre normalisé. On constate que la normalisation fait disparaitre la signature à basse fréquence : le pic boson. Pour le retrouver dans les spectres, il faut prendre en compte le fait que le facteur de couplage est différent pour les vibrations qui le composent que pour le reste du spectre. Comme nous ne nous sommes pas intéressés au pic boson lors de cette thèse, nous n'appliquerons pas de traitement supplémentaire aux spectres pour observer ce pic boson. La bande principale est également modifiée, mais reste qualitativement similaire avant et après normalisation. Enfin le signal et le bruit augmentent dans le spectre normalisé par rapport au spectre brut quand le nombre d'onde augmente. Dans le reste de cette étude, toutes les données issues des spectres Raman proviennent de spectres normalisés.

Nous allons maintenant discuter de l'allure générale des spectres lors de la relaxation. Pour cela, on a représenté dans la figure 6.5(b) les spectres Raman normalisés obtenus au début et à la fin des isothermes pour un verre NS19, ainsi le spectre du verre densifié, enregistré à température ambiante. On constate plusieurs choses. D'abord une contribution à hautes fréquences, au-delà de 1200 cm^{-1}. Cette contribution n'apparait pas dans l'échantillon NS19 densifié initial, ni dans le spectre final. L'étude de l'ensemble des relaxations montre que cette contribution apparait dans tous les recuits, sur tous les échan-

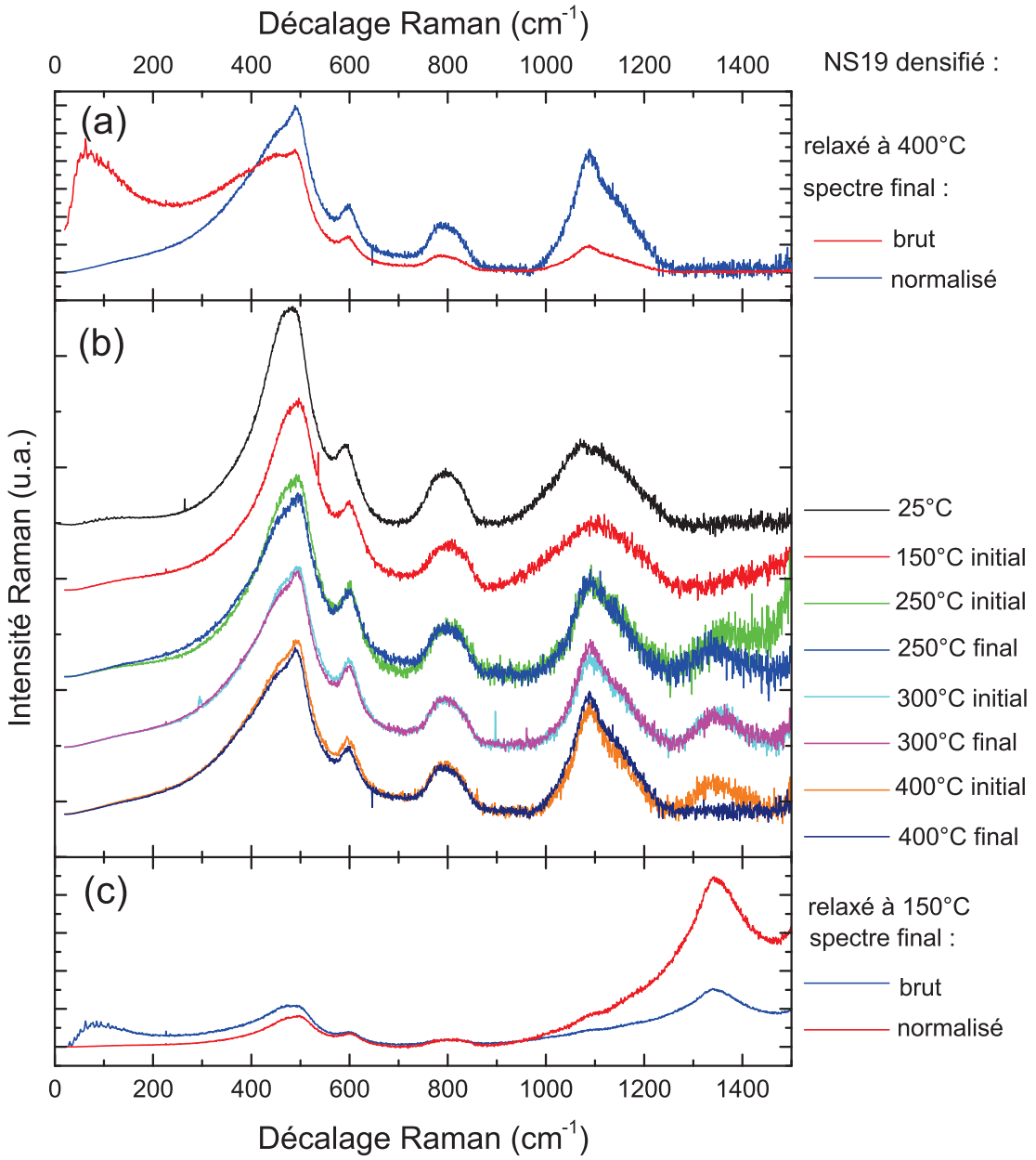


FIGURE 6.5 – (a) - Spectre Raman brut et normalisé obtenu à la fin d'un recuit isotherme à 400°C d'un échantillon de verre NS19 densifié. (b) - Spectres Raman normalisés en début et en fin de recuits isothermes pour des échantillons NS19. La température du recuit est indiquée à droite, initial signifie qu'il s'agit du premier spectre acquis lors de l'isotherme, et final signifie qu'il s'agit du dernier. Le spectre du verre NS19 densifié a été ajouté. L'aire hachurée sous le spectre 250°C final correspond à l'air pris en compte pour calculer le paramètre $\sigma(Qn)$ (c) - Spectre Raman brut et normalisé obtenu à la fin d'un recuit isotherme à 150°C d'un échantillon de verre NS19 densifié.

tillons, entre de 150°C et 250°C, avant de diminuer nettement avec la température.
Pour tous ces spectres, nous avons utilisé une longueur d'onde excitatrice de 488 nm. Pour identifier le type de pollution que nous observons, nous avons d'abord réalisé deux recuits du même type avec deux longueurs d'onde excitatrices différentes : dans le vert à 532 nm, et dans le bleu à 473 nm. La comparaison des spectres issus des expériences avec les deux longueurs d'onde proches montre que le signal dû à la pollution observée se décale, et que cela correspond à un signal de luminescence, mais d'origine inconnue. Nous n'avons pas pu faire disparaitre cette contribution, même en nettoyant les creusets et les échantillons à l'acétone dans une cuve à ultrasons. La contribution au spectre Raman de cette pollution s'avère contraignante pour extraire des données structurales précises. Dans la figure 6.5(b), nous avons volontairement omis le spectre obtenu à la fin du recuit à 150°C. Sur le spectre brut, visible figure 6.5(c) cette pollution représente la partie la plus intense du spectre. Ceci pose un problème au niveau de la ligne de base à considérer lors de la normalisation, surtout quand on veut la définir de manière systématique. Sur la même figure, nous avons représenté le spectre normalisé. On voit que l'effet est encore amplifié. Pour caractériser proprement les relaxations, nous n'avons pas utilisé les spectres Raman qui présentent une pollution trop importante. C'est pourquoi, dans les figures qui vont suivre, il peut y avoir des discontinuités dans les données issues d'un même recuit.

Au-delà de cette pollution, au niveau du signal Raman qui correspond bien à la structure vitreuse, on observe une variation importante au niveau des vibrations associées aux espèces dépolymérisées Qn, situées entre 900 cm^{-1} et 1300 cm^{-1}. En effet l'ensemble formé par ces bandes convoluées s'affine lorsque la température augmente. Ceci peut être un signe d'une distribution des espèces Qn qui s'affine [90].
Au niveau de la bande principale, on observe de manière générale un décalage vers les basses fréquences avec la température, et lors des recuits. Cependant, entre le spectre obtenu à température ambiante et celui obtenu à 150°C, on constate que la bande principale se décale vers les hautes fréquences.

Dans la figure 6.5, on constate qu'il y a peu de changements entre les spectres pris au début et à la fin des recuits isothermes au niveau des modes associés aux unités Qn, de la bande D2 ou de la bande à 800 cm^{-1}. Ces observations se confirment quand on essaye de suivre quantitativement l'évolution des centres de masse de la bande principale (σ(MB)), des bandes Qn (σ(Qn)), et de l'aire de la bande D2, représentés dans la figure 6.6 pour un échantillon NS19 recuit à 250°C. On observe toujours une évolution de la bande principale lors des isothermes, mais les évolutions au niveau des bandes Qn et de la bande D2 sont nulles, ou du moins n'émergent pas du bruit de mesure.
On ne retrouve donc qu'en partie ce que nous avons observé en spectroscopie Brillouin, où le taux de transformation évolue plus nettement avec la température, mais où des variations significatives subsistent lors des isothermes. Dans ce cas, soit les deux spectroscopies montrent des dynamiques différentes, soit il s'agit d'un artefact de mesure. Pour faire un lien plus direct et quantitatif entre les deux spectroscopies, nous avons voulu vérifier la pertinence du taux de transformation, basé sur des mesures Brillouin, sur les spectres Raman. Pour deux taux de transformation similaires, issus de la montée en température et d'une isotherme, on peut comparer les spectres Raman, figure 6.6(a).

Le nombre de comparaisons possibles est assez limité, mais chacune a montré le même

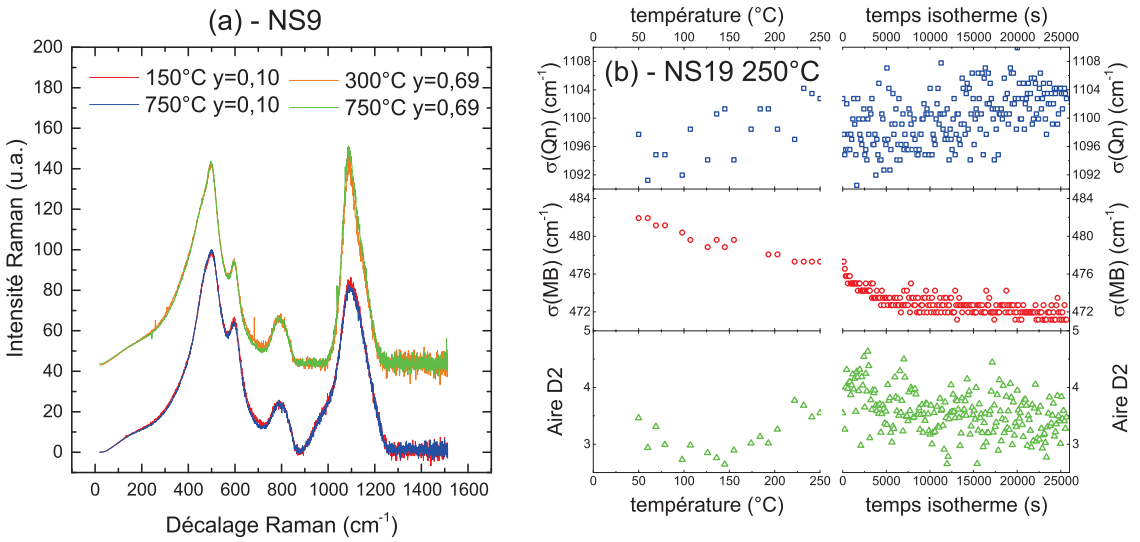


FIGURE 6.6 – Spectres Raman de différents recuits correspondants à des taux de transformation similaires. La température du recuit et le taux de transformation sont indiqués dans la légende, dynamique signifie que le spectres est issu de la montée en température jusqu'à 750°C. Les spectres ont été normalisé pour supprimer l'effet de la température.

résultat : des taux de transformation identiques correspondent à des spectres Raman similaires. Le taux de transformation tel qu'on l'a défini permet donc de caractériser proprement la relaxation. L'absence apparente d'évolution de certaines signatures Raman provient vraisemblablement de la difficulté d'extraire le signal. En comparaison, le signal Brillouin, qui ne présente qu'un pic fin, est bien plus facile à traiter.
Nous avons donc décidé d'étudier les changements structuraux non plus en fonction du temps lors de paliers isothermes, mais en fonction de la température. Pour les centres de masse, nous avons procédé comme dans le chapitre sur la silice. Le paramètre sigma est défini pour la bande principale, mais aussi au niveau des Qn. Dans ce cas, on considère une ligne de base entre les deux minima à 900 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} avant d'intégrer. L'aire délimitée par le spectre et la ligne de base est indiquée dans la figure 6.5. On détermine l'aire de la bande D2 de la même manière qu'au chapitre précédent.

A partir des spectres Raman valides, nous avons extrait les paramètres structuraux que sont les centres de masse de la bande principale et des modes de vibrations des espèces Qn, et l'aire de la bande D2. Nous les avons représentés en fonction de la température dans les figures 6.7, 6.8 et 6.9. La figure 6.7contient l'évolution du centre de masse de la bande principale σ(MB) pour tous les recuits exploitables, pour les trois verres de départ. Pour les verres NS9 et NS19, on observe la présence d'un pic vers 150°C. Il ne s'agit pas d'un artefact dû à cette pollution qu'on observe. En revanche, nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer son origine. Il est possible qu'une ligne de base non-constante soit

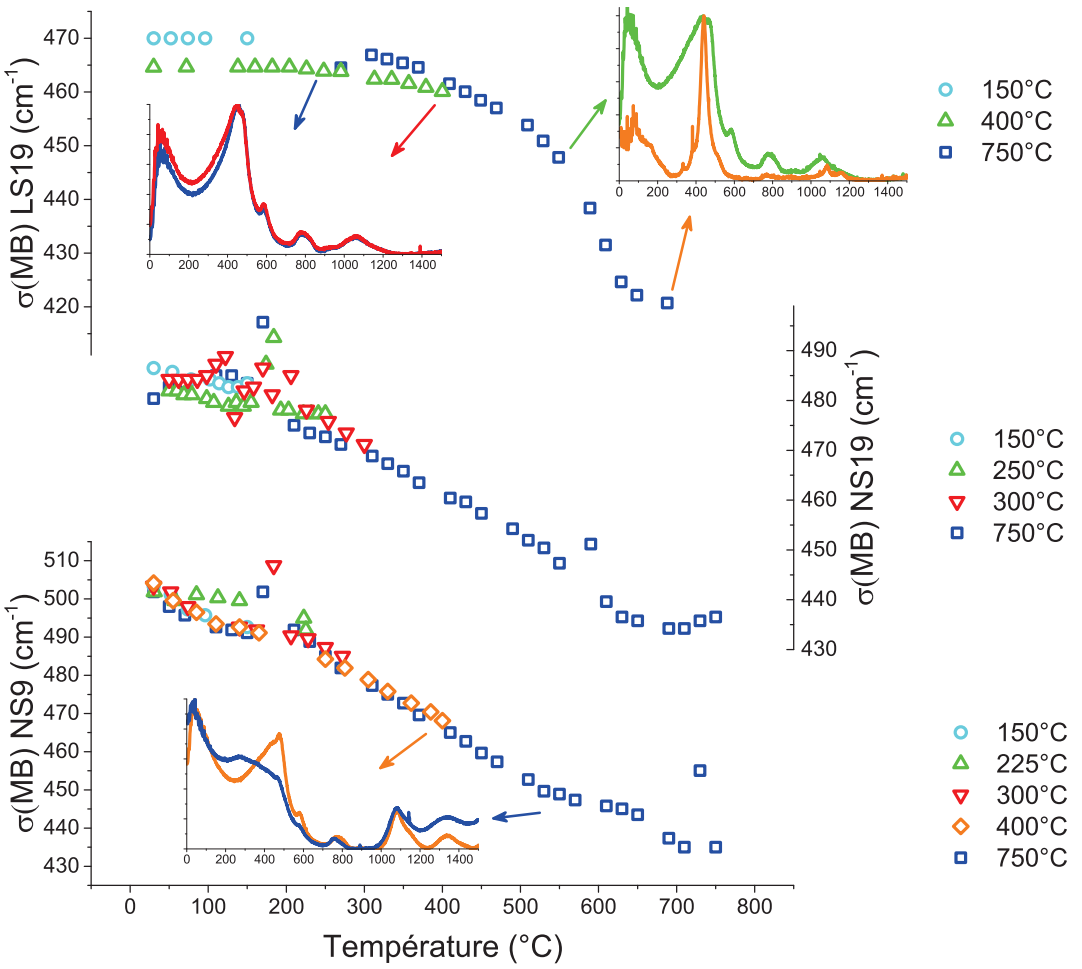


FIGURE 6.7 – Centre de masse σ (MB) de de la bande principale en fonction de la température pour les verres LS19, NS19 et NS9 densifiés à 5 GPa et 300°C. Les inserts représentent les spectres Raman bruts correspondant aux points indiqués par les flèches. Les données sont issues des rampes de chauffe lors des recuits aux températures indiquées dans la légende.

