

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Equipe ISS de l'Institut Prisme (UPRES n°4229)

THÈSE présentée par :
Olivier VERON

soutenue le : **13 décembre 2010**

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

Discipline : Sciences des Matériaux

**Etude des mécanismes de coloration de
verres obtenue par échange ionique Ag^+/Na^+
et précipitation de nano agrégats métalliques**

THÈSE dirigée par :

Jean-Philippe BLONDEAU

Maître de conférences à l'IUT de Chartres,
Université d'Orléans

Lévi ALLAM

Professeur et Directeur de l'IUT de Chartres,
Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Aziz BOUKENTER

Président du Jury, Professeur des Universités,
Université de Saint-Etienne

Francesco d'ACAPITO

Chercheur au ESRF de Grenoble,
CNR Italie

EXAMINATEURS :

Stéphane PELLERIN

Professeur des Universités,
Université d'Orléans

François GOUTALAND

Maître de conférences,
Université de Saint-Etienne

Remerciements

Cette thèse a été effectuée dans les locaux de l'antenne universitaire de Chartres au laboratoire de l'Institut PRISME au sein de l'équipe ISS. Elle n'aurait pu être réalisée sans les diverses collaborations réalisées entre l'Université d'Orléans, les entreprises, la Région Centre, pour cette raison je tenais à remercier particulièrement :

Les membres du jury composé de :

Francesco d'Acapito, chercheur au CNR en Italie et de l'ESRF de Grenoble et Professeur Aziz Boukenter de l'Université de Saint-Etienne, pour avoir accepté de rapporter cette thèse,

Stéphane Pellerin, Professeur de l'Université d'Orléans et François Goutaland, Maître de conférences de l'Université de Saint-Etienne,

Jean-Philippe Blondeau Maître de conférences habilité à diriger des recherches et M. Lévi Allam Professeur et directeur de l'IUT de Chartres mes co-directeurs de thèse pour leur accompagnement tout au long de ces trois années.

Je remercie l'administration de l'Institut PRISME, mon laboratoire d'accueil ainsi que ses représentants pour m'avoir accepté dans le laboratoire.

Je tenais à remercier également les collaborateurs des entreprises pour la qualité des études proposées et les différents matériaux mis à disposition :

Arnaud Huignard, Julien Sellier, Jérôme Lalande, Edouard Brunet, Myriam Guérin, Frédéric Lacour des services « Optique Métrologie et Mathématiques » et « Elaboration des verres » de Saint-Gobain Recherche à Aubervilliers, Christophe Mazzara de Saint-Gobain Sully Sur Loire, pour les études concernant : l'échange ionique à l'argent, les compositions de verre silicaté, les mécanismes de corrosion et l'exploration des techniques de mesures infrarouge,

Johanne Moineau de Philips Lighting à Chartres pour l'étude de la coloration par voie sol-gel réalisée dans le cadre de mon recrutement en tant que Doctorant-Conseil.

Je remercie les collègues de l'Université :

Olivier Thoby pour le dispositif de soutien scolaire de Marianne Steff Alix,

tous les collègues de l'IUT pour leur accueil, plus particulièrement Thierry Le Grives, Marc Chartrain pour les enseignements réalisés en Thermodynamique et conduite de process et leur soutien dans l'aménagement du laser,

les collègues du Laboratoire de l'Institut Prisme, Thierry Devers, Laurianne Truffault, Nadine Sagot, Florence Catherin, Ziad Daher, Tri Minh Ta, Ouafae Bennis, Valérie Harel, Nadia Sbaï, Florian Claveras, les étudiants algériens, les collègues de l'antenne universitaire et d'autres...pour les moments passés ensemble,

l'administration de SUREO Innovation, de l'EDST et de Polytech'Orléans pour la qualité du travail administratif, notamment Chantal Leborgne, Laurence Chamaille et Dominique Bizière

Domingos De Sousa Meneses Maître de conférences et Patrick Simon Chercheur au CEMHTI à Orléans pour leur apprentissage de la technique spectroscopique infrarouge,

Caroline Andreazza Vignolle, du CRMD pour l'utilisation du MET à Orléans,

Abdelkrim Naas Doctorant et Esidor Ntsoenzok Professeur au CEMHTI de l'Université d'Orléans pour l'utilisation de la chaîne d'acquisition en photoluminescence,

Bruno Capoen, Professeur (CERLA), David Jegouso, assistant ingénieur CNRS optique et Professeur Mohammed Bouazaoui du PhLAM de l'Université de Lille 1 dans le cadre de l'étude d'irradiation femtoseconde,

Pierre-Henri Aubert, Philippe Banet, Maîtres de Conférence, Layla Beouch, Ingénieur de Recherche, Frédéric Vidal et Claude Chevrot, Professeurs au LPPI de l'Université de Cergy-Pontoise pour l'utilisation de leurs équipements dans le cadre de l'étude Doctorant-Conseil pour Philips Eclairage,