à considérer pour améliorer légèrement la normalisation des spectres. En-dehors de ça, pour les deux échantillons, σ (MB) diminue de façon linéaire avec la température jusqu'à 500°C-550°C. Ce comportement linéaire se poursuit sur l'échantillon NS9 jusqu'à 750°C tandis qu'on observe un plateau à haute température pour l'échantillon NS19. Bien que cela suggère une évolution constante au niveau des angles Si-O-Si sur une large gamme de températures, l'observation des spectres Raman montre que la structure vitreuse subit des changements très importants. Pour l'échantillon NS9, nous avons également représenté sur la figure 6.7 deux spectres Raman, un enregistré à 400°C, l'autre à 550°C. La comparaison de ces deux spectres montre une bande principale qui s'effondre, et l'apparition d'un pic entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} est observée. La bande principale continue de diminuer en intensité pour des températures encore plus hautes, et le pic autour de

250 cm^{-1} est de plus en plus visible. Les spectres obtenus après que l'échantillon ait été chauffé à 750°C montrent qu'il s'agit du pic principal du spectre Raman de la cristobalite, une forme cristalline de silice (les échantillons NS19 et LS19 cristallisent respectivement en cristobalite et en quartz). En revanche l'étude des spectres Raman du verre NS19 (visible figure 6.8) lors de la relaxation ne montre pas de signe de cristallisation. Néanmoins il est possible qu'il y ait de la démixion au sein du verre, avant la cristallisation, et c'est un type de changement structural qui n'est pas évident à identifier en spectroscopie Raman.
L'échantillon LS19 présente un comportement différent. D'abord σ(MB) est insensible aux changements de température, jusqu'à environ 300°C. Après quoi σ(MB) diminue avec la température, de plus en plus rapidement lorsque la température augmente. On atteint enfin un plateau similaire à l'échantillon NS19 aux plus hautes températures, c'est à dire au-delà de 700°C. Pour l'échantillon LS19, nous avons également ajouté les spectres Raman bruts obtenus à 250°C, 400°C, 550°C et 750°C. On peut voir sur ces spectres que la bande principale a tendance à s'élargir du côté des basses fréquences avec la température, ce qui est cohérent avec la diminution de σ(MB). Sur trois spectres sur quatre, on n'observe pas de modification importante ou soudaine. Sur le spectre obtenu à 750°C en revanche, on observe des modifications drastiques, en particulier au niveau de la bande principale. Celle-ci est considérablement plus fine, cohérente avec la structure du quartz.
En résumé, on observe une diminution de σ(MB) qui correspond à l'ouverture et au déplacement de la bande principale au niveau des basses fréquences, ouverture visible sur les spectres Raman. Le comportement de σ(MB) est similaire pour les échantillons NS9 et NS19, tandis que la diminution de σ(MB) apparait seulement au-delà de 300°C pour le verre LS19.
De la même manière que pour la figure 6.7, la figure 6.8 représente l'évolution du centre de masse des modes de vibrations correspondant aux espèces Qn σ(Qn). Nous avons représenté ces évolutions en fonction de la température, pour tous les recuits exploitables pour les différents échantillons. La dispersion des données est importante, et nous ne pouvons pas déterminer précisément l'évolution de σ(Qn), en fonction de la température. Néanmoins, qualitativement on remarque différentes étapes lors des relaxations, que nous avons soulignées par des lignes brisées dans la figure 6.8.
Pour l'échantillon NS9, on peut voir que σ(Qn) est stable vis à vis de la température jusqu'à environ 150°C. En effet on ne constate aucune évolution lorsque la température augmente, et on a $\sigma(\mathrm{Qn}) \approx 1093 cm^{-1}$. Au-delà de 150°C, σ(Qn) augmente avec la température, de façon linéaire jusqu'à 250°C-300°C, où $\sigma(\mathrm{Qn}) \approx 1101 cm^{-1}$. σ(Qn) reste ensuite constant jusqu'à environ 400°C, à la dispersion des mesures près. Enfin, pour des températures encore supérieures, σ(Qn) diminue de façon linéaire avec la température. L'observation des spectres Raman montre que cette dernière diminution apparait en même temps que la cristallisation au sein de l'échantillon. En effet le spectre obtenu à 400°C témoigne bien d'une structure vitreuse, et on reconnait tous les éléments du spectre Raman du verre NS9. Les spectres obtenus à 550°C et 750°C montrent l'apparition d'un pic vers 300 cm^{-1}, signe d'une cristallisation en cours vers une structure de type cristobalite.
L'évolution de σ(Qn) pour les verres NS19 et LS19 est similaire, et diffère de ce que nous avons observé pour le verre NS9. Pour ces verres, on observe que σ(Qn) augmente de manière linéaire avec la température, jusqu'à une température comprise entre 250°C et

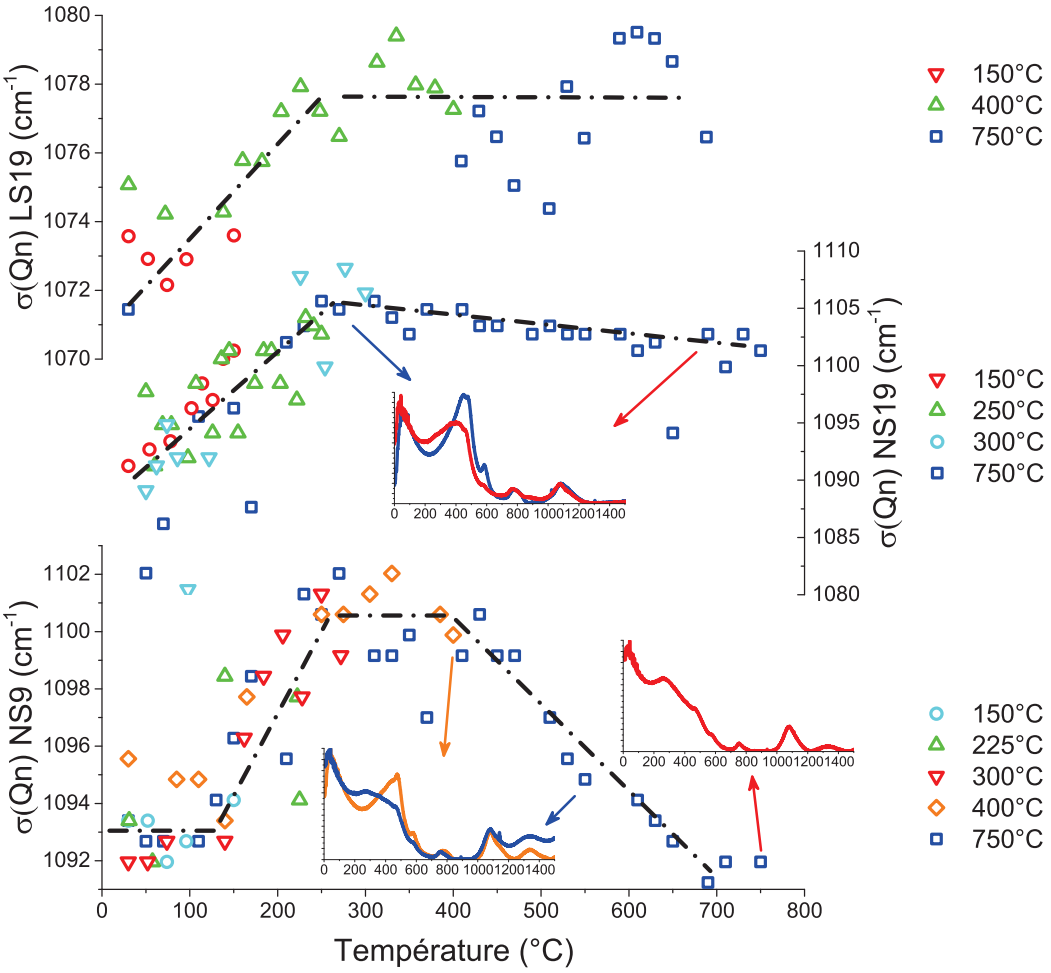


FIGURE 6.8 – Centre de masse σ(Qn) de l'ensemble des vibrations associées aux espèces Qn en fonction de la température pour les verres LS19, NS19 et NS9 densifiés à 5 GPa et 300°C. Les inserts représentent les spectres Raman bruts correspondant aux points indiqués par les flèches. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. Les données sont issues des rampes de chauffe lors des recuits aux températures indiquées dans la légende.

300°C. Cette température est identique à celle pour laquelle σ(Qn) atteint un plateau dans les relaxations réalisées sur l'échantillon NS9. Au-delà de ce seuil, σ(Qn) diminue lentement et linéairement avec la température pour l'échantillon NS19. Contrairement au verre NS9, les spectres Raman obtenus à 260°C et 700 °C montrent que cette diminution ne s'accompagne pas de cristallisation. Pour le verre LS19, la dispersion des données empêche de caractériser proprement le comportement de σ(Qn) avec la température, mais on constate un palier, autour d'une valeur stable $\sigma(\mathrm{Qn}) \approx 1078\mathrm{cm}^{-1}$. La dispersion des points plus importante provient du fait que les vibrations "Qn" sont moins importantes pour un verre LS que pour un verre NS. Une cause probable vient des tailles des ions différentes, donc des longueurs de liaisons différentes, qui influent sur les fluctua-

tions de polarisabilité. Logiquement, travailler sur une bande moins intense amène des erreurs plus importantes.
L'écart entre les valeurs minimale et maximale, qui correspondent aux valeurs de σ(Qn) au début de la relaxation et au palier à plus haute température, est de 8 ± 2 cm^{-1}, de 15 ± 2 cm^{-1} et de 7 ± 2 cm^{-1} pour les échantillons NS9, NS19 et LS19 respectivement.
Enfin nous avons extrait l'aire de la bande D2 normalisée par l'aire de la bande principale

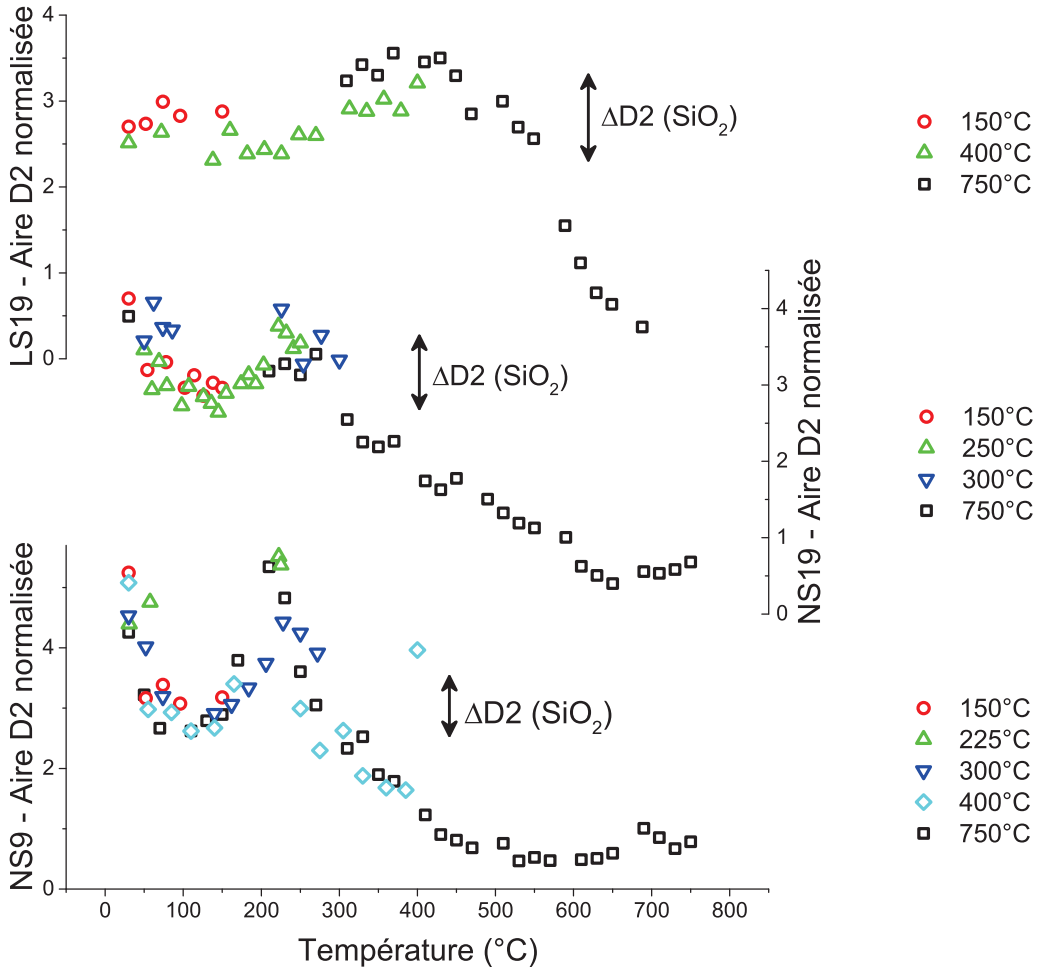


FIGURE 6.9 – Aire de la bande D2 normalisée en fonction de la température pour les verres LS19, NS19 et NS9 densifiés à 5 GPa et 300°C. Les flèches indiquent la valeur moyenne de ΔD2 pour la silice. Les données sont issues des rampes de chauffe lors des recuits aux températures indiquées dans la légende.

pour tous les spectres significatifs, figure 6.9. On observe de nouveau un comportement différent selon l'échantillon considéré. Pour les échantillons NS9 et NS19, on observe en début de relaxation une baisse de l'aire de la bande D2, avant un maximum centré sur 250°C. On observe ensuite une diminution monotone de l'aire de la bande D2. La différence entre les deux échantillons réside dans l'importance de ce maximum ΔD2, qui est plus prononcé dans le cas du verre NS9.

Pour le verre LS19, on observe une augmentation lente et continue de l'aire de la bande D2, jusqu'à un maximum obtenu à une température de 450°C. Après ce maximum, on observe une diminution rapide de l'aire de la bande D2 avec la température. L'intensité du maximum de ΔD2 est similaire pour les échantillons LS19 et NS19.

6.3.4 Suivi des relaxations par diffraction de rayons X

Nous allons maintenant présenter les résultats issus des expériences de diffusion et de diffraction de rayons X. Pour visualiser la relaxation, on peut observer l'évolution du First Sharp Diffraction Peak (FSDP) d'un des échantillons lors d'un recuit. Dans la figure 6.10, nous avons justement représenté le FSDP d'un échantillon de verre NS9 densifié lors d'un recuit, lorsque la température augmente de la température ambiante à 785°C. Lorsque la température s'élève, on observe que le FSDP se décale vers les moments de transferts plus faibles, signe que l'échelle de distance associée augmente. Dans le même temps, on constate un rétrécissement du pic. Comme on l'a vu au chapitre 2, ceci est associé à une augmentation de la cohérence de l'ordre structural associé au FSDP, c'est à dire l'ordre marqué par la succession des différents cycles. On constate également une augmentation de l'intensité assez marquée.
De la même manière que pour la silice, nous avons extrait l'intensité extrapolée à mo-

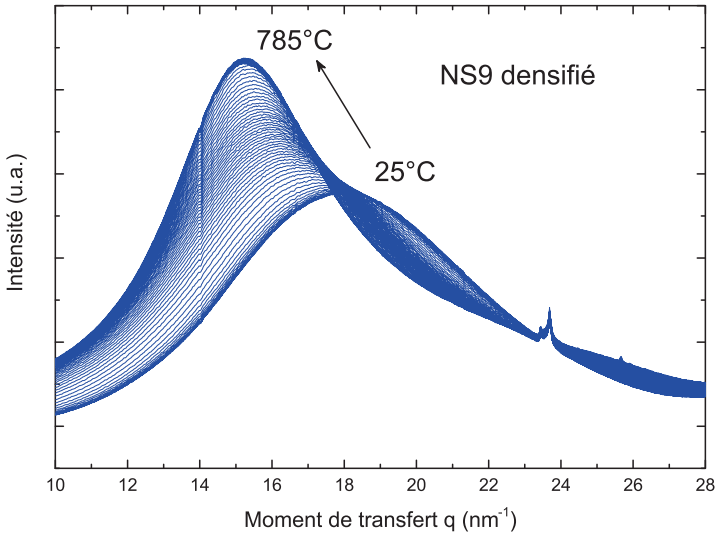


Figure 6.10 – Évolution du FSDP pour un échantillon Belt 16,5% recuit à 850°C. Les sept premiers spectres correspondent à la montée en température, les autres ont été acquis lors de l'isotherme.

ment de transfert nul I(q = 0), la largeur à mi-hauteur ΔL_{FSDP} et la position du maximum $q(I_{max})$ du First Sharp Diffraction Peak (FSDP). Nous avons défini ΔL_{FSDP} de la même manière que pour la silice. Encore une fois, comme nous ne disposons pas du facteur de structure sur toute la gamme de q, ΔL_{FSDP} sera considéré de façon qualitative, mais son évolution est intéressante. On a vu dans le deuxième chapitre que le FSDP des verres

binaires est issu de deux composantes. Une provient du réseau formé par les cycles dans la matrice de silice, et l'autre est associée à la première sphère de coordination des cations alcalins. Nous avons vu que la composante liée à la matrice de silice est située à des moments de transfert q plus faibles. En définissant ΔL_{FSDP} comme la largeur du côté des faibles q, on caractérise uniquement le FSDP lié à la silice. Pour caractériser l'évolution du FSDP associé aux cations nous avons essayé de déconvoluer le FSDP, mais cette procédure ne donne pas de résultat stable sur toute la relaxation.
Pour chaque échantillon, nous avons fait une expérience de contrôle, en mesurant $I(q = 0)$ et $q(I_{max})$ en fonction de la température pour les verres pristine, c'est à dire non-densifiés. Notons que le First Sharp Diffraction Peak, donc $q(I_{max})$ et ΔL_{FSDP}, ne varie quasiment pas avec la température pour le verre pristine, quelque soit le verre considéré.
Nous avons donc représenté $q(I_{max})$, ΔL_{FSDP}, $I(q = 0)$ et $I_{pristine}(q = 0)$ pour les verres

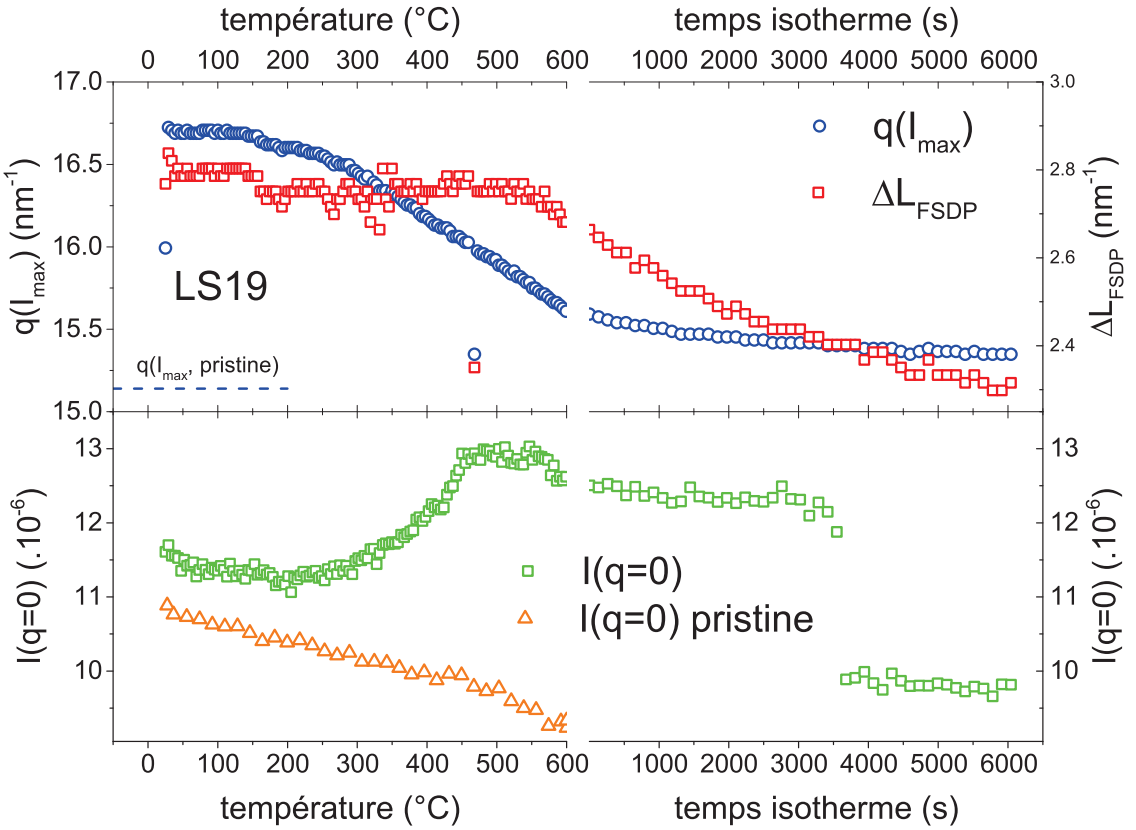


FIGURE 6.11 – Position du maximum $q(I_{max})$ et largeur ΔL_{FSDP} du First Sharp Diffraction Peak, et intensité de diffusion aux petits angles $I(q = 0)$ lors de la relaxation à 600°C d'un échantillon de verre LS19 densifié. Les données sont exprimées en fonction de la température lors de la rampe de chauffe et en fonction du temps lors de l'isotherme. On a ajouté $I(q = 0)$ pour le verre pristine en fonction de la température.

LS19, NS19 et NS9 dans les figures 6.11, 6.12 et 6.13. Nous avons également mené les

mêmes expériences sur un verre d'albite densifié à 5 GPa et 600°C. Le verre d'albite est un verre alumino-sodo-silicaté dans lequel les populations de sodium et d'aluminium sont équivalentes ($SiO_{2(75\%)}Na_2O_{(12,5\%)}Al_2O_{3(12,5\%)}$). Ainsi toutes les charges supplémentaires apportées par les atomes d'aluminium sont compensées par les atomes de sodium et le verre d'albite est complètement polymérisé. L'étude des relaxations sur le verre d'albite est donc pertinente, car on s'intéresse à un verre entièrement polymérisé qui comporte des cations alcalins. Cela permet donc de boucler l'étude des relaxations en fonction de la polymérisation, en comparant à la fin l'albite avec la silice.

Pour l'échantillon LS19, nous avons réalisé un recuit à 600°C pendant environ deux

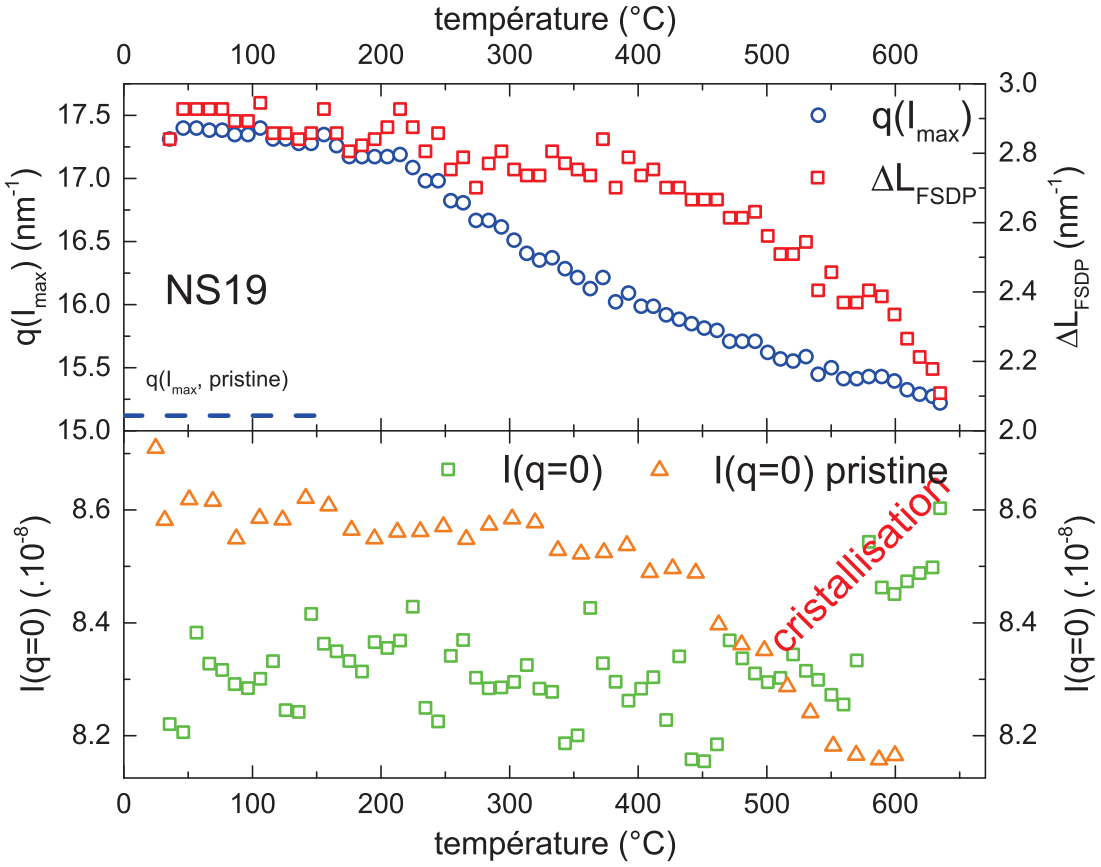


FIGURE 6.12 – Position du maximum $q(I_{max})$ et largeur ΔL_{FSDP} du First Sharp Diffraction Peak, et intensité de diffusion aux petits angles I(q = 0) lors de la relaxation à 600°C d'un échantillon de verre NS19 densifié. Les données sont exprimées en fonction de la température lors de la rampe de chauffe. On a ajouté I(q = 0) pour le verre pristine en fonction de la température.

heures. Au niveau du FSDP, on constate que le maximum se déplace vers les bas moments de transferts q. Ce déplacement est de plus en plus prononcé avec la température, l'évolution étant négligeable jusqu'à 150°C. Lors de l'isotherme, le FSDP continue de se déplacer, sur une gamme de q relativement réduite. La valeur finale de $q(I_{max})$ est alors proche de la valeur de $q(I_{max})$ du verre non-densifié. La largeur reste également stable au

début de la relaxation, mais cette fois jusqu'à 500°C. Dans cette gamme de température, nous n'observons pas de variation qui dépasse significativement du bruit. A plus haute température la largeur du FSDP diminue. Cette diminution se poursuit de façon assez prononcé lors de l'isotherme. En effet l'évolution lors de l'isotherme est trois fois plus importante que lors de la montée en température. L'intensité extrapolée I(q = 0) diminue légèrement en début de relaxation jusqu'à 200°C, avant d'augmenter et d'atteindre un maximum pour une température de 460°C. I(q = 0) diminue ensuite légèrement avec la température. Lors du recuit isotherme, I(q = 0) continue de diminuer, toujours lentement. I(q = 0) chute brusquement au bout d'un certain temps (3600 s) lors du recuit, et n'évolue finalement plus dans les temps de l'expérience. Pour le verre LS19 pristine, l'intensité à moment de transfert nul diminue de façon monotone et presque linéaire avec la température.

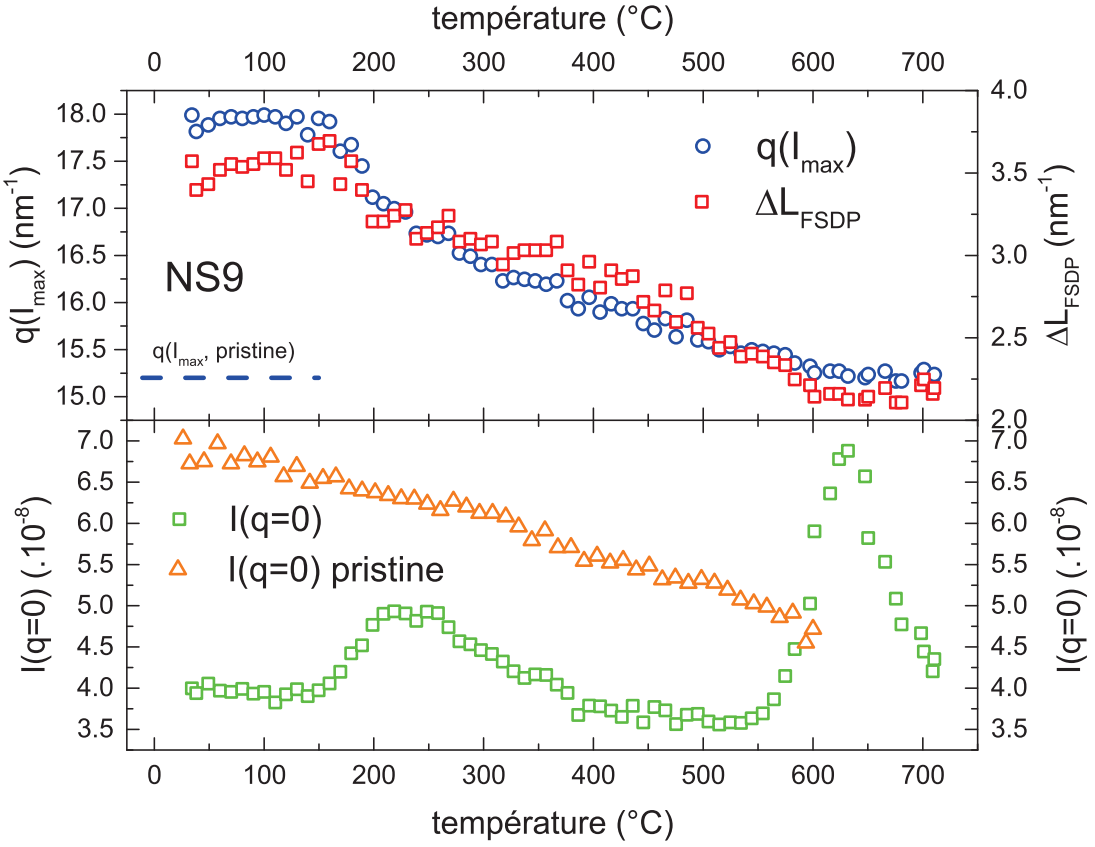


FIGURE 6.13 – Position du maximum $q(I_{max})$ et largeur ΔL_{FSDP} du First Sharp Diffraction Peak, et intensité de diffusion aux petits angles I(q = 0) lors de la relaxation à 700°C d'un échantillon de verre NS9 densifié. Les données sont exprimées en fonction de la température lors de la rampe de chauffe. On a ajouté I(q = 0) pour le verre pristine en fonction de la température.

Pour le verre NS19, nous avons représenté seulement la montée en température. En

effet le facteur de structure montre une cristallisation lors du recuit isotherme à 700°C. Lors de cette montée en température, on peut voir figure 6.12 que le FSDP se déplace vers les bas moments de transferts. A basse température, on retrouve une évolution relativement faible, voir négligeable en dessous de 100°C. Le FSDP se déplace ensuite plus rapidement avec la température. Ce déplacement devient moins important au fur et à mesure qu'on se rapproche de la fin de la relaxation. Au-delà de 600°C, la position du FSDP est celle de la silice pristine. La largeur du FSDP diminue légèrement avec la température, de façon linéaire jusqu'à 400°C. Au-delà de 400°C la diminution de ΔL_{FSDP} avec la température accélère. Lors du recuit, et donc lors de la cristallisation, nous n'avons pas constaté d'évolution significative dans la position et la largeur du FSDP. L'intensité de diffusion extrapolée à $q = 0\ nm^{-1}$ est stable de la température ambiante à 550°C. Au-delà, celle-ci augmente. Néanmoins on constate lors de l'isotherme la croissance de pics cristallins qui correspondent à la cristobalite. Ces pics apparaissent dès le début du recuit, ce qui suggère que l'augmentation de $I(q = 0)$ est due à des phénomènes de démixion qui précèdent la cristallisation, plutôt qu'à des phénomènes de relaxation.

Pour le verre NS9, nous avons également représenté les données en fonction de la température uniquement. Nous n'avons pas observé de cristallisation, mais les différents paramètres n'évoluent simplement plus de manière significative lors du recuit. La position du FSDP reste stable entre la température ambiante et 150°C. Ensuite, lorsque la température augmente, $q(I_{max})$ diminue jusqu'à atteindre la valeur de la silice pristine entre 600°C et 700°C. Au niveau de la largeur du FSDP, on retrouve peut-être une légère augmentation, et la présence d'un maximum vers 100°C. La valeur du maximum, si maximum il y a, est du même ordre de grandeur que le bruit. ΔL_{FSDP} diminue ensuite de façon monotone avec la température, jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau est atteint lorsque $q(I_{max})$ correspond à la valeur du verre non-densifié. Le FSDP n'évolue donc plus.
L'intensité issue de la diffusion aux petits angles a un comportement intéressant. On constate en effet deux maxima, à 220°C et 630°C. De part et d'autre des ces maximum, le signal est stable. Sur une gamme de température plus réduite pour le verre NS9 pristine, $I(q = 0)$ diminue avec la température.

Nous avons également recuit un verre d'albite préalablement densifié à 5 GPa et 600°C. Nous avons fait un recuit à 600°C pendant un peu moins de trois heures, les résultats sont visibles figure 6.14. On constate encore que le FSDP se décale vers les faibles q. Ce déplacement est de plus en plus intense avec la température. A partir de 500°C, on remarque que la position du maximum du FSDP se déplace linéairement avec la température. Enfin ce décalage se poursuit lors du recuit isotherme, mais plus faiblement. Contrairement aux verres binaires, la position du FSDP après recuit reste assez loin de la position du verre pristine. Pourtant la température de recuit est relativement haute comparée à la température de transition vitreuse, qui est d'environ 680°C [193]. La largeur ΔL_{FSDP} est stable jusqu'à 400°C. Ensuite on observe un élargissement du FSDP entre 400°C et 600°C. Lors de l'isotherme, ΔL_{FSDP} diminue. On observe donc un maximum dans le comportement de ΔL_{FSDP}, et ce maximum apparait vers 600°C. L'intensité à $q = 0\ nm^{-1}$ diminue d'abord lors de la montée en température. On constate ensuite la présence d'un maximum centré sur 530°C. Pour le verre non densifié, on observe également un maximum,

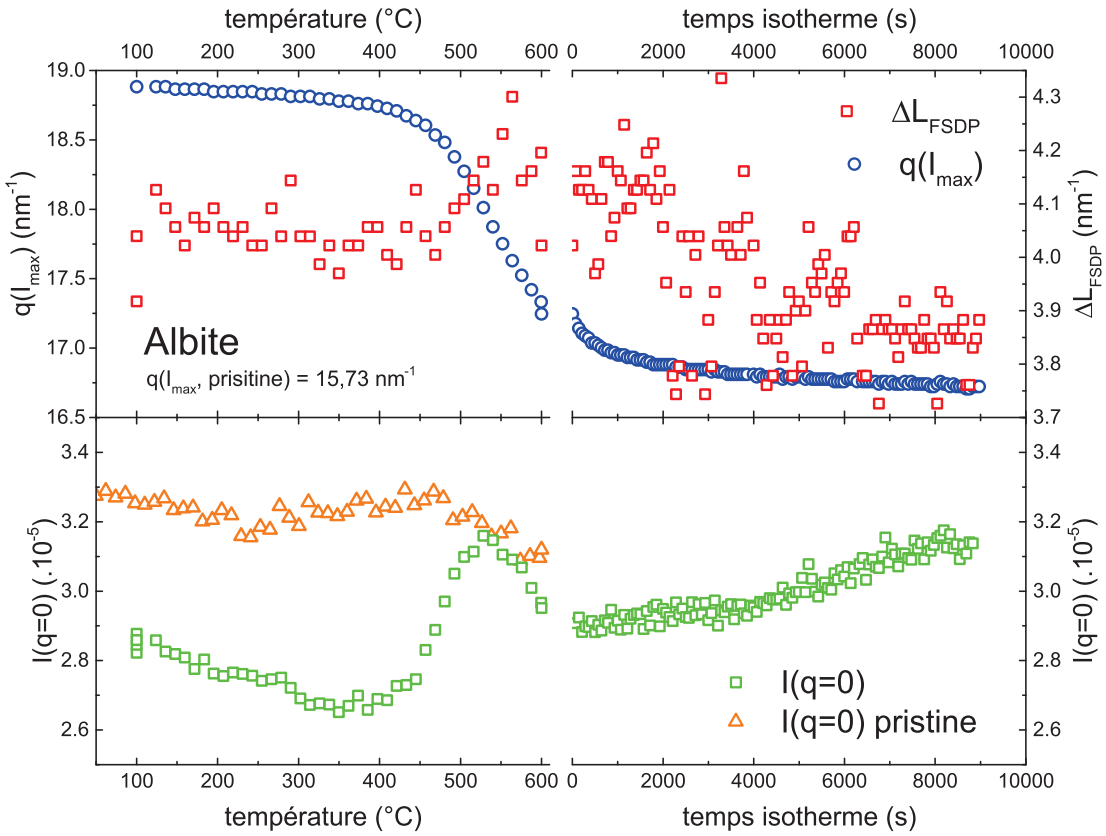


FIGURE 6.14 – Position du maximum $q(I_{max})$ et largeur ΔL_{FSDP} du First Sharp Diffraction Peak, et intensité de diffusion aux petits angles $I(q = 0)$ lors de la relaxation à 600°C d'un échantillon d'albite vitreuse densifiée. Les données sont exprimées en fonction de la température lors de la rampe de chauffe et en fonction du temps lors de l'isotherme. On a ajouté $I(q = 0)$ pour le verre pristine en fonction de la température.

mais pour des températures plus basses. Pour les verres dont nous discutons dans ce chapitre, les résultats sont issus d'une seconde session à l'ESRF. Nous avons pu mener les expériences avec plus de pratique et de savoir-faire, et les résultats SAXS sont quantitatifs. Pour l'albite, $I(q = 0)$ pour le verre pristine et le verre densifié sont représentés selon la même échelle et sont directement comparables. L'évolution de $I(q = 0)$ est plus importante pour le verre densifié et le maximum observé dans l'évolution de $I(q = 0)$ pour le verre pristine ne justifie pas le maxmimum observé pour le verre densifié. Il s'agit donc bien d'un processus de relaxation.