Stéphane Pellerin et Nadia Pellerin pour leur collaboration et leur soutien dans le cadre du projet Région, Dr hab. Krzysztof Dzierzega, Alexandra Wolak, Michal Grabiec de l'équipe photonique à l'Institut de Physique de l'Université Jagellon de Cracovie en Pologne pour l'utilisation de la chaîne d'irradiation nanoseconde pendant un mois,

Les étudiants Guillaume Delacroix, François Leturque et Elodie Lhoste pour leur aide sur l'aménagement du laser et l'analyse de vitraux au laboratoire de Chartres, le Centre International du Vitrail pour le prêt de vitraux anciens.

Je remercie ma famille et mes amis pour leur appui tout au long de ces trois années aussi j'oublie probablement d'autres personnes qui m'ont suivi dans ce parcours, je remercie donc tous ceux qui ont apporté une pierre à cet édifice qu'est la thèse.

Il est de coutume d'introduire le lecteur dans le sujet par une petite expression aussi je voulais rappeler avant de s'intéresser à l'aspect coloration des verres qu'une part de l'interprétation est toujours réservée à chacun d'entre nous :

« Chacun a ses lunettes ; mais personne ne sait au juste de quelle couleur en sont les verres. »

Alfred de Musset

Glossaire

ATR-RTA : Réflexion totale atténuée

BO : Bridging Oxygen.

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (UPR 3079).

CERLA : Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416).

CNRS : Centre National de Recherche Scientifique.

CRMD : Centre de Recherche sur la matière divisée (UMR 6619).

CRMHT : Centre de Recherches sur les Matériaux à Hautes Températures (UPR 4212).

DRX-RDX : Diffraction des rayons X.

DAA : Di-Acétone (alcool).

EDS : Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry).

EDST : Ecole doctorale en Sciences et Technologies.

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility.

Et : éthyle, C_2H_5 .

FWHM : Full width at half maximum ou largeur à mi-hauteur.

HM : Hydrolysis mixture ou mélange hydrolytique.

IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier.

ISS (équipe) : Images et Signaux pour les Systèmes.

IUT : Institut Universitaire de Technologie.

LASEP : Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et d'Energétique des Plasmas (UPRES EA 3269).

Me : méthyle, CH_3 .

MEB - SEM : Microscopie électronique à balayage.

MET-TEM : Microscopie électronique en transmission.

MTMS : methyltrimethoxysilane, $Me-Si(OMe)_3$.

NBO : Non Bridging Oxygen.

Nd:YAG : cristal “neodymium-doped yttrium aluminium garnet”.

OPO : Oscillateur paramétrique optique.

PD : Pigment Dispersion ou dispersion pigmentée.

PHLAM : Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR8523).

PRISME (Institut) : Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes,
Mécanique et Energétique (UPRES n°4229).

PUF : Particules ultra-fines.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

RPS – SPR : Résonance Plasmon de Surface.

TEOS : tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

u.a. : unité arbitraire.

WA : Wetting Agent ou agent mouillant.

Table des Matières

Introduction	1
1 Etat de l'Art	5
1.1 Présentation des nanosciences	5
1.2 Un bref aperçu du verre coloré	7
1.3 Le verre	9
1.3.1 Propriétés physico-chimiques du verre	9
1.3.2 Relaxation structurale	11
1.3.3 Viscosité dynamique	12
1.3.4 Dévitrification	12
1.3.5 Propriétés mécaniques	13
1.3.6 Propriétés électriques	14
1.3.7 Propriétés optiques	16
1.3.8 Structure des verres silicatés	17
1.3.8.1 Rôle des formateurs de réseau	20
1.3.8.2 Rôle des modificateurs de réseau	21
1.3.8.3 Rôle particulier des intermédiaires	27
1.3.8.4 Les défauts dans le verre	28
1.3.9 Propriétés d'oxydo-réduction dans les verres	29
1.3.10 Mécanismes de corrosion dans les verres	32
1.3.11 Verres silicatés étudiés	32
1.3.11.1 Les catégories de verres d'oxydes (inorganiques)	32
1.3.11.2 Les verres hybrides à base organique et inorganique	34
1.3.12 Elaboration des verres plats industriels	35
1.4 Mécanismes de l'échange ionique à l'argent	36
1.4.1 Echange ionique purement thermique	36
1.4.2 Echange ionique avec assistance sous champ électrique	44
1.5 Mécanismes de croissance de particules d'argent dans les verres silicatés.	45
1.6 Coloration des verres par la réponse optique des agrégats	46
1.6.1 Propriétés générales de coloration des verres	47
1.6.2 Notions sur la résonance de plasmon de surface	50
1.6.3 Modèle de la fonction diélectrique	53
1.6.3.1 Modèle de Drude (intrabande)	53
1.6.3.2 Prise en compte des transitions interbande	54
1.6.3.3 Modèle de Mie	56
1.6.3.4 Théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett)	57
1.7 Conclusion concernant les éléments théoriques	59
2 Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	63
2.1 Techniques de préparation des échantillons	63
2.1.1 Procédé d'échange ionique à l'argent purement thermique	63
2.1.2 Procédé d'échange ionique avec assistance sous champ électrique	66
2.1.3 Four de recuit	66
2.1.4 Laser pulsé	67
2.1.4.1 Technique d'irradiation en régime nanoseconde	69
2.1.4.2 Technique d'irradiation en régime femtoseconde	69
2.1.4.3 Paramètres influents	71
2.1.5 Coloration par voie sol-gel	72
2.2 Techniques de caractérisation des échantillons	74
2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	74
2.2.1.1 Préparation des échantillons	74
2.2.1.2 Analyse semi quantitative	75
2.2.1.3 Exemple d'échantillon mesuré	75