6.4 Discussion

Nous allons maintenant discuter de la signification des différents résultats. En comparant les données des différentes expériences menées sur les différents verres LS19, NS19

et NS9, on espère faire ressortir le rôle du degré de polymérisation et le rôle de la taille du cation modificateur sur les phénomènes de relaxation.
La spectroscopie Brillouin repose sur la diffusion des ondes acoustiques dans le matériau. Pour une longueur d'onde excitatrice située dans le visible, on sait que les phonons qui interviennent dans le processus de diffusion ont une longueur d'onde qui correspond à des distances très grandes devant les éléments de structure du verre. La spectroscopie Brillouin sonde donc le verre en tant que milieu continu. Ainsi, toute variation de structure qui modifie ce milieu continu doit impliquer une modification de la fréquence du pic Brillouin, et ce quelque soit l'échelle du paramètre structural. L'étude du pic issu de la spectroscopie Brillouin semble donc idéale pour caractériser l'ensemble de la relaxation.
Pour cela nous avons extrait un taux de transformation à partir du décalage Brillouin. Pour chaque verre, nous avons réalisé une montée en température jusqu'à 750°C et différents recuits isothermes, et nous avons enregistré en même temps les spectres Raman et Brillouin.
La première différence entre les relaxations qu'on constate lorsque l'on regarde l'évolution du taux de transformation réside dans la relation entre l'amplitude de la relaxation et la température de recuit. En effet, on a vu sur la figure 6.3 que le taux de transformation évolue plus rapidement avec la température pour un échantillon NS9 que pour un échantillons NS19. Néanmoins, contrairement à la différence de température de recuit entre les deux types de silice densifiées, cela ne veut pas directement dire que le verre NS9 densifié est moins stable que le verre NS19 densifié. Pour s'en assurer, il faudrait comparer les évolutions des taux de transformation en fonction de la température normalisée par la température de transition vitreuse T_g, soit $y = f\left(T/T_g\right)$. Bien que la transition vitreuse ne soit pas accessible pour ces compositions, on sait que T_g vaut 1200°C pour la silice et 480°C pour le verre NS4 [194]. La température varie donc considérablement lorsque le taux d'oxyde de sodium augmente de 0% à 20%. On s'attend donc à ce que T_g soit assez supérieur dans le verre NS19 par rapport au verre NS9, ce qui explique au moins en partie que la relaxation soit moins importante à des températures équivalentes dans le verre NS19 densifié. L'évolution du taux de transformation avec la température est encore moins importante pour le verre LS19 densifié. Pour des verres binaires contenant $26 \pm 0{,}5\%$ de Li_2O, Na_2O et K_2O, T_g vaut respectivement 440°C, 442°C et 478°C (T_g mesurée avec la même technique) [195]. Donc T_g dépend du cation modificateur de réseau. Même si la différence est faible pour ce taux de dopage entre les verres au lithium et au sodium, il est possible qu'une différence dans les température de transition vitreuse entre les deux verres explique la relaxation plus lente dans le verre LS19. La relation entre le taux de transformation et la température ne permet pas directement de conclure sur la stabilité des différents échantillons.
Comme au chapitre précédent, nous avons modélisé l'évolution du taux de transformation lors des différents isothermes par des exponentielles étirées, dont on rappelle l'expression :

$$y = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} \tag{6.3}$$

L'ajustement des données par une exponentielle étirée est très bon, et est visible dans la figure 6.3 pour les échantillons NS9 et NS19. Pour les différents verres LS19, NS19 et NS9, nous avons représenté le paramètre d'étirement β en fonction de la température

du recuit, figure 6.15. Toutes les valeurs de β sont inférieures à β = 0,3. Par rapport à ce

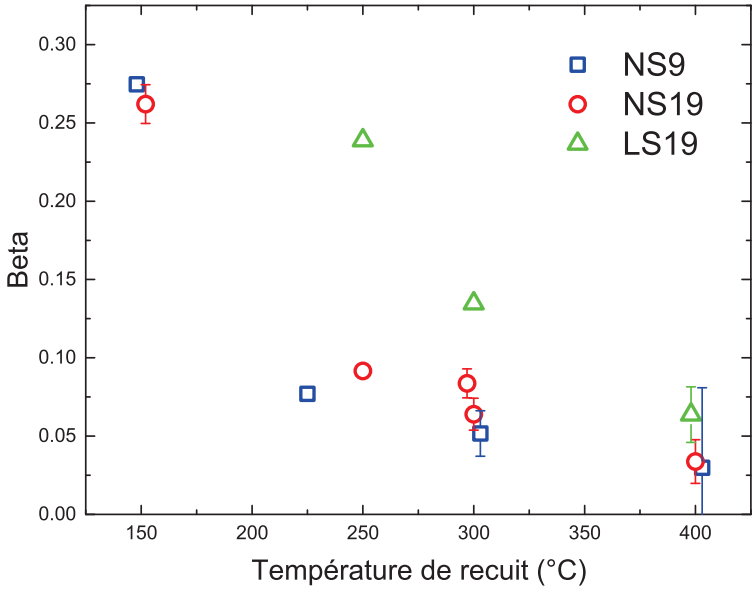


FIGURE 6.15 – Valeur du paramètre β issu des différentes isothermes pour les échantillons LS19, NS19 et NS9, en fonction de la température de recuit. Certaines valeurs (NS9 et NS19 à 150°C et 300°C et LS19, NS19 et NS9 à 400°C) ont été légèrement décalées en température pour simplifier la lecture. Ce décalage n'excède pas 3°C.

qu'on a vu au chapitre précédent sur la différence entre les temps de relaxation moyens et probables, il n'y a aucune chance d'obtenir des temps de relaxation moyens à partir de ces données. On peut alors justifier l'approximation faite pour définir le taux de transformation où nous avons défini l'état initial comme celui du verre densifié à température ambiante. En utilisant une autre valeur, constante, et supposée plus proche de la fréquence du pic Brillouin en température, nous changerions la dynamique temporelle du taux de transformation, mais pas le paramètre d'étirement. Comme les temps de transformation obtenus ne sont pas significatifs, du fait de la valeur de β, cette approximation se justifie.

En revanche le comportement de β quand la température augmente est intéressant. A basse température, la valeur de β est de 0,25 environ, soit une valeur similaire à celle de la silice densifiée à 5 GPa et 425°C. On constate ensuite que β diminue avec la température de recuit pour toutes les compositions, pour atteindre des valeurs extrêmement basses, très proches de zéro. On constate aussi que cette diminution n'est pas identique pour tous les échantillons. Pour les verres NS, le comportement de β est sensiblement le même alors que pour le verre LS19, β diminue à plus haute température. On peut postuler que la relaxation est similaire à celle observée dans la silice lorsque la température de recuit est assez basse. Ensuite, le fait que β tende vers zéro lorsque la température de relaxation augmente signifie que l'on arrive à la limite de la description des phéno-

mènes de relaxations par l'exponentielle étirée. On a vu pour la silice que β représente la ditribution des temps de relaxation, qui provient de l'inhomogénéité de la relaxation, qu'on a relié à l'inhomogénéité des échantillons. Moins un échantillon est homogène, plus l'environnement local autour d'un phénomène de relaxation peut varier, et plus la distribution des temps de relaxation est large. Ainsi le fait que β tende vers zéro signifie soit que la distribution des temps de relaxation devient infiniment large, soit que la distribution est plus complexe, et présente par exemple plusieurs modes, qui correspondent à différents phénomènes de relaxation. Le fait que β évolue avec la température de recuit indique plus vraisemblablement l'existence de plusieurs processus de relaxation. En effet l'homogénéité initiale des échantillons ne dépend pas de la température de recuit, donc la distribution de temps de relaxation associée et β ne varient pas. La diminution de β avec la température de recuit signifie que les processus de relaxation sont de plus en plus variés. On a donc une activation de processus de relaxation lorsque la température de recuit est assez haute, et la multiplication de ces processus est visible via la diminution de β.

Pour vérifier cette approche, il faut identifier ces processus de relaxation. Pour ça, on peut analyser les résultats issus de la spectroscopie Raman, qui est plus sensible vis à vis des différents éléments de la structure vitreuse.
La bande principale, que nous avons suivi via son centre de masse σ_{MB} montre un déplacement vers les petits nombres d'onde. Ce déplacement est lié à une ouverture des angles Si-O-Si [83], ce qui est cohérent avec une diminution de la densité, puisque cela signifie que le réseau devient plus ouvert. La bande principale du spectre Raman a un comportement identique pour les verres NS densifiés. C'est à dire qu'on constate pour ces deux verres une diminution immédiate de la position de σ_{MB} lorsque la température augmente. Cette diminution se poursuit linéairement sur toute la gamme de température visitée (même lors de la cristallisation), et les deux valeurs de σ_{MB} deviennent de plus en plus proches pour les deux verres à haute température : $\sigma_{MB} \approx 461\text{cm}^{-1}$ et $\sigma_{MB} \approx 465\text{cm}^{-1}$ pour les verres NS19 et NS9 à 400°C. Pour le verre LS19 densifié, σ_{MB} est stable vis à vis de la température jusqu'à environ 400°C, à partir de quoi on constate effectivement un décalage vers les déplacements Raman plus faibles. Au niveau des angles Si-O-Si, en comparant les résultats issus des trois différents échantillons on constate que la relaxation dépend de la nature du cation, mais pas de la proportion de celui-ci (pour des proportions d'oxyde d'alcalin inférieures à 10% molaire). Plus le cation modificateur est gros, plus la relaxation a lieu à basse température. Une hypothèse qui peut justifier ceci consiste à penser qu'un cation possédant un champ de force [126] plus important vient déstabiliser significativement le réseau, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation des processus de relaxation. En effet, lorsqu'on compare la distribution en taille des vides interstitiels présents dans la silice [196, 197] et la taille des ions sodium et lithium [126], on peut voir que les ions lithium vont venir s'incorporer dans les sites libres, tandis que le diamètre des ions sodium est similaire à la limite de taille supérieure de ces vides interstitiels. L'effet du sodium sur le squelette de silice est donc réellement plus important par rapport au lithium.
Comme lors des relaxations sur la silice densifiée, on observe un maximum dans l'aire de la bande D2 lors des recuits. Néanmoins la température à laquelle ce maximum se produit et son intensité diffèrent en fonction du verre considéré. Au niveau de la température où l'on observe ce maximum, on peut faire la même observation que pour la bande

principale, c'est à dire que les verres NS sont similaires, et que l'évolution est retardée pour le verre LS19. Au niveau de l'intensité du maximum ΔD2, les données indiquent que ΔD2 est environ deux fois supérieur pour le verre NS9 par rapport aux verres NS19 et LS19, pour lesquels ΔD2 est similaire à ce que l'on avait observé dans la silice pure densifiée. Le nombre de mode présent sous la bande principale ne varie pas en fonction du degré de polymérisation, car les modes Si-O-Si qui impliquent des atomes de silicium lié à des oxygènes non-pontants sont également actifs, ainsi que le suggèrent les spectres des verres moins polymérisés (voir chapitre 2). Cet effet sur ΔD2 ne vient donc pas de la normalisation. En revanche, on a fait l'hypothèse que cette augmentation du nombre d'anneaux à trois tétraèdres et l'augmentation des fluctuations de densité associées sont nécessaires pour créer un volume libre suffisamment important pour que les processus de relaxation tels que l'ouverture des angles Si-O-Si puissent avoir lieu. Or les ions lithium viennent justement s'incorporer dans les vides interstitiels, tandis que les ions sodium sont à la limite. L'ajout de cations alcalins va donc réduire le volume libre dans la structure vitreuse. Il est alors nécessaire d'augmenter la création de volume libre dans le matériau pour que la relaxation de densité ait lieu. Ceci est cohérent avec l'augmentation de ΔD2 lors de la relaxation du verre NS9 par rapport aux verres NS19 et LS19. Pour ces verres (NS19 et LS19) le fait que ΔD2 soit identique à la valeur observée lors de relaxation de silice densifiée signifie que la proportion d'ions alcalins n'est pas significative par rapport à la population des vides interstitiels.
Enfin on peut regarder l'évolution du centre de masse des modes de vibration liés aux unités Qn σ(Qn). Ces bandes à hautes fréquences correspondent à des modes d'étirement au sein des tétraèdres SiO_4 lorsque n oxygènes du téraèdre ne sont pas pontants avec un autre atome de silicium. L'évolution de σ(Qn) montre que l'ensemble de ces vibrations se décale vers les hauts nombres d'onde lorsque la température augmente. Etant donné la nature du mode de vibration, ce décalage peut être lié à une variation de la distribution des espèces Qn ou à une variation de la longueur alcalin/oxygène non-pontant. Pour un verre $SiO_{2(66\%)}Li_2O_{(33\%)}$, Habasaki et Ngai ont montré en dynamique moléculaire que la liaison Li-O ne subit pas de variation significative [198] lors d'une compression à haute température. Ils montrent également que les dynamiques des deux sous-réseaux que sont le squelette de silice et les canaux ioniques sont qualitativement différentes, et ils concluent que ces deux structures sont relativement découplées. Ceci suggère que la réponse de la structure vitreuse en fonction de la pression dépend du degré de polymérisation, avec deux comportements selon que la densité de cation est supérieure ou inférieure au seuil de percolation. Pour des verres binaires alcalins-silice peu dopés et compressés à chaud, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude structurale disponible dans la littérature. En revanche, on peut estimer l'origine de l'évolution des modes Qn en comparant nos échantillons. En effet, on sait que les ions lithium sont suffisamment petits pour s'insérer dans les vides interstitiels de la silice. Leur action sur le squelette de silice environnant est donc relativement faible comparé à celui de cations plus gros, comme le sodium. Ainsi, si la variation sur les bandes Qn observée expérimentalement est due à une variation de la distance cation-oxygène, l'évolution de σ(Qn) doit être qualitativement différente en fonction du type de cation pour des taux de dopage équivalents. Or on observe justement une évolution similaire pour σ(Qn) pour les deux verres NS19 et LS19. En attente d'une modélisation sur ces verres, ou idéalement de facteurs de structure partiels bien déterminés expérimentalement, nous avançons que

l'évolution de σ(Qn) est liée à des variations dans la distribution des espèces Qn. Dans ce cas, on peut interpréter le décalage de σ(Qn) vers les hauts nombres d'onde comme témoin des réactions [47, 90, 157] :

$$\begin{aligned} Q_0 + Q_2 &\rightarrow 2Q_1 \\ Q_1 + Q_3 &\rightarrow 2Q_2 \\ Q_2 + Q_4 &\rightarrow 2Q_3 \end{aligned} \tag{6.4}$$

En effet, pour les modes de vibration des espèces Qn, plus n est grand, plus la fréquence des modes est élevée [90]. En digitalisant les données de [90], on peut exprimer la distribution des espèces Qn en fonction du taux de Na_2O. Cela nous permet de savoir qu'il n'existe pas d'espèces Q_0 et Q_1 dans les verres NS9 et NS19 pristine, et la proportion de Q_2 dans le verre NS9 pristine est inférieure à 1%. L'étude de la distribution des Qn lors d'une densification à chaud d'un disilicate de lithium ($SiO_{2(66\%)}Li_2O_{(33\%)}$, [198]) montre que la proportion d'espèces Q_1 reste stable, et inférieure à 5%. Pour les verres NS9, NS19 et LS19, on peut estimer que la réaction majoritaire est donc la dernière, $Q_2 + Q_4 \rightarrow 2Q_3$. Pour conclure sur les résultats issus de la spectroscopie Raman, on peut dire qu'on observe une ouverture des angles Si-O-Si cohérente avec la relaxation de densité, qu'on retrouve un état activé dans le comportement de la bande D2, et que les sites Qn évoluent selon la réaction $Q_2 + Q_4 \rightarrow 2Q_3$. On peut également dire que l'évolution de la structure de la matrice de silice dépend de la nature du cation, et que l'évolution des sites dépolymérisants (Qn) dépend du taux de dopage. En effet, le maximum de la bande D2 et l'évolution de la bande principale se produisent à plus haute température dans le verre LS19 comparé aux verres NS9 et NS19. On retrouve donc le schéma observé sur le comportement du paramètre β issu de la spectroscopie Brillouin, qui diminue avec la température mais différemment selon la nature du cation.

Nous allons maintenant discuter des résultats issus des expériences de diffraction et de diffusion des rayons X. D'abord, au niveau du First Sharp Diffraction Peak, on peut remarquer certaines similarités dans les relaxations des différentes compositions. La position du pic à haute température est proche de la valeur obtenue avec le verre pristine, et l'évolution de la largeur à mi-hauteur, dans la limite du bruit, ne présente plus de maximum. Ceci implique d'abord que la taille des cycles formé par les tétraèdres SiO_4 évolue rapidement, et ensuite que la cohérence de l'ordre formé par ces anneaux ne fait qu'augmenter. A cette échelle de distance, on ne retrouve donc pas d'augmentation de l'hétérogénéité lors de la relaxation. En revanche, lors de la relaxation du verre d'albite densifié, on observe bien un maximum dans ΔL_{FSDP}. On rappelle que l'albite est un verre alumino-sodo-silicaté dans lequel les atomes de sodium compensent les charges des atomes d'aluminium, pour former un verre complètement polymérisé. Cela signifie que cette étape de relaxation associée à une augmentation des hétérogénéités est bien présente dans un verre plus complexe que la silice, mais qu'elle disparait rapidement avec le degré de dépolymérisation. On peut apporter un peu de précision sur l'impact du degré de polymérisation sur l'évolution de cette cohérence lors de la relaxation des verres densifiés. En effet ΔL_{FSDP} reste stable sur des gammes de températures assez larges pour les verres NS19 et LS19, tandis que ΔL_{FSDP} évolue rapidement en température pour le verre NS9. Plus un verre est dépolymérisé, plus l'échelle de distance relatif au FSDP va

s'ordonner rapidement. Or on a vu que le First Sharp Diffraction Peak provient de l'ordre que forme la succession des cycles de différentes tailles. On peut donc reformuler : plus un verre est dépolymérisé, plus l'échelle de distance formé par la succession des cycles va s'ordonner rapidement. On peut penser que ceci est dû au fait que cet ordre structural est plus désordonné dans le verre NS9 densifié par rapport aux deux autres. Premièrement, l'introduction d'une proportion plus importante de cation va amener une dépolymérisation plus importante, qui implique un réseau plus désordonné. Deuxièmement, ceci est cohérent avec une vision de la densification des échantillons qui dépend de la concentration des ions alcalins. Pour des faibles taux, le schéma de densification est proche de celui de la silice, et la densification à chaud d'un verre polymérisé entraine effectivement une homogénéisation, comme on a pu le voir dans le chapitre 3. Lorsque la proportion d'espèces Qn est suffisamment importante, et c'est au sein de ces structures que les changements structuraux responsables de la densification ont lieu, ce qui a pour effet de limiter les variations au niveau de la matrice de silice. Dans le chapitre 4, nous avons justement observé lors de compression à température ambiante ce transfert des mécanismes de densfication de la silice aux unités Qn lorsque leur population augmente. Mais nous n'avons pas conclu sur l'homogénéité des structures, cette hypothèse reste donc à vérifier.

Enfin aux échelles de distance supérieures, l'analyse de l'évolution de l'intensité extrapolée à moment de transfert nul montre différents maxima, que l'on peut connecter à un état activé similaire à celui observé avec la silice pure. Pour faire cela, il faut d'abord s'assurer que ces maxima ne correspondent pas à de la cristallisation ou à une démixion. Dans le cas du verre NS19, le pic visible à haute température correspond justement à de la cristallisation. En effet il apparait dans le facteur de structure des pics fins, qui correspondent à la cristobalite. La température à laquelle apparait ce maximum, 600°C, est plus faible que la température sondée en Raman, où nous n'avions pas constaté de cristallisation. La cristallisation que nous observons en SAXS est donc probablement due à des germes issus de la compression, que l'on trouve à l'extrémité des disques obtenus par presse Belt. Hormis ce maximum associé à la cristallisation, on ne constate aucun pic à associer à un état activé. En revanche on remarque une dispersion importante des données. Une analyse plus fine de cette dispersion montre qu'elle correspond au mode d'injection du faisceau, ce qui signifie que la normalisation du signal n'a pas fonctionné. Ceci est dû à un problème lors de l'enregistrement de la puissance du faisceau. Le maximum dans $I(q = 0)$ lié à la cristallisation est du même ordre de grandeur que la dispersion. Comme les fluctuations de densité lors de la cristallisation sont a priori nettement plus marquées que lors de l'état activé que l'on recherche, nous ne pouvons malheureusement pas conclure sur l'existence ou non d'une augmentation des fluctuations de densité pour le verre NS19.

Pour le verre NS9, on observe la présence de deux maxima dans l'évolution de $I(q = 0)$ en fonction de la température. On n'observe pas de cristallisation. Il a été montré que ce verre démixe, mais les images prises par microscopie à force atomique (AFM) montrent que le verre reste stable à 400°C [51], or les images AFM constituent un des meilleurs moyens pour identifier une démixion [52]. Le premier maximum est donc bien un processus de relaxation, et le deuxième est probablement lié à une démixion. Il est important de rappeler qu'on ne peut pas discriminer entre des fluctuations de densités et des fluc-

tuations de compositions. C'est donc par analogie avec la silice que nous avançons qu'il s'agit de fluctuations de densité. Si les processus de relaxation interviennent avant les phénomènes de démixion, le maximum constaté pour le verre LS19 correspond également à une augmentation des fluctuations de densité.

On va maintenant essayer de faire le lien entre tous les résultats, pour obtenir pour description générale de la relaxation à haute température de verres binaires silice-alcalins densifiés.

- Les résultats Brillouin montrent que les processus de relaxation sont multiples, qu'ils s'activent en même temps pour les verres NS et à des plus hautes températures pour le verre LS19. On retrouve ce schéma pour la température du maximum de la bande D2, la température à laquelle la bande principale évolue de façon significative, et la température du maximum de $I(q = 0)$.
- L'évolution des bandes de vibration des Qn montre que, de ce point de vue, les verres NS19 et LS19 sont similaires. Pour ces verres, l'évolution en température est immédiate, pas pour le NS9. Pour tous ces verres, on atteint un plateau à une température identique.
- On retrouve un état activé qui se caractérise par une augmentation des fluctuations de densité. Cet état est actif sur une échelle de quelques distances inter-atomiques (ΔD2) et à longue distance ($I(q = 0)$), mais pas entre les deux. Les deux fluctuations de densité apparaissent aux mêmes températures. L'importance des fluctuations de densité à courte distance est liée au volume libre disponible.

On peut ressortir trois caractéristiques majeures des relaxations :

- La relaxation à haute température de verres densifiés dépolymérisés nécessite toujours un état activé, caractérisé par une augmentation des fluctuations de densité à large et courte échelle de distance. Les fluctuations de densité à courte distance sont plus importantes quand le volume libre accessible est faible.
- Pour les proportions d'oxydes d'alcalins étudiés, la taille (ou le champ de force) du cation détermine la température à laquelle le squelette de silice évolue. Plus un cation est gros, plus son impact sur ce squelette de silice est important. Cela tend à faire baisser les énergies d'activation, et la relaxation a lieu à plus basse température.
- Au niveau des espèces dépolymérisées Qn, on observe un transfert des unités Q_2 vers les unités Q_3. C'est le taux de dopage qui détermine la dynamique de cette transformation, et pas la nature du cation (pour des cations alcalins, de même valence).

6.5 Conclusion

Nous avons étudié les relaxations de verres binaires de silice et d'oxydes d'alcalins, densifiés à haute pression et à haute température, et relaxés à haute température. Pour obtenir une image complète des phénomènes de relaxation, nous avons imagé ces transformations par spectroscopies Raman et Brillouin, et par diffraction et diffusion aux petits angles de rayons X. L'utilisation de ces différentes sondes structurales nous ont per-

mis d'identifier et de discriminer les rôles du cation suivant sa nature et sa proportion.
On a montré que la relaxation prend place à travers différents processus, activés à différentes températures. L'impact des cations réside principalement dans la diminution de l'espace libre et l'augmentation du désordre à une certaine échelle, mais on retrouve toujours un état activé caractérisé par une augmentation de l'inhomogénéité, via les fluctuations de densité. Comme au chapitre précédent, l'existence d'un état activé lors de la relaxation renforce l'idée d'une transition entre différents états amorphes. La persistance de cet état activé avec la dépolymérisation tend à montrer l'universalité de la transition entre un état amorphe qui correspond au verre densifié et un état amorphe qui correspond au verre pritine non-densifié.
Pour étendre cette étude, il serait intéressant d'étudier ces processus de relaxation dans un verre plus complexe, plus dépolymérisé, pour se rapprocher des compositions industrielles. Nous avons commencé à étendre cette étude au verre NS3, qui contient 25% d'oxyde de sodium Na_2O, pour augmenter les possibles effets de mobilité ionique. La prochaine étape serait d'étudier ces phénomènes de relaxation dans les verres contenant des ions ayant d'autres valences, typiquement des alcalino-terreux, avec des proportions similaires. Il serait également intéressant de synthétiser des verres avec différentes espèces dépolymérisantes, pour évaluer par exemple l'effet du mélange d'alcalins [125].

Conclusion

J'ai rapporté dans ce mémoire l'ensemble des résultats issus des travaux de recherches qui ont été réalisés lors de ma thèse. Ces travaux portent sur l'étude de la structure des verres d'oxyde silicatés et de verre de GeO_2 lors de transformations associées à la densification en pression et en température, ou à la relaxation en température de verres densifiés. Nous avons synthétisé des verres de différentes compositions avec lesquels nous avons conduit différentes expériences pour développer plusieurs axes de réflexion, afin de répondre de la manière la plus complète possible à cette problématique.
Nous avions vu en introduction que les transformations structurales que nous avons étudiées pouvaient être associées à des transitions entre différents états amorphes selon la théorie du polyamorphisme. Comme cette théorie fait débat, nous allons d'abord conclure en détaillant l'apport de nos résultats sur la compréhension de la structure vitreuse, puis nous essaierons d'apporter des éléments pour répondre à la question du polyamorphisme.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la structure *in-situ* d'un verre GeO_2 entièrement polymérisé lors d'une compression à haute température. Nos mesures ont permis de montrer que la densification d'un verre par une compression à haute température se produit selon des changements structuraux qui diffèrent selon la pression. Lorsque la pression est supérieure à la limite élastique à température ambiante (4 GPa), nos conclusions rejoignent les études déjà réalisées [145], qui montrent que les changements structuraux observés à température ambiante (le changement de coordinence du germanium) sont favorisés par la température. Pour des pressions inférieures à la limite élastique à température ambiante, nos résultats montrent que la température influe sur la connectivité entre les tétraèdres. En revanche, l'intégrité du tétraèdre GeO_4 est préservée sur une plage de températures allant de la température ambiante à des températures proches de la température de transition vitreuse. En nous basant sur nos résultats, nous validons de manière expérimentale un modèle issu de simulations numériques [152]. Ce modèle permet d'expliquer la diminution de la limite élastique lorsque la compression est assistée par l'application de hautes températures [149], fait qui a été observé depuis des décennies mais qui, à notre connaissance, n'a jamais été expliqué [2,11,124,129–131].

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'impact du degré de dépolymérisation sur les mécanismes structuraux mis en jeu lors de la compression des verres. Plus particulièrement, nous avons synthétisé des verres binaires contenant de la silice SiO_2 et des proportions variables d'oxyde de sodium Na_2O, afin de réaliser la jonction entre la silice [55,123,159] et les verres fortement dépolymérisés, contenant plus de 20% d'oxyde d'alcalin [157]. Notre étude *ex-situ* par spectroscopie Raman d'échantillons densifiés à la suite de compression à des pressions variables nous a permis de montrer que l'ajout 5% de Na_2O dans un verre de silice suffit pour baisser la limite élastique à

température ambiante de 8,5 GPa [159] à 5 GPa environ.
L'étude *in-situ* de deux cycles de compression et décompression successifs jusqu'à 18-19 GPa sur les différentes compositions synthétisées nous a permis de monter l'existence de deux schémas de densification différents, qui mettent en jeu deux types de changements structuraux différents. En-deçà de 10% de Na_2O, les changements structuraux responsables de la déformation irréversible sont similaires à ceux observés dans la silice, c'est à dire que la plasticité de ces verres s'explique principalement par les ruptures de liaisons associées au changement de coordinence de l'atome de silicium sous pression. Au-delà de 15% de Na_2O, la plasticité des verres s'explique par des changements structuraux complexes, qui impliquent des variations dans la distribution des espèces Qn. On constate également un couplage entre ces variations et le changement de coordinence de l'atome de silicium lors de la décompression. Pour avancer davantage, et expliciter ces changements structuraux que l'on observe lors de la compression quand la proportion de Na_2O dépasse 15%, nous allons commencer une collaboration pour exploiter des simulations numériques déjà réalisées sur ces verres [161].

Dans les deux derniers chapitres, nous avons privilégié une approche originale, où nous avons étudié la structure de verres lors de la transformation inverse par rapport à la densification. En effet, nous avons commencé par densifier des échantillons selon des cycles P,T irréversibles, que nous avons par la suite soumis à des hautes températures. Nous avons alors suivi *in-situ* la relaxation en température de ces échantillons préalablement densifiés. En diversifiant les techniques d'analyses à l'aide de la spectroscopie Raman et de diffraction et diffusion des rayons X, nous avons pu observer la structure du verre sur toutes les échelles de distance.
Dans le cinquième chapitre, nous avons densifié du verre de silice selon différents cycles de compression/décompression à différentes pressions et températures, afin d'expliciter la dépendance des relaxations à ces deux paramètres de compression. A partir des énergies d'activation des processus et des paramètres de relaxation, nous avons montré que l'application de hautes températures lors de la compression mènent à des structures vitreuses plus stables et moins contraintes. Nous avons montré qu'il existe une énergie interne mécanique résiduelle après le cycle compression/décompression, qui est associée à une contrainte microscopique. Nous menons actuellement des études par calorimétrie pour mettre directement en évidence la relaxation de ces contraintes internes.
Le suivi des différentes échelles d'ordre structural du verre lors de la relaxation nous a permis de montrer que la relaxation du verre densifié vers le verre pristine met en jeu un état transitoire, ou état activé, qui correspond à une augmentation des fluctuations de densité. Ces fluctuations de densité apparaissent à tous les ordres structuraux du verre, sur des distances qui vont de quelques angströms à quelques nanomètres. Nous constatons l'existence de cet état activé quels que soient les paramètres de densification du verre. Pour approfondir la question de l'universalité de cet état transitoire, nous constatons que, sur une échelle de distance restreinte, l'amplitude de l'augmentation des fluctuations de densité ne dépend pas non plus des paramètres de densifications. A des échelles de distances plus importantes, l'inhnomogénéité seuil qui correspond à l'état activé est indépendante des paramètres de compression, mais l'hétérogénéité initiale de la structure densifiée est prise en compte.
Dans le dernier chapitre, nous avons étudié l'influence de la polymérisation sur cet état

activé. Nous avons synthétisé des verres binaires comportant différentes proportions de silice SiO_2 et d'oxyde d'alcalin $SiO_{2/}Na_2O$ ou $SiO_{2/}Li_2O$, puis nous avons densifié ces verres. Lors de cette étude nous avons réalisé des relaxations similaires, en suivant toujours la structure vitreuse de manière *in-situ*. On retrouve, comme mis en évidence au chapitre précédent et pour toutes les compositions étudiées, un état activé qui se caractérise par une augmentation des fluctuations de densité. En revanche, on observe que l'inhomogénéité augmente surtout à courte distance, au niveau des petits cycles, et à grande distance, au-delà du nanomètre et au niveau des fluctuations des modules élastiques. Entre les deux, la désorganisation de la structure apportée par la dépolymérisation limite grandement une nouvelle augmentation de l'inhomogénéité.

Les résultats des troisième et quatrième chapitres ne permettent pas d'apporter de nouvelles réponses sur la question du polyamorphisme, car on ne constate pas de changement structural abrupt, qui partage les caractéristiques de transition de phase du premier ou du deuxième ordre. En revanche, l'existence d'un état activé lors de la relaxation de verres densifiés vers leur état non densifié est cohérent avec l'existence d'une transition entre deux états amorphes. Sur la base de ce résultat, nous appuyons le concept du polyamorphisme.

Bibliographie

[1] P. W. Bridgman and I. Simon, "Effects of very high pressures on glass," Journal of Applied Physics **24**, 405–413 (1953).

[2] J. D. Mackenzie, "High-pressure effects on oxide glasses : II, subsequent heat treatment," Journal of the American Ceramic Society **46**, 470–476 (1963).

[3] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, "Raman spectroscopy of SiO_2 glass at high pressure," Phys. Rev. Lett. **57**, 747–750 (1986).

[4] O. Mishima, L. Calvert, and E. Whalley, "An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure," Nature **314**, 76–78 (1985).

[5] L. P. Singh, B. Issenmann, and F. Caupin, "Pressure dependence of viscosity in supercooled water and a unified approach for thermodynamic and dynamic anomalies of water," Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, 4312–4317 (2017).

[6] P. McMillan, "Phase transitions - Jumping between liquid states," Nature **403**, 151–152 (2000).

[7] P. F. McMillan, M. Wilson, M. C. Wilding, D. Daisenberger, M. Mezouar, and G. N. Greaves, "Polyamorphism and liquid–liquid phase transitions : challenges for experiment and theory," Journal of Physics : Condensed Matter **19**, 415101 (2007).

[8] D. Machon, F. Meersman, M. Wilding, M. Wilson, and P. McMillan, "Pressure-induced amorphization and polyamorphism : Inorganic and biochemical systems," Progress in Materials Science **61**, 216 – 282 (2014).

[9] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux* (Masson, 1984).

[10] T. Gross and M. Tomozawa, "Fictive temperature of GeO_2 glass : Its determination by IR method and its effects on density and refractive index," Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 4762 – 4766 (2007).

[11] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda, and A. Moréac, "Poisson's ratio and the densification of glass under high pressure," Phys. Rev. Lett. **100**, 225501 (2008).

[12] T. Ishihara, Y. Shirakawa, T. Iida, N. Kitamura, M. Matsukawa, N. Ohtori, and N. Umesaki, "Brillouin scattering in densified GeO_2 glasses," Japanese Journal of Applied Physics **38**, 3062 (1999).

[13] K. Ngai, "Why the glass transition problem remains unsolved ?" Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 709 – 718 (2007). Proceedings of the 8th International Workshop on Non-Crystalline Solids.

[14] K. Ngai, K. Grzybowska, A. Grzybowski, E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, and S. Capaccioli, "Recent advances in fundamental understanding of glass transition," Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 5085 – 5088 (2008). Proceedings of the 9th International Workshop on Non-Crystalline Solids.

[15] K. Rao, *Structural Chemistry of Glasses* (Elsevier, 2002).

[16] S. Elliott, "Medium-range structural order in covalent amorphous solids," Nature **354**, 445–452 (1991).

[17] H. Poulsen, J. Neuefeind, H.-B. Neumann, J. Schneider, and M. Zeidler, "Amorphous silica studied by high energy x-ray diffraction," Journal of Non-Crystalline Solids **188**, 63 – 74 (1995).

[18] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, and J. F. Stebbins, "Correlated structural distributions in silica glass," Phys. Rev. B **70**, 064202 (2004).

[19] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. S. Henderson, "The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2," Journal of Physics : Condensed Matter **18**, R753 (2006).

[20] J. Neuefeind and K.-D. Liss, "Bond angle distribution in amorphous germania and silica," Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **100**, 1341–1349 (1996).

[21] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, and K. Trachenko, "Refinement of the Si – O – Si bond angle distribution in vitreous silica," Journal of Physics : Condensed Matter **17**, S67 (2005).

[22] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, "Structure of rings in vitreous SiO_2," Phys. Rev. B **47**, 3053–3062 (1993).

[23] W. Jin, R. K. Kalia, P. Vashishta, and J. P. Rino, "Structural transformation in densified silica glass : A molecular-dynamics study," Phys. Rev. B **50**, 118–131 (1994).

[24] L. Huang, L. Duffrène, and J. Kieffer, "Structural transitions in silica glass : thermomechanical anomalies and polyamorphism," Journal of Non-Crystalline Solids **349**, 1 – 9 (2004). Glass Science for High Technology. 16th University Conference on Glass Science.

[25] P. Koziatek, J. Barrat, and D. Rodney, "Short- and medium-range orders in asquenched and deformed SiO_2 glasses : An atomistic study," Journal of Non-Crystalline Solids **414**, 7 – 15 (2015).

[26] N. S. Shcheblanov, B. Mantisi, P. Umari, and A. Tanguy, "Detailed analysis of plastic shear in the raman spectra of SiO_2 glass," Journal of Non-Crystalline Solids **428**, 6 – 19 (2015).

[27] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," Journal of the American Chemical Society **54**, 3841–3851 (1932).

[28] E. Porai-Koshits, "Structure of glass : The struggle of ideas and prospects," Journal of Non-Crystalline Solids **73**, 79 – 89 (1985).

[29] M. Foret, B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, H. Casalta, and B. Dorner, "Is there a ioffe–regel limit for sound propagation in glasses ?" Physica B : Condensed Matter **263–264**, 264 – 267 (1999).

[30] M. Foret, B. Hehlen, and Éric Courtens, "The vibrations of glasses near the end of acoustic branches," Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics-Astrophysics **2**, 285 – 302 (2001).

[31] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen, and R. Vacher, "The vibrational modes of glasses," Solid State Communications **117**, 187 – 200 (2001).

[32] G. Monaco and V. M. Giordano, "Breakdown of the debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses," Proceedings of the National Academy of Sciences **106**, 3659–3663 (2009).

[33] H. Mizuno, S. Mossa, and J.-L. Barrat, "Measuring spatial distribution of the local elastic modulus in glasses," Phys. Rev. E **87**, 042306 (2013).

[34] H. Mizuno, S. Mossa, and J.-L. Barrat, "Acoustic excitations and elastic heterogeneities in disordered solids," Proceedings of the National Academy of Sciences **111**, 11949–11954 (2014).

[35] G. N. Greaves and S. Sen, "Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids," Advances in Physics **56**, 1–166 (2007).

[36] G. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. Gurman, "Local-Structure of Silicate-Glasses," Nature **293**, 611–616 (1981).

[37] G. Greaves, "Exafs and the structure of glass," Journal of Non-Crystalline Solids **71**, 203 – 217 (1985).

[38] G. Greaves, W. Smith, E. Giulotto, and E. Pantos, "Local structure, microstructure and glass properties," Journal of Non-Crystalline Solids **222**, 13 – 24 (1997).

[39] P. Jund, W. Kob, and R. Jullien, "Channel diffusion of sodium in a silicate glass," Phys. Rev. B **64**, 134303 (2001).

[40] E. Sunyer, P. Jund, and R. Jullien, "Matrix-controlled channel diffusion of sodium in amorphous silica," Journal of Physics : Condensed Matter **15**, L431 (2003).

[41] A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, and H. Schober, "Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses," Phys. Rev. Lett. **93**, 027801 (2004).

[42] M. Bauchy and M. Micoulaut, "From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates," Phys. Rev. B **83**, 184118 (2011).

[43] G. Molnár, P. Ganster, J. Török, and A. Tanguy, "Sodium effect on static mechanical behavior of md-modeled sodium silicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **440**, 12 – 25 (2016).

[44] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica. i," Journal of Non-Crystalline Solids **5**, 123 – 175 (1970).

[45] L. Bressel, D. de Ligny, C. Sonneville, V. Martinez, V. Mizeikis, R. Buividas, and S. Juodkazis, "Femtosecond laser induced density changes in GeO_2 and SiO_2 glasses : fictive temperature effect," Opt. Mater. Express **1**, 605–613 (2011).

[46] L. Bressel, D. de Ligny, C. Sonneville, V. Martinez-Andrieux, and S. Juodkazis, "Laser-induced structural changes in pure GeO_2 glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 2637 – 2640 (2011). Proceedings of the 11th Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM11) Paris, France June 28- July 2, 2010.

[47] T. Deschamps, "Etude des déformations élastique et plastique des verres de silice et silico-calciques sous hautes-pressions hydrostatiques et indentation par spectrométrie raman," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (2009).

[48] A. Kassir Bodon, "Déformation plastique des verres silicates sous différentes sollicitations mécaniques," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (2014).

[49] T. Deschamps, A. Kassir-Bodon, C. Sonneville, J. Margueritat, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon, "Permanent densification of compressed silica glass : a raman-density calibration curve," Journal of Physics : Condensed Matter **25**, 025402 (2013).

[50] B. Mysen and P. Richet, *Silicate Glasses and Melts*, vol. 10 (Elsevier, 2002).

[51] Q. Zhao, M. Guerette, G. Scannell, and L. Huang, "In-situ high temperature raman and brillouin light scattering studies of sodium silicate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 3418 – 3426 (2012). Glasses for Energy.

[52] A. Hodroj, P. Simon, P. Florian, M.-H. Chopinet, and Y. Vaills, "Phase separation and spatial morphology in sodium silicate glasses by AFM, light scattering and NMR," Journal of the American Ceramic Society **96**, 2454–2460 (2013).

[53] J. E. Shelby, "Property/morphology relations in alkali silicate glasses," Journal of the American Ceramic Society **66**, 754–757 (1983).