2.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	76
2.2.3	Spectrophotométrie UV/Visible	77
2.2.3.1	Transmission en ligne	77
2.2.3.2	Colorimétrie	79
2.2.3.3	Transmission totale et diffuse	80
2.2.4	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	80
2.2.4.1	Principe de la mesure	81
2.2.4.2	Interprétation des spectres de réflectance	83
2.2.4.3	Modèle de réflectivité	84
2.2.5	Exposition à la lampe UV et photoluminescence	86
2.2.6	Diffraction des rayons X	87
2.3	Conclusions	88

3 Résultats expérimentaux 93

3.1	Echange ionique dans les verres	94
3.1.1	Modélisation de l'échange ionique à l'argent	94
3.1.2	Variation du temps d'échange ionique	98
3.1.2.1	Evaluation des profils de concentration	98
3.1.2.2	Mesure en spectrophotométrie UV/Visible et photoluminescence	101
3.1.2.3	Mesure en spectroscopie infrarouge	104
3.1.2.4	Variation d'indice induite par un échange	108
3.1.3	Variation de la composition des verres : application aux guides d'onde	110
3.1.3.1	Mesure des différents profils au MEB	110
3.1.3.2	Spectrophotométrie UV/Visible	115
3.1.3.3	Spectroscopie IR-TF	117
3.1.4	Effet du champ électrique : application aux guides d'onde	122
3.1.5	Conclusion	123
3.2	Influence du recuit sur la précipitation	124
3.2.1	Variation du temps d'échange, même température de recuit	124
3.2.2	Variation des conditions de recuit	140
3.2.3	Echange à T=400°C, variation des conditions de recuit	141
3.2.4	Influence des éléments réducteurs sur la précipitation	144
3.2.5	Conclusion	155
3.3	Modélisation de la RPS	156
3.3.1	Modèle de Mie	157
3.3.2	Modèle de Maxwell-Garnett	159
3.4	Irradiation laser	164
3.4.1	Irradiation laser nanoseconde	165
3.4.2	Irradiation laser femtoseconde	171
3.4.2.1	Irradiation à $\lambda=400\text{nm}$	172
3.4.2.2	Irradiation à $\lambda=800\text{nm}$	174
3.5	Autre méthode de coloration : voie sol gel	179
3.6	Conclusion sur la partie expérimentale	184

Conclusions et perspectives 189

Annexes 1 205

Annexes 2 231

Annexes 3 261

Références 271

Introduction

Le verre coloré a toujours été un matériau très étudié et assez bien connu dans les méthodes d'élaboration du fait de son existence naturelle depuis l'origine et de son utilisation très vite répandue. Aujourd'hui il est relativement assez aisé de déterminer la composition d'un verre et d'identifier la nature du colorant, cependant dès lors qu'une faible quantité de colorant suffit à obtenir une coloration très marquée du verre, il devient délicat de connaître précisément sa quantité, sa nature et encore plus difficile d'identifier sa structure. Il est assez clair maintenant que l'absorption énergétique dans la gamme optique visible du matériau est responsable de cette coloration, par contre les mécanismes d'absorption peuvent être différents selon la configuration des éléments. L'étude de ces mécanismes est particulièrement intéressante notamment dans le but de colorer localement en utilisant des lasers. Le choix de la bonne configuration d'irradiation dépendra directement du pouvoir d'absorption du matériau, en effet, nous constaterons que s'il est possible de colorer un verre grâce à un laser il est aussi possible de le dégrader de manière irréversible. Après ces quelques lignes d'introduction un certain nombre de questions peuvent donc être soulevées auxquelles je tenterai d'apporter des éléments de réponse : quels sont les éléments responsables de l'absorption optique, comment interagissent-ils avec le milieu environnant (le verre), quels sont les paramètres physiques permettant de colorer, et finalement : peut-on contrôler et sélectionner la couleur sans dégrader le verre ? Tout l'intérêt de cette étude réside donc dans la compréhension des mécanismes de coloration dans les verres.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence, grâce à la méthode d'échange ionique à l'argent, les mécanismes d'échange et d'agrégation conduisant à la coloration dans des verres. Je m'appuierai pour cela sur diverses compositions verrières et également sur des résultats obtenus par la méthode sol-gel. Je montrerai l'incidence de la composition du verre sur l'échange ionique. Une autre application de l'échange sera décrite : les guides d'ondes planaires. Ce manuscrit de thèse sera articulé autour de trois parties. Dans la première partie, un état de l'art sera effectué dans le but de décrire les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de l'étude tels que : les propriétés du verre, les mécanismes de l'échange ionique à l'argent et de précipitation en nanoparticules d'argent métallique et les principes de la coloration des verres. Les différents équipements utilisés, les conditions expérimentales pour la réalisation des échantillons ainsi que les paramètres associés afin de cerner le plus précisément les facteurs influents de la coloration seront présentés dans la seconde partie.