[54] B. M. Wright and J. E. Shelby, "Phase separation and the mixed alkali effect," Physics and Chemistry of Glasses **41** (2000).

[55] P. S. Salmon and A. Zeidler, "Networks under pressure : the development of in situ high-pressure neutron diffraction for glassy and liquid materials," Journal of Physics : Condensed Matter **27**, 133201 (2015).

[56] J. Tsuchiya and M. Mookherjee, "Crystal structure, equation of state, and elasticity of phase H ($MgSiO_4H_2$) at Earth's lower mantle pressures," Scientific Reports **5** (2015).

[57] J. C. Chervin, B. Canny, J. M. Besson, and P. Pruzan, "A diamond anvil cell for IR microspectroscopy," Review of Scientific Instruments **66**, 2595–2598 (1995).

[58] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. L. Marchand, "Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media," Journal of Physics D : Applied Physics **42**, 075413 (2009).

[59] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar," Journal of Applied Physics **46**, 2774–2780 (1975).

[60] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 mbar," Journal of Applied Physics **49**, 3276–3283 (1978).

[61] J. C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli, "Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells," High Pressure Research **21**, 305–314 (2001).

[62] C. Sanchez-Valle, I. Daniel, B. Reynard, R. Abraham, and C. Goutaudier, "Optimization of sm3+ fluorescence in Sm-doped yttrium aluminum garnet : Application to pressure calibration in diamond-anvil cell at high temperature," Journal of Applied Physics **92**, 4349–4353 (2002).

[63] S. V. Raju, J. M. Zaug, B. Chen, J. Yan, J. W. Knight, R. Jeanloz, and S. M. Clark, "Determination of the variation of the fluorescence line positions of ruby, strontium tetraborate, alexandrite, and samarium-doped yttrium aluminum garnet with pressure and temperature," Journal of Applied Physics **110**, 023521 (2011).

[64] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y. L. Godec, and B. Canny, "Optical pressure sensors for high-pressure high-temperature studies in a diamond anvil cell," High Pressure Research **27**, 447–463 (2007).

[65] N. J. Hess and G. J. Exarhos, "Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in Sm – YAG-a new pressure calibrant," High Pressure Research **2**, 57–64 (1989).

[66] N. J. Hess and D. Schiferl, "Pressure and temperature dependence of laser-induced fluorescence of Sm : YAG to 100 kbar and 700°C and an empirical model," Journal of Applied Physics **68**, 1953–1960 (1990).

[67] S. Yamaoka, O. Shimomura, and O. Fukunaga, "Simultaneous measurements of temperature and pressure by the ruby fluorescence line," Proceedings of the Japan Academy, Series B **56**, 103–107 (1980).

[68] D. D. Ragan, R. Gustavsen, and D. Schiferl, "Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K," Journal of Applied Physics **72**, 5539–5544 (1992).

[69] L. Landau and L. E., *Electrodynamique des milieux continus* (Mir, 1990), 2nd ed.

[70] H. Kuzmani, *Solid-State Spectroscopy* (Springer, 2009).

[71] D. A. Long, *The Raman Effect : A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules* (John Wiley and Sons, 2002).

[72] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).

[73] A. Boukenter, "Structure à courte et moyenne distance des matériaux amorphes et hétérogènes : Etude par diffusion raman basse fréquence," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (1988).

[74] J. L. Rousset, "Structure et transformation des matériaux amorphes et hétérogènes - diffusion raman basse fréquence," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (1989).

[75] T. Achibat, "Etude de la structure à l'échelle nanométrique des verres inorganiques et de polymères par diffusion raman basse fréquence," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).

[76] R. Shuker and R. W. Gammon, "Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials," Phys. Rev. Lett. **25**, 222–225 (1970).

[77] A. P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, and A. Wischnewski, "Comparison of raman- and neutron-scattering data for glass-forming systems," Phys. Rev. B **52**, R9815–R9818 (1995).

[78] N. Ahmad, T. Hussain, and C. J. Adkins, "Low-frequency vibrational states in spectrosil-b," Journal of Physics : Condensed Matter **5**, 147 (1993).

[79] T. Achibat, A. Boukenter, and E. Duval, "Correlation effects on raman scattering from low-energy vibrational modes in glasses. ii. experimental results," The Journal of Chemical Physics **99**, 2046–2051 (1993).

[80] G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fontana, A. Leonardi, G. A. Saunders, and A. Brodin, "Excess of low-energy excitations in glasses," Phys. Rev. B **52**, 9342–9353 (1995).

[81] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello, "Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra," Phys. Rev. Lett. **95**, 075505 (2005).

[82] B. Hehlen and G. Simon, "The vibrations of vitreous silica observed in hyper-raman scattering," Journal of Raman Spectroscopy **43**, 1941–1950 (2012).

[83] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in $a\mathrm{X}_2$ glasses : From molecular to band-like modes," Phys. Rev. B **15**, 4030–4038 (1977).

[84] A. Pasquarello and R. Car, "Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica," Phys. Rev. Lett. **80**, 5145–5147 (1998).

[85] P. Umari, X. Gonze, and A. Pasquarello, "Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the raman spectrum," Phys. Rev. Lett. **90**, 027401 (2003).

[86] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit, "Signature of small rings in the raman spectra of normal and compressed amorphous silica : A combined classical and ab initio study," Phys. Rev. B **68**, 184202 (2003).

[87] M. Wilson, P. A. Madden, M. Hemmati, and C. A. Angell, "Polarization effects, network dynamics, and the infrared spectrum of amorphous SiO_2," Phys. Rev. Lett. **77**, 4023–4026 (1996).

[88] B. Hehlen and D. R. Neuville, "Raman response of network modifier cations in alumino-silicate glasses," The Journal of Physical Chemistry B **119**, 4093–4098 (2015).

[89] J. Stebbins, P. McMillan, and D. Dingwell, *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, Reviews in mineralogy (Mineralogical Society of America, 1995).

[90] W. J. Malfait, V. P. Zakaznova-Herzog, and W. E. Halter, "Quantitative Raman spectroscopy : Speciation of Na-silicate glasses and melts," American Mineralogist **93**, 1505–1518 (2008). Frontiers of Mineral Sciences Meeting, Cambridge, ENGLAND, 2007.

[91] P. McMillan, "Structural studies of silicate-glasses and melts - Applications and limitations of Raman-spectroscopy," American Mineralogist **69**, 622–644 (1984).

[92] X. Xue, J. Stebbins, M. Kanzaki, P. McMillan, and B. Poe, "Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural-changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa - NMR, Raman and infrared-spectroscopy," American Mineralogist **76**, 8–26 (1991).

[93] D. Heiman, D. S. Hamilton, and R. W. Hellwarth, "Brillouin scattering measurements on optical glasses," Phys. Rev. B **19**, 6583–6592 (1979).

[94] A. Polian, "Brillouin scattering at high pressure : an overview," Journal of Raman Spectroscopy **34**, 633–637 (2003).

[95] C. Weigel, A. Polian, M. Kint, B. Rufflé, M. Foret, and R. Vacher, "Vitreous silica distends in helium gas : Acoustic versus static compressibilities," Phys. Rev. Lett. **109**, 245504 (2012).

[96] L. Sui, L. Huang, P. Podsiadlo, N. A. Kotov, and J. Kieffer, "Brillouin light scattering investigation of the mechanical properties of layer-by-layer assembled cellulose nanocrystal films," Macromolecules **43**, 9541–9548 (2010).

[97] P. Hariharan and D. Sen, "Double-passed fabry-perot interferometer," J. Opt. Soc. Am. **51**, 398–399 (1961).

[98] R. Mock, B. Hillebrands, and R. Sandercock, "Construction and performance of a brillouin scattering set-up using a triple-pass tandem fabry-perot interferometer," Journal of Physics E : Scientific Instruments **20**, 656 (1987).

[99] A. Girard, "Etude du confinement acoustique dans des nano-structures métalliques et semiconductrices par diffusion raman basse fréquence," Ph.D. thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (2016).

[100] J. Sandercock, *Tandem Fabry-Perot Interferometer- Operator Manual.* (1995).

[101] D. A. Keen and M. T. Dove, "Local structures of amorphous and crystalline phases of silica, SiO_2 , by neutron total scattering," Journal of Physics : Condensed Matter **11**, 9263 (1999).

[102] S. R. Elliott, "Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses," Phys. Rev. Lett. **67**, 711–714 (1991).

[103] G. D'Angelo, C. Crupi, M. n. Gonzalez, E. Basile, V. Conti Nibali, and C. Mondelli, "Prepeak and first sharp diffraction peak in the structure factor of (cs2o)0.14(b2o3)0.86 glass : Influence of temperature," The Journal of Physical Chemistry B **114**, 12565–12571 (2010). PMID : 20843072.

[104] O. Majérus, L. Cormier, G. Calas, and B. Beuneu, "A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt," Chemical Geology **213**, 89 – 102 (2004). 7th Silicate Melt Workshop.

[105] C. Lin, L. E. Busse, S. R. Nagel, and J. Faber, "Temperature dependence of the structure factor of GeS_2 glass," Phys. Rev. B **29**, 5060–5062 (1984).

[106] J. M. Zaug, A. K. Soper, and S. M. Clark, "Pressure-dependent structures of amorphous red phosphorus and the origin of the first sharp diffraction peaks," Nature Materials **7**, 890–899 (2008).

[107] S. Susman, D. Price, K. Volin, R. Dejus, and D. Montague, "Intermediate-range order in binary chalcogenide glasses : The first sharp diffraction peak," Journal of Non-Crystalline Solids **106**, 26 – 29 (1988).

[108] I. T. Penfold and P. S. Salmon, "A neutron diffraction study on the structure of molten $GeSe_2$: the Ge coordination environment," Journal of Physics : Condensed Matter **2**, SA233 (1990).

[109] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, and W. S. Howells, "Tetrahedral coordination of zn ions in molten zinc halides," The Journal of Chemical Physics **94**, 5071–5076 (1991).

[110] S. R. Elliott, "The origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses and liquids," Journal of Physics : Condensed Matter **4**, 7661 (1992).

[111] S. Elliott, "Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses," Journal of Non-Crystalline Solids **182**, 40 – 48 (1995).

[112] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, "Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys," Phys. Rev. B **2**, 3004–3012 (1970).

[113] Q. Mei, C. J. Benmore, S. Sen, R. Sharma, and J. L. Yarger, "Intermediate range order in vitreous silica from a partial structure factor analysis," Phys. Rev. B **78**, 144204 (2008).

[114] A. C. Wright, "Neutron scattering from vitreous silica. v. the structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies ?" Journal of Non-Crystalline Solids **179**, 84 – 115 (1994).

[115] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price, "Temperature dependence of the first sharp diffraction peak in vitreous silica," Phys. Rev. B **43**, 11076–11081 (1991).

[116] C. Crupi, G. Carini, M. González, and G. D'Angelo, "Origin of the first sharp diffraction peak in glasses," Phys. Rev. B **92**, 134206 (2015).

[117] A. Guinier and F. G., *Small-Angle Scattering of X-Rays* (John Wiley and Sons, 1955).

[118] A. M. Levelut and A. Guinier, "X-Rays scattering at small angles by homogeneous substances," Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie **90**, 445–& (1967).

[119] L. Landau and L. E., *Physique statistique* (Mir, 1984), 2nd ed.

[120] F. H. Stillinger, P. G. Debenedetti, and S. Sastry, "Resolving vibrational and structural contributions to isothermal compressibility," The Journal of Chemical Physics **109**, 3983–3988 (1998).

[121] N. L. Laberge, V. V. Vasilescu, C. J. Montrose, and P. B. Macedo, "Equilibrium compressibilities and density fluctuations in K_2O–SiO_2 glasses," Journal of the American Ceramic Society **56**, 506–509 (1973).

[122] V. V. Golubkov, V. N. Bogdanov, A. Y. Pakhnin, V. A. Solovyev, E. V. Zhivaeva, V. O. Kabanov, O. V. Yanush, S. V. Nemilov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, and D. Quitmann, "Microinhomogeneities of glasses of the system PbO-SiO_2," The Journal of Chemical Physics **110**, 4897–4906 (1999).

[123] C. Martinet, A. Kassir-Bodon, T. Deschamps, A. Cornet, S. L. Floch, V. Martinez, and B. Champagnon, "Permanently densified SiO_2 glasses : a structural approach," Journal of Physics : Condensed Matter **27**, 325401 (2015).

[124] M. Guerette, M. R. Ackerson, J. Thomas, F. Yuan, E. B. Watson, D. Walker, and L. Huang, "Structure and Properties of Silica Glass Densified in Cold Compression and Hot Compression," SCIENTIFIC REPORTS **5** (2015).

[125] M. M. Smedskjaer, S. J. Rzoska, M. Bockowski, and J. C. Mauro, "Mixed alkaline earth effect in the compressibility of aluminosilicate glasses," The Journal of Chemical Physics **140**, 054511 (2014).

[126] C. Weigel, C. L. Losq, R. Vialla, C. Dupas, S. Clément, D. R. Neuville, and B. Rufflé, "Elastic moduli of $XAlSiO_4$ aluminosilicate glasses : effects of charge-balancing cations," Journal of Non-Crystalline Solids **447**, 267 – 272 (2016).

[127] T. Gavenda, O. Gedeon, and K. Jurek, "Irradiation induced densification and its correlation with three-membered rings in vitreous silica," Journal of Non-Crystalline Solids **425**, 61 – 66 (2015).

[128] D. J. Durben and G. H. Wolf, "Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in GeO_2 glass," Phys. Rev. B **43**, 2355–2363 (1991).

[129] J. Arndt and D. Stöffler, "Anomalous chnges in some properties of silica glass densified at very high pressure," Physics and Chemistry of Glasses **10**, 117–& (1969).

[130] S. Höfler and F. Seifert, "Volume relaxation of compacted SiO_2 glass : a model for the conservation of natural diaplectic glasses," Earth and Planetary Science Letters **67**, 433 – 438 (1984).

[131] B. T. Poe, C. Romano, and G. Henderson, "Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica," Journal of Non-Crystalline Solids **341**, 162 – 169 (2004).

[132] T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, J. Bruneel, and B. Champagnon, "Low-frequency raman scattering under high pressure in diamond anvil cell : Experimental protocol and application to GeO_2 and SiO_2 boson peaks," Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 3156 – 3160 (2012).

[133] S. K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G. D. Cody, and B. O. Mysen, "Structure of B_2O_3 glass at high pressure : A ^{11}B solid-state NMR study," Phys. Rev. Lett. **94**, 165507 (2005).

[134] D. Marrocchelli, M. Salanne, and P. A. Madden, "High-pressure behaviour of GeO_2 : a simulation study," Journal of Physics : Condensed Matter **22**, 152102 (2010).

[135] G. Lelong, L. Cormier, G. Ferlat, V. Giordano, G. S. Henderson, A. Shukla, and G. Calas, "Evidence of fivefold-coordinated ge atoms in amorphous GeO_2 under pressure using inelastic x-ray scattering," Phys. Rev. B **85**, 134202 (2012).

[136] T. Sato and N. Funamori, "Sixfold-coordinated amorphous polymorph of SiO_2 under high pressure," Phys. Rev. Lett. **101**, 255502 (2008).

[137] M. Vaccari, G. Aquilanti, S. Pascarelli, and O. Mathon, "A new EXAFS investigation of local structural changes in amorphous and crystalline GeO_2 at high pressure," Journal of Physics : Condensed Matter **21**, 145403 (2009).

[138] M. Micoulaut, X. Yuan, and L. Hobbs, "Co-ordination and intermediate-range order alterations in densified germania," Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 1961 – 1965 (2007). Proceedings of the 10th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials.

[139] J.-F. Lin, H. Fukui, D. Prendergast, T. Okuchi, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, C.-S. Yoo, A. Trave, P. Eng, M. Y. Hu, and P. Chow, "Electronic bonding transition in compressed SiO_2 glass," Phys. Rev. B **75**, 012201 (2007).

[140] G. D. Mukherjee, S. N. Vaidya, and V. Sugandhi, "Direct observation of amorphous to amorphous apparently first-order phase transition in fused quartz," Phys. Rev. Lett. **87**, 195501 (2001).

[141] K. Trachenko and M. T. Dove, "Compressibility, kinetics, and phase transition in pressurized amorphous silica," Phys. Rev. B **67**, 064107 (2003).

[142] K. Trachenko and M. T. Dove, "Intermediate state in pressurized silica glass : Reversibility window analogue," Phys. Rev. B **67**, 212203 (2003).

[143] K. Trachenko, M. T. Dove, V. Brazhkin, and F. S. El'kin, "Network rigidity and properties of SiO_2 and GeO_2 glasses under pressure," Phys. Rev. Lett. **93**, 135502 (2004).

[144] Y. Inamura, Y. Katayama, W. Utsumi, and K.-i. Funakoshi, "Transformations in the intermediate-range structure of SiO_2 glass under high pressure and temperature," Phys. Rev. Lett. **93**, 015501 (2004).

[145] G. Shen, H.-P. Liermann, S. Sinogeikin, W. Yang, X. Hong, C.-S. Yoo, and H. Cynn, "Distinct thermal behavior of GeO_2 glass in tetrahedral, intermediate, and octahedral forms," Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 14576–14579 (2007).

[146] C.-Y. Li and M. Tomozawa, "Fictive temperature and fictive pressure measurement of silica glasses using FTIR method : For thick samples and samples containing Si – H," Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 3365 – 3371 (2012).

[147] L. Orsingher, A. Fontana, E. Gilioli, G. C. Jr., G. Carini, G. Tripodo, T. Unruh, and U. Buchenau, "Vibrational dynamics of permanently densified GeO_2 glasses : Densification-induced changes in the boson peak," The Journal of Chemical Physics **132**, 124508 (2010).

[148] L. Orsingher, G. Baldi, A. Fontana, and F. Rossi, "The raman coupling function in permanently densified GeO_2 glasses," Philosophical Magazine **91**, 1857–1863 (2011).

[149] C. E. Stone, A. C. Hannon, T. Ishihara, N. Kitamura, Y. Shirakawa, R. N. Sinclair, N. Umesaki, and A. C. Wright, "The structure of pressure-compacted vitreous germania," Journal of Non-Crystalline Solids **293–295**, 769 – 775 (2001). 8th Int. Conf. on Non-Crystalline Materials.

[150] P. Richet, G. Hovis, and B. Poe, "Energetics of pressure-induced densification in GeO_2 glass," Chemical Geology **213**, 41 – 47 (2004). 7th Silicate Melt Workshop.

[151] R. L. Parc, V. Ranieri, J. Haines, M. Cambon, O. Cambon, C. Levelut, and S. Clément, "In situ high pressure and high temperature raman studies of $(1-x)SiO_2xGeO_2$ glasses," Journal of Physics : Condensed Matter **21**, 375109 (2009).

[152] L. Huang and J. Kieffer, "Amorphous-amorphous transitions in silica glass. ii. irreversible transitions and densification limit," Phys. Rev. B **69**, 224204 (2004).

[153] C. Weigel, M. Foret, B. Hehlen, M. Kint, S. Clément, A. Polian, R. Vacher, and B. Rufflé, "Polarized raman spectroscopy of $v - SiO_2$ under rare-gas compression," Phys. Rev. B **93**, 224303 (2016).

[154] P. Richet, "GeO_2 vs SiO_2 : Glass transitions and thermodynamic properties of polymorphs," Physics and Chemistry of Minerals **17**, 79–88 (1990).

[155] T. Kiczenski, C. Ma, E. Hammarsten, D. Wilkerson, M. Affatigato, and S. Feller, "A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition," Journal of Non-Crystalline Solids **272**, 57 – 66 (2000).

[156] M. N. Svenson, M. Guerette, L. Huang, and M. M. Smedskjaer, "Raman spectroscopy study of pressure-induced structural changes in sodium borate glass," Journal of Non-Crystalline Solids **443**, 130 – 135 (2016).

[157] G. H. Wolf, D. J. Durben, and P. F. McMillan, "High-pressure raman spectroscopic study of sodium tetrasilicate $Na_2Si_4O_9$ glass," The Journal of Chemical Physics **93**, 2280–2288 (1990).

[158] T. Deschamps, C. Martinet, J. L. Bruneel, and B. Champagnon, "Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation : a micro-raman study," Journal of Physics : Condensed Matter **23**, 035402 (2011).

[159] C. Sonneville, A. Mermet, B. Champagnon, C. Martinet, J. Margueritat, D. de Ligny, T. Deschamps, and F. Balima, "Progressive transformations of silica glass upon densification," The Journal of Chemical Physics **137**, 124505 (2012).

[160] T. K. Bechgaard, A. Goel, R. E. Youngman, J. C. Mauro, S. J. Rzoska, M. Bockowski, L. R. Jensen, and M. M. Smedskjaer, "Structure and mechanical properties of compressed sodium aluminosilicate glasses : Role of non-bridging oxygens," Journal of Non-Crystalline Solids **441**, 49 – 57 (2016).

[161] G. Molnár, P. Ganster, and A. Tanguy, "Effect of composition and pressure on the shear strength of sodium silicate glasses : An atomic scale simulation study," Phys. Rev. E **95**, 043001 (2017).

[162] C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao, "High-pressure X-ray diffraction of SiO_2 glass," Phys. Rev. Lett. **69**, 1387–1390 (1992).

[163] W. Hummel and J. Arndt, "Anomalous optical relaxation behaviour of densified SiO_2 glass," Journal of Non-Crystalline Solids **109**, 40 – 46 (1989).

[164] J. Arndt, R. Devine, and A. Revesz, "Anomalous behaviour of the refractive index during the annealing of densified, amorphous SiO_2," Journal of Non-Crystalline Solids **131**, 1206 – 1212 (1991).

[165] J. Arndt and W. Hummel, "The general refractivity formula applied to densified silicate glasses," Physics and Chemistry of Minerals **15**, 363–369 (1988).

[166] C.-S. Zha, R. J. Hemley, H.-k. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, "Acoustic velocities and refractive index of SiO_2 glass to 57.5 GPa by brillouin scattering," Phys. Rev. B **50**, 13105–13112 (1994).

[167] L. Wondraczek, S. Krolikowski, and H. Behrens, "Kinetics of pressure relaxation in a compressed alkali borosilicate glass," Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 1859 – 1862 (2010).

[168] M. N. Svenson, R. E. Youngman, Y. Yue, S. J. Rzoska, M. Bockowski, L. R. Jensen, and M. M. Smedskjaer, "Volume and structural relaxation in compressed sodium borate glass," Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 29879–29891 (2016).

[169] J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallée, B. Hehlen, and M. Foret, "Vibrational modes and local order in permanently densified silica glasses : Femtosecond and raman spectroscopy study," Phys. Rev. B **78**, 184203 (2008).

[170] L. P. Dávila, M.-J. Caturla, A. Kubota, B. Sadigh, T. Díaz de la Rubia, J. F. Shackelford, S. H. Risbud, and S. H. Garofalini, "Transformations in the medium-range order of fused silica under high pressure," Phys. Rev. Lett. **91**, 205501 (2003).

[171] Y. Inamura, M. Arai, T. Otomo, N. Kitamura, and U. Buchenau, "Density dependence of the boson peak of vitreous silica," Physica B : Condensed Matter **284–288, Part 2**, 1157 – 1158 (2000).

[172] M. Zanatta, G. Baldi, S. Caponi, A. Fontana, E. Gilioli, M. Krish, C. Masciovecchio, G. Monaco, L. Orsingher, F. Rossi, G. Ruocco, and R. Verbeni, "Elastic properties of permanently densified silica : A raman, brillouin light, and x-ray scattering study," Phys. Rev. B **81**, 212201 (2010).

[173] S. Sugai, H. Sotokawa, D. Kyokane, and A. Onodera, "Bose peak in the raman spectra of densified SiO_2 and GeO_2 glass under high pressure," Physica B : Condensed Matter **219**, 293 – 295 (1996). PHONONS 95.

[174] C. Guillon, J. Burgin, P. Langot, F. Vallée, and B. Hehlen, "Femtosecond spectroscopy of defect modes in silica glasses," Applied Physics Letters **86**, 081909 (2005).

[175] M. Grimsditch, "Annealing and relaxation in the high-pressure phase of amorphous SiO_2," Phys. Rev. B **34**, 4372–4373 (1986).

[176] D. Fioretto, S. Corezzi, S. Caponi, F. Scarponi, G. Monaco, A. Fontana, and L. Palmieri, "Cauchy relation in relaxing liquids," The Journal of Chemical Physics **128**, 214502 (2008).

[177] W. H. Wang, "The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses," Progress in Materials Science **57**, 487 – 656 (2012).

[178] J. K. Krüger, J. Baller, T. Britz, A. le Coutre, R. Peter, R. Bactavatchalou, and J. Schreiber, "Cauchy-like relation between elastic constants in amorphous materials," Phys. Rev. B **66**, 012206 (2002).

[179] P. Grassberger and I. Procaccia, "The long time properties of diffusion in a medium with static traps," The Journal of Chemical Physics **77**, 6281–6284 (1982).

[180] J. Phillips, "Kohlrausch relaxation in electronic and molecular glasses," Chemical Physics **212**, 41 – 46 (1996).

[181] J. Phillips, "Microscopic aspects of stretched exponential relaxation (ser) in homogeneous molecular and network glasses and polymers," Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 3853 – 3865 (2011).

[182] D. Zwillinger, *Table of Integrals, Series, and Products* (Elsevier, 2014).

[183] R. H. Doremus, "Viscosity of silica," Journal of Applied Physics **92**, 7619–7629 (2002).

[184] A. Agarwal and M. Tomozawa, "Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass," Journal of Non-Crystalline Solids **209**, 264 – 272 (1997).

[185] G. Johari, "Calorimetric features of release of plastic deformation induced internal stresses, and approach to equilibrium state on annealing of crystals and glasses," Thermochimica Acta **581**, 14 – 25 (2014).

[186] F. L. Galeener and A. E. Geissberger, "Vibrational dynamics in ^{30}Si-substituted vitreous SiO_2," Phys. Rev. B **27**, 6199–6204 (1983).

[187] B. Hehlen, "Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their raman spectra," Journal of Physics : Condensed Matter **22**, 025401 (2010).

[188] G. Baldi, V. Giordano, G. Monaco, and B. Ruta, "High frequency acoustic attenuation of vitreous silica : New insight from inelastic x-ray scattering," Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 538 – 541 (2011). 6th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems.

[189] Z. Liang and P. Keblinski, "Sound attenuation in amorphous silica at frequencies near the boson peak," Phys. Rev. B **93**, 054205 (2016).

[190] M. Manghnani and B. Singh, *Proceedings of Xth International Congress on Glass, Japan Ceramic Society, Tokyo* (Kunugi, Tashiro, Soga, 1974).

[191] W. Haller, D. H. Blackburn, and J. H. Simmons, "Miscibility gaps in alkali-silicate binaries—data and thermodynamic interpretation," Journal of the American Ceramic Society **57**, 120–126 (1974).

[192] I. Daniel, P. F. McMillan, P. Gillet, and B. T. Poe, "Raman spectroscopic study of structural changes in calcium aluminate $CaAl_2O_4$ glass at high pressure and high temperature," Chemical Geology **128**, 5 – 15 (1996).

[193] N. S. Bagdassarov, J. Maumus, B. Poe, Slutskiv, and V. K. Bulatov, "Pressure dependence of Tg in silicate glasses from electrical impedance measurements," Physics and Chemistry of Glasses **45**, 197–214 (2004).

[194] S. Suzuki and Y. Abe, "The free volume of some oxide glasses at the transition temperature," Journal of Non-Crystalline Solids **43**, 141 – 143 (1981).

[195] S. M. Mazurin, O.V. and S. shvaikovskaya T.P., *handbook of glass data* (Elsevier, 1983).

[196] S. L. Chan and S. R. Elliott, "Theoretical study of the interstice statistics of the oxygen sublattice in vitreous SiO_2," Phys. Rev. B **43**, 4423–4432 (1991).

[197] C. Zhang, Z. Duan, and M. Li, "Interstitial voids in silica melts and implication for argon solubility under high pressures," Geochimica et Cosmochimica Acta **74**, 4140 – 4149 (2010).

[198] J. Habasaki and K. L. Ngai, "Molecular dynamics study of network statistics in lithium disilicate : Qn distribution and the pressure-volume diagram," The Journal of Chemical Physics **139**, 064503 (2013).

[199] G. B. Benedek and K. Fritsch, "Brillouin scattering in cubic crystals," Phys. Rev. **149**, 647–662 (1966).

[200] A. Anan'ev, V. Bogdanov, B. Champagnon, M. Ferrari, G. Karapetyan, L. Maksimov, S. Smerdin, and V. Solovyev, "Origin of rayleigh scattering and anomaly of elastic properties in vitreous and molten GeO_2," Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 3049 – 3058 (2008).

Annexe A

Résultats de diffraction et de diffusion aux petits angles de rayons X

Dans cette annexe nous allons présenter tous les résultats obtenus lors des expériences de diffraction et de diffusion aux petits angles de rayons X, c'est à dire l'évolution de la largeur et de la position du First Sharp Diffraction Peak (FSDP) et l'évolution de l'intensité extrapolé à $q = 0\ nm^{-1}$. Pour cela, nous avons présenté les résultats d'une autre manière. Nous avons exprimé chacun de ces paramètres en fonction du temps, ainsi que l'évolution de la température en fonction du temps, pour chaque relaxation. De cette manière, on visualise à la fois la montée en température et le recuit isotherme. Il arrive que des points soient manquants dans les courbes. Ceci est dû aux problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés, rupture de la connectique du four, problème de faisceau, panne de détecteur, ...

Les figures 1.1, 1.2 et 1.3 correspondent respectivement à l'évolution de la position et de la largeur du FSDP et à l'évolution de $I(q = 0)$.

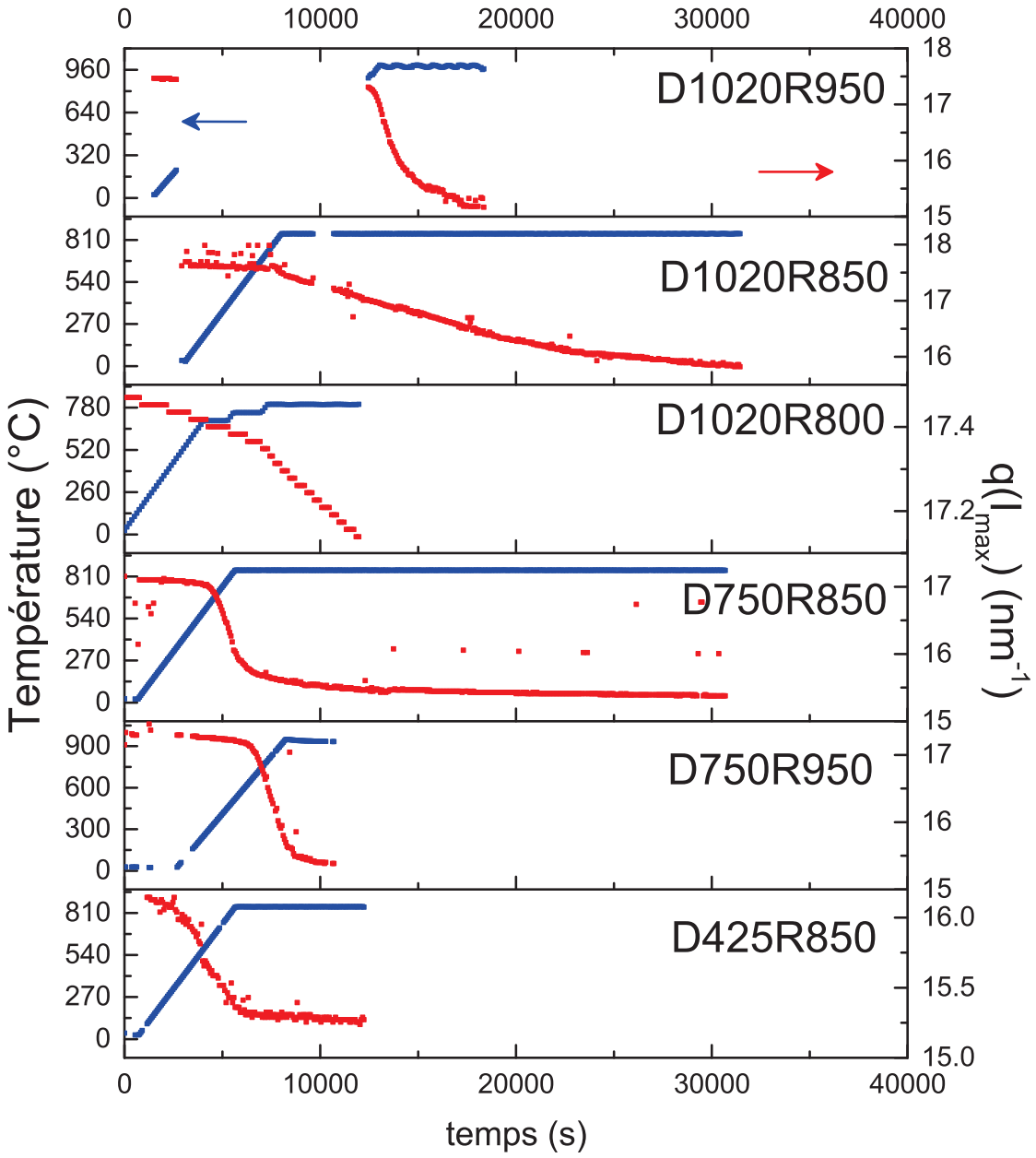


FIGURE 1.1 – Position du maximum du FSDP pour tous les recuits sur la silice. D750R850 signifie densifié à 750°C, recuit à 850°C. On rappelle que les échantillons Belt 9,2%, Belt 15,5% et Belt 16,5% ont été densifiés à 425°C, 750°C et 1020°C.

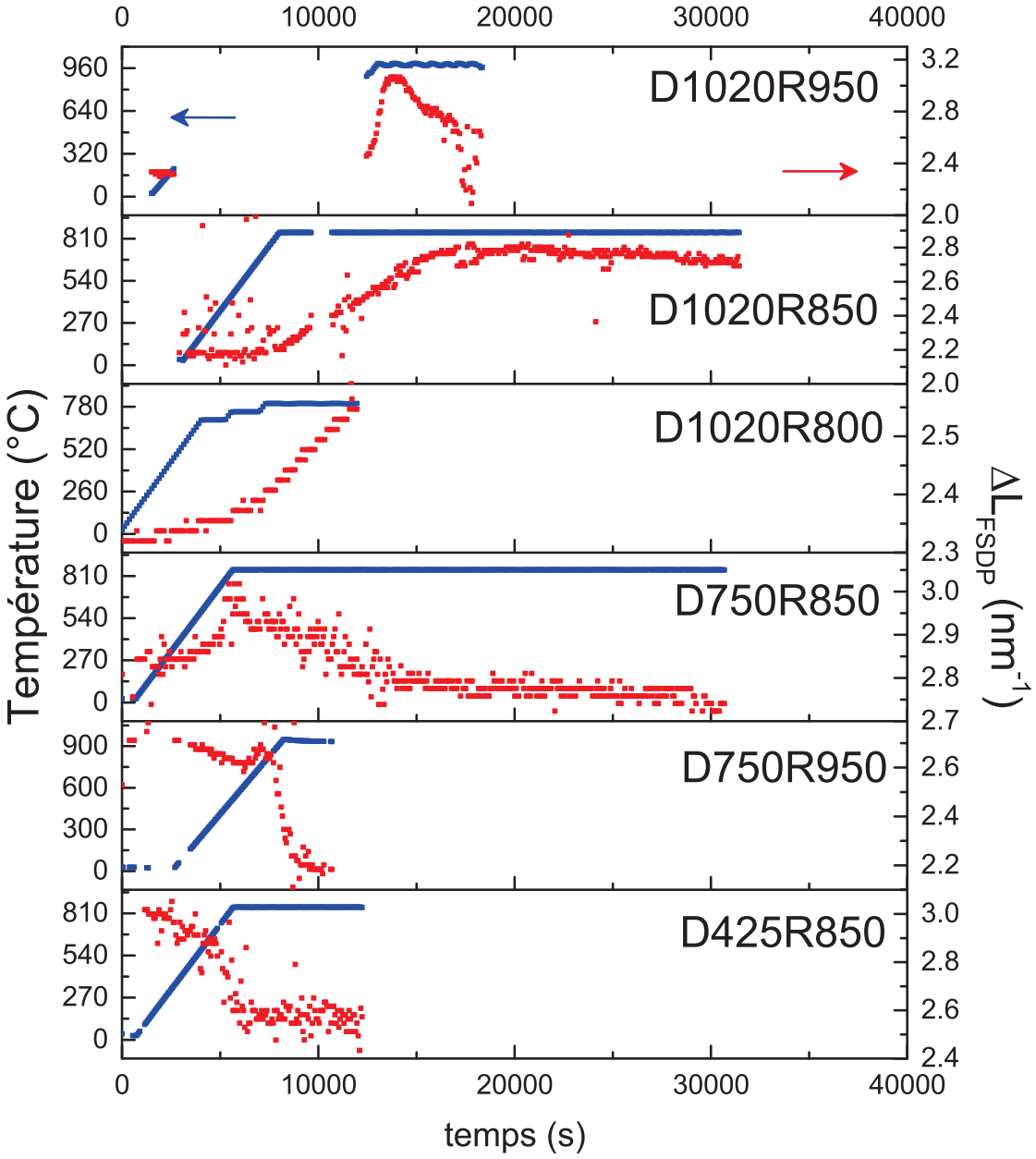


FIGURE 1.2 – Largeur à mi-hauteur du FSDP pour tous les recuits sur la silice. D750R850 signifie densifié à 750°C, recuit à 850°C. On rappelle que les échantillons Belt 9,2%, Belt 15,5% et Belt 16,5% ont été densifiés à 425°C, 750°C et 1020°C.

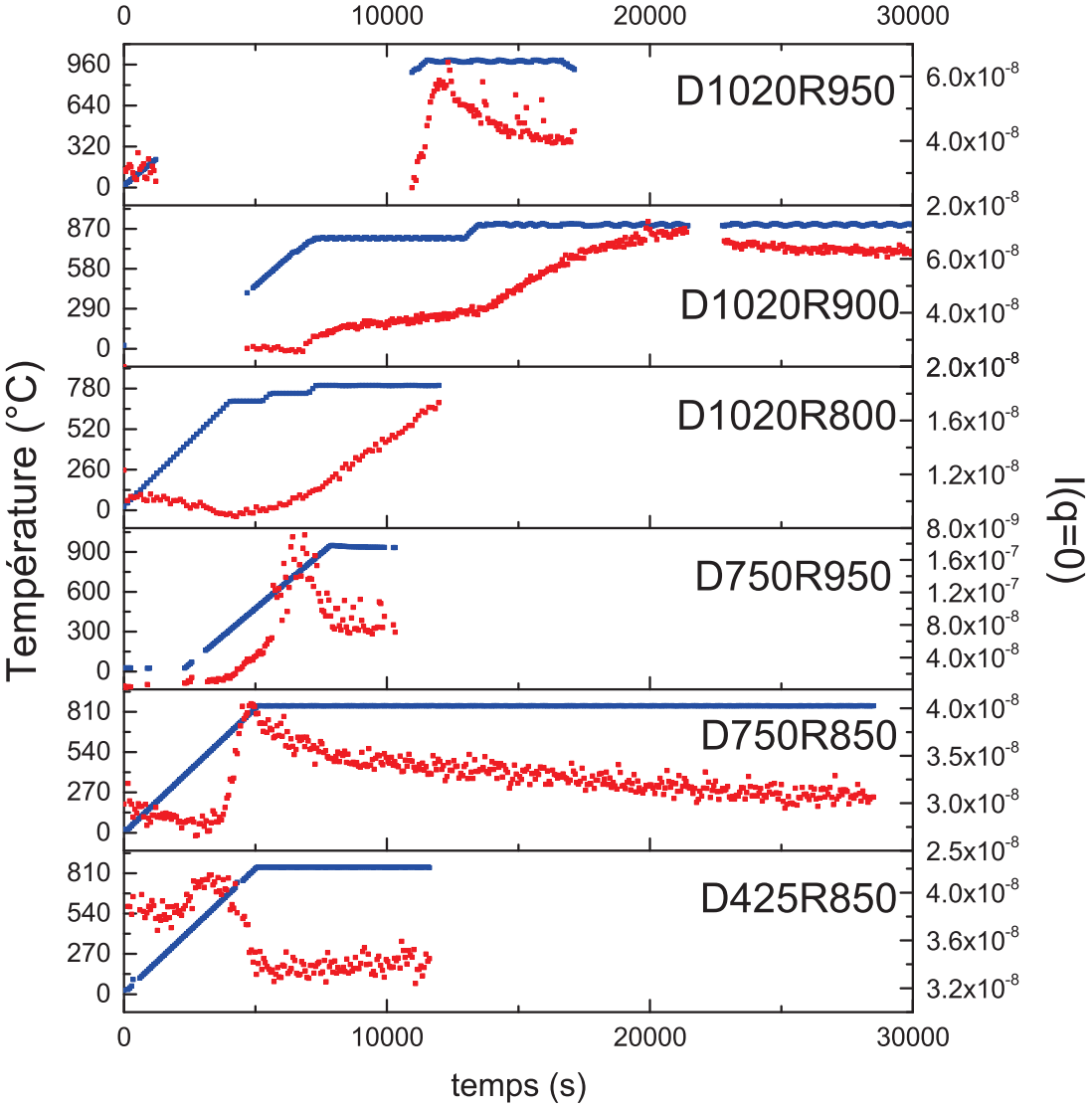


FIGURE 1.3 – Evolution de l'intensité extrapolée à q = 0 en fonction du numéro du temps pour tous les recuits sur la silice. D750R850 signifie densifié à 750°C, recuit à 850°C. On rappelle que les échantillons Belt 9,2%, Belt 15,5% et Belt 16,5% ont été densifiés à 425°C, 750°C et 1020°C.

Annexe B

Spectroscopies vibrationnelles

Le but de cette annexe est de décrire un peu plus en détail l'origine du signal étudié dans les spectroscopie vibrationelles, surtout en spectroscopie Raman.

B.1 La diffusion de la lumière dans un diélectrique

Le schéma classique d'une expérience basée sur la diffusion de la lumière consiste à envoyer un faisceau incident sur l'échantillon, et à analyser le rayonnement diffusé. Dans ce cas, les noyaux atomiques sont considérés statiques par rapport à la dynamique du rayon incident ($10^{14} - 10^{15}$ Hz) et seuls les électrons sont impactés par la variation du champ électrique. L'aptitude des électrons à suivre les oscillations du champ électrique est la polarisabilité. Pour un atome i, la polarisabilité α_i est définie comme :

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \tag{B.1}$$

Avec $\mathbf{p}$ le moment dipolaire induit par le champ $\mathbf{E}$. Dans un solide, la polarisabilité locale est remplacée par la susceptibilité diélectrique macroscopique χ :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \chi(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) \tag{B.2}$$

$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ correspondent aux champs électriques locaux, pour l'atome i et la position r, autour de l'élément de volume $d^3\mathbf{r}$. $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ représente la polarisation par unité de volume. En réalité, la polarisation et le champ électrique étant des vecteurs, la susceptibilité est un tenseur :

$$\mathbf{P}_\alpha(\mathbf{r},t) = \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}_\beta(\mathbf{r},t) \tag{B.3}$$

Comme je l'ai dit, le but n'est pas ici de décrire formellement la diffusion Raman, mais simplement de faire apparaitre son origine. Nous ne considérerons pas les indices dans le développement, mais nous les réintégrerons à la fin du calcul. D'après les équations de Maxwell, on peut déduire l'élément de champ électrique produit par les oscillations de la polarisation dans un volume $d^3\mathbf{r}$ autour de $\mathbf{r}$. Il s'agit du champ électrique de l'onde diffusée produite en un point $\mathbf{R}$.

$$d\mathbf{E}(\mathbf{R},t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 \|\mathbf{R}-\mathbf{r}\|}\left(\frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r},t')}{\partial t'^2} \wedge \mathbf{u}\right) \wedge \mathbf{u} \| d^3\mathbf{r} \| \tag{B.4}$$

Dans cette expression le matériau a un indice optique différent de l'air, donc il faut

prendre en compte le temps retardé $t' = t - \|\mathbf{R} - \mathbf{r}\|/c_m$. Et $\mathbf{u}$ est le vecteur unitaire colinéaire à $(\mathbf{R} - \mathbf{r})$. Si $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}$ alors $\mathbf{u}$ est colinéaire au vecteur d'onde diffusé $\mathbf{k}$.

Ainsi l'intensité de l'onde diffusée provient de la dépendance temporelle de la polarisation. En reprenant l'équation B.2, on voit que celle-ci peut provenir de deux causes distinctes. D'une part, des oscillations du champ électrique incident $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_0.\mathbf{r}-\omega_0 t)}$ et d'autre part des oscillations de $\chi(\mathbf{r},t)$. La susceptibilité diélectrique peut se décomposer en une quantité constante, à laquelle s'ajoute une partie fluctuante :

$$\chi(\mathbf{r},t) = \chi_0 + \delta\chi(\mathbf{r},t) \tag{B.5}$$

On obtient :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t') = \left[\chi_0 + \delta\chi(\mathbf{r},t')\right]\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_0.\mathbf{r}-\omega_0 t')} \tag{B.6}$$

Si la partie variable de la susceptibilité fluctue à la fréquence ω telle que $\omega \ll \omega_0$ alors $\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \approx -\omega_0^2$, et :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R},t) \propto \omega_0^2 \int \left[\chi_0 + \delta\chi(\mathbf{r},t')\right]\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{R}-\omega_0 t)} e^{i\ (\mathbf{k}_0-\mathbf{k}).\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \tag{B.7}$$

Si les fluctuations de la susceptibilité sont nulles, alors le champ diffusé est nul sauf lorsque $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ [199]. Ainsi le terme χ_0 représente simplement la propagation du faisceau incident. Ce sont donc bien les fluctuations de susceptibilité qui sont à l'origine de la diffusion de la lumière. On peut distinguer deux cas. Si les fluctuations de susceptibilité sont statiques ($\delta\chi(\mathbf{r},t') = \delta\chi(\mathbf{r})$) il y a diffusion élastique, c'est à dire sans changement de fréquence. Il s'agit de diffusion Rayleigh [200]. La diffusion inélastique de la lumière provient des fluctuations temporelles et spatiales de la susceptibilité, qui sont induites par les ondes vibrationnelles. Pour ces dernières, on peut réécrire la fluctuation de susceptibilité causé par un mode de vibration j de vecteur d'onde $\mathbf{q}_j$ et de fréquence ω_j :

$$\delta\chi_j(\mathbf{r},t') = \delta\chi_j(\mathbf{q}_j) e^{i\left[\mathbf{q}_j.\mathbf{r}\pm\omega_j(\mathbf{q})t'\right]} \tag{B.8}$$

Le champ électrique produit par ces fluctuations s'écrit :

$$\mathbf{E}_j(\mathbf{R},t) \propto e^{i\left[\mathbf{k}.\mathbf{R}-(\omega_0\pm\omega_j(\mathbf{q}_j))t\right]} \int \delta\chi_j(\mathbf{q}_j)\mathbf{E}_0 e^{i\left[(\mathbf{k}_0-\mathbf{k}+\mathbf{q}_j).\mathbf{r}\right]} d^3\mathbf{r} \tag{B.9}$$

Comme pour l'équation B.7, cette expression est non-nulle si $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \neq 0$; et l'onde diffusée a une fréquence $\omega = \omega_0 \pm \omega_j(\mathbf{q}_j)$. Il s'agit donc d'un processus de diffusion inélastique schématisé d'un point du vue quantique figure 2.1. Un photon d'énergie $\hbar\omega_i$ du faisceau incident est absorbé, ce qui a pour effet d'exciter le système, qui passe d'un état vibrationnel n à un état virtuel. Il y a alors, pour respecter la conservation de l'énergie, création ou annihilation d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$ et d'un photon d'énergie $\hbar\omega_f = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega$. Dans le cas d'une création, on parle de diffusion Stokes. Dans le cas d'une annihilation, on parle de diffusion Anti-Stokes. On part d'un état excité pour le processus Anti-Stokes, alors que la diffusion Stokes a lieu pour un système dans l'état fondamental, et est de fait plus importante.

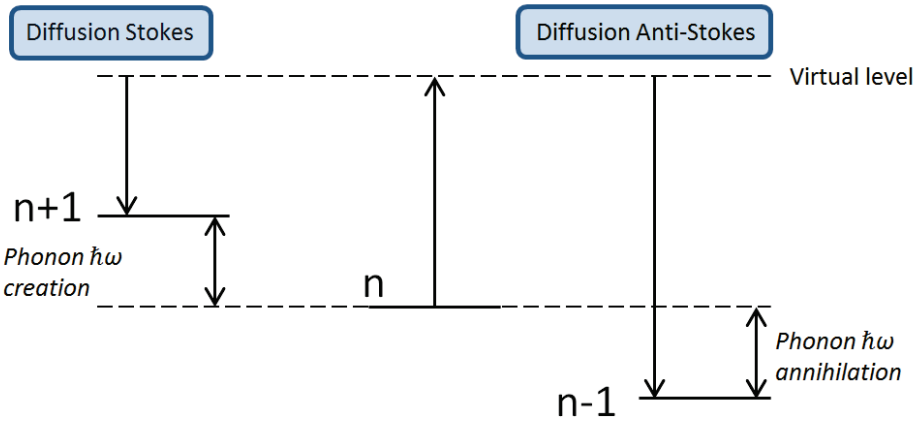


FIGURE 2.1 – Processus de diffusion Stokes et Anti-Stokes d'un point de vue quantique.

Pour une expérience de diffusion de la lumière avec des longueurs d'onde correspondant à la partie visible du spectre électromagnétique, on a 400nm< λ <800nm. En prenant les deux valeurs limites pour k_0 et k, on obtient une valeur maximum pour q qui est d'environ 8.10^{-3}nm^{-1}. Cette valeur est très faible devant les valeurs typiques de la zone de Brillouin dans les cristaux $\approx \pi/a$ (avec a la taille de la maille cristallographique). Ainsi, seuls les phonons de vecteurs d'onde quasi-nuls vont interagir avec la lumière incidente et donner lieu à de la diffusion inélastique. La figure 2.2 montre la relation de dispersion

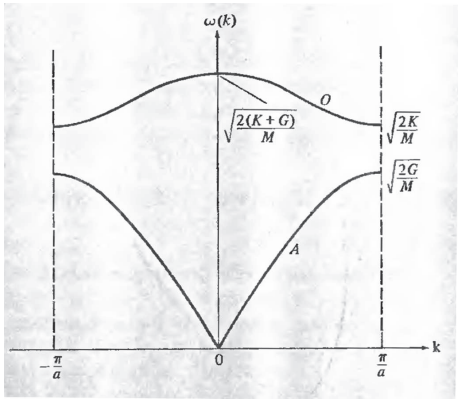


FIGURE 2.2 – courbe de dispersion pour une chaine diatomique [72]

pour une chaine diatomique, avec les branches optiques "O" et acoustiques "A" (toutes deux dégénérées). On voit que les phonons qui ont un vecteur d'onde quasi-nul sont les phonons optiques et acoustiques qui sont au centre de la zone de Brillouin. La diffusion issue des phonons optiques est appelée "diffusion Raman", celle issue des phonons acoustiques est appelée "diffusion Brillouin". On observe que les fréquences de ces deux types de phonons sont radicalement différentes. Dans la pratique, la diffusion Brillouin couvre des fréquences de l'ordre de quelques cm^{-1}, et la diffusion Raman s'étend au delà, jusqu'à environ 4000 cm^{-1}. Au-delà des différentes plages de fréquences, les deux types de

diffusions diffèrent par le type d'ondes vibrationnelles qu'elles mettent en jeu. La diffusion Brillouin provient des ondes acoustiques qui se propagent dans le matériau, alors que la diffusion Raman provient des modes de vibrations des liaisons atomiques.

B.1.1 Intensité de la diffusion Raman

On va développer l'intensité de la diffusion Raman, et faire apparaitre les différents termes à prendre en compte pour pouvoir interpréter un spectre. Néammoins je ne donnerai pas les étapes du calcul. Celles-ci sont détaillées dans différentes thèses [73–75].
En partant d'une équation similaire à l'équation B.9, on peut calculer l'intensité de l'onde décrite par le champ électrique **E**. Celle-ci est simplement le produit $\mathbf{E}.\mathbf{E}^*$. Comme le champ électrique total provient des différents champs élémentaires d'amplitude $\delta\chi(\mathbf{r},t)$ issus de différents endroits du matériau, il faut introduire une fonction de corrélation $g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, qui détermine la cohérence entre deux points $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. On peut montrer que :

$$\mathrm{I}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \exp(-i\omega t) \int\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \exp\left[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0).(\mathbf{r}_1(0)-\mathbf{r}_2(t))\right] \\ .\langle \delta\chi(\mathbf{r}_1(0))\delta\chi(\mathbf{r}_2(t))\rangle\, g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{B.10}$$

Avec $\langle\cdots\rangle$ la valeur moyenne à l'équilibre thermique.
Sans cohérence entre les différents points du solide, il n'y a pas d'interférence entre les ondes secondaires à prendre en compte. Alors on intègre sur $(\delta\chi(\mathbf{r},t))^2$. S'il y a cohérence sur tout le volume, on a une fonction de corrélation qui vaut 1. Il faut ensuite développer les termes spatiaux et temporels de fluctuations de susceptibilité en série de Taylor en fonction de la coordonnée normale de vibration Q_j d'un mode j. On peut alors calculer la moyenne thermique de la composante temporelle, pour obtenir l'expression suivante :

$$\mathrm{I}(\omega) \propto \sum_j \frac{\mathrm{P}(\omega_j)}{\omega_j} \int\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 \exp\left[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0).(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right] \left\{ \frac{\partial\chi(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathrm{Q}_j} \frac{\partial\chi(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathrm{Q}_j} \right\} g_j(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\delta(\omega-\omega_j) \tag{B.11}$$

Dans cette expression le terme $\mathrm{P}(\omega_j)$ témoigne du facteur de population thermique. Un moyen simple d'appréhender son origine consiste à considérer la diffusion Raman du point de vue quantique, schématisé figure 2.1. Les phonons créés ou annihilés étant des bosons, on peut décrire les facteurs de populations thermiques pour les deux processus :

$$\begin{aligned} &\mathrm{P}(\omega) = n(\omega) + 1 \text{ pour la diffusion Stokes} \\ &\mathrm{P}(\omega) = n(\omega) \text{ pour la diffusion Anti} - \text{Stokes} \end{aligned} \tag{B.12}$$

avec $n(\omega)$ le facteur de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k\mathrm{T}) - 1} \tag{B.13}$$

La fonction de corrélation spatiale dans les amorphes a été traitée par R. Shuker et R. Gammon [76], qui ont pris en compte la localisation des vibrations par le désordre structural. Pour ce faire, ils ont introduit une longueur de corrélation ξ_j. ξ_j correspond à la distance sur laquelle un mode j est conservé, qu'ils ont estimé au dixième de la longueur

d'onde de l'onde excitatrice. La localisation implique donc qu'on ne peut plus considérer les ondes acoustiques comme des ondes planes associées à un seul vecteur d'onde $\mathbf{q}_j$. Ceci a pour effet de faire disparaitre le concept de zone de Brillouin et la règle de sélection $\mathbf{q} \approx 0$: les modes de vibrations acoustiques deviennent actifs en Raman. Contrairement aux cristaux, l'intensité diffusée n'est pas nulle pour les très faibles nombres d'onde. Une autre conséquence du traitement de Shuker et Gammon est de transformer $\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0).(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)]$ en une constante. Si on suppose que la variation de susceptibilité $\partial\chi(\mathbf{r}_1)/\partial Q_j$ est identique pour tous les modes (ce qui fonctionne si les modes sont de même nature), on obtient :

$$I(\omega) \propto \frac{n(\omega)+1}{\omega} g(\omega) \int\int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \left\{ \frac{\partial\chi(\mathbf{r}_1)}{\partial Q} \frac{\partial\chi(\mathbf{r}_2)}{\partial Q} \right\} g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{B.14}$$

avec $g(\omega)$ la densité d'états des modes vibrationnels.

L'intégrale dans l'équation B.14 est appelé coefficient de couplage lumière-vibration. En le traitant à part, on peut écrire simplement l'intensité de la diffusion Raman comme :

$$I_{\alpha\beta}(\omega) \propto \frac{g(\omega)C_{\alpha\beta}(\omega)}{\omega}[n(\omega)+1] \tag{B.15}$$

et

$$C_{\alpha\beta} = \int\int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{\partial\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\omega)}{\partial Q} \frac{\partial\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_2,\omega)}{\partial Q} g(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{B.16}$$

Ainsi la spectroscopie Raman ne donne pas une image directe des vibrations et de la structure du matériau étudié, notamment au niveau de l'intensité des modes. Il faut considérer le facteur de population thermique, surtout si les spectres ont été enregistrés à différentes températures. Il faut aussi prendre en compte le facteur de couplage lumière-vibration. Son comportement peut être modélisé en déterminant les fluctuations de susceptibilité à partir du tenseur de déformation locale et du tenseur des constantes élasto-optiques. Il est aussi possible de l'estimer en comparant les spectres Raman aux résultats d'expérience de diffusion inélastique de neutrons ou de mesures de chaleur spécifique, qui permettent d'accéder directement à la densité d'états vibrationnels. Ces expériences [77–80] ont montré que le facteur de couplage évolue de façon monotone avec ω pour les verres. A très basses fréquences $\omega < 20$ cm^{-1} , on a $g(\omega) \propto \omega^2$, et à plus hautes fréquences $\omega > 100$ cm^{-1}, on a $g(\omega) \propto \omega$.