Egalement je présenterai les techniques d'analyse associées. La description dans cette partie permettra de prévoir les paramètres physiques attendus lors de la précipitation et d'identifier les limites de l'étude. Les résultats expérimentaux seront décrits dans une troisième partie en discutant à chaque fois des phénomènes physiques observés. Je m'appuierai régulièrement sur la thèse de Francis Catan qui avait initié ces travaux de recherche au laboratoire. Enfin je conclurai sur les résultats observés et les perspectives de recherche dans ce domaine. Chaque chapitre au nombre de trois (et annexe associée), possède son propre référencement en figures, tableaux et équations. Les auteurs sont référencés pour l'ensemble de ce manuscrit et situés à la fin, après les annexes et pour commencer je vous propose de vous immerger dans le contexte de l'étude, celui des nanosciences...

Chapitre I

Etat de l'Art

1	Etat de l'Art	5
1.1	Présentation des nanosciences.....	5
1.2	Un bref aperçu du verre coloré.....	7
1.3	Le verre	9
1.3.1	Propriétés physico-chimiques du verre	9
1.3.2	Relaxation structurale.....	11
1.3.3	Viscosité dynamique	12
1.3.4	Dévittrification	12
1.3.5	Propriétés mécaniques.....	13
1.3.6	Propriétés électriques	14
1.3.7	Propriétés optiques	16
1.3.8	Structure des verres silicatés	17
1.3.8.1	Rôle des formateurs de réseau.....	20
1.3.8.2	Rôle des modificateurs de réseau	21
1.3.8.3	Rôle particulier des intermédiaires.....	27
1.3.8.4	Les défauts dans le verre	28
1.3.9	Propriétés d'oxydo-réduction dans les verres	29
1.3.10	Mécanismes de corrosion dans les verres	32
1.3.11	Verres silicatés étudiés	32
1.3.11.1	Les catégories de verres d'oxydes (inorganiques)	32
1.3.11.2	Les verres hybrides à base organique et inorganique.....	34
1.3.12	Elaboration des verres plats industriels.....	35
1.4	Mécanismes de l'échange ionique à l'argent	36
1.4.1	Echange ionique purement thermique.....	36
1.4.2	Echange ionique avec assistance sous champ électrique	44
1.5	Mécanismes de croissance de particules d'argent dans les verres silicatés.	45
1.6	Coloration des verres par la réponse optique des agrégats.....	46
1.6.1	Propriétés générales de coloration des verres	47
1.6.2	Notions sur la résonance de plasmon de surface.....	50
1.6.3	Modèle de la fonction diélectrique	53
1.6.3.1	Modèle de Drude (intrabande)	53
1.6.3.2	Prise en compte des transitions interbande	54
1.6.3.3	Modèle de Mie	56
1.6.3.4	Théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett)	57
1.7	Conclusion concernant les éléments théoriques.....	59

1 Etat de l'Art

L'étude de la coloration des verres par échange ionique à l'argent fait appel à de nombreuses connaissances, du domaine des nanomatériaux, composants essentiels conduisant à la coloration de ces verres. Il est donc important d'introduire cette thèse par une description de la physique à notre échelle d'intérêt. Sans la maîtrise d'éléments de très petites dimensions et de leur fabrication, ces fonctionnalités de coloration ne pourraient exister, ce qui nous amène à définir le domaine des nanosciences [1] :

1.1 Présentation des nanosciences

« Les nanosciences se réfèrent à l'étude des phénomènes observés dans des structures, systèmes-objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés physiques, chimiques, voire biologiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. »

Il s'en suit donc une définition claire de l'échelle des nanotechnologies (annexe 1A) qui se situe de 1 à 100nm :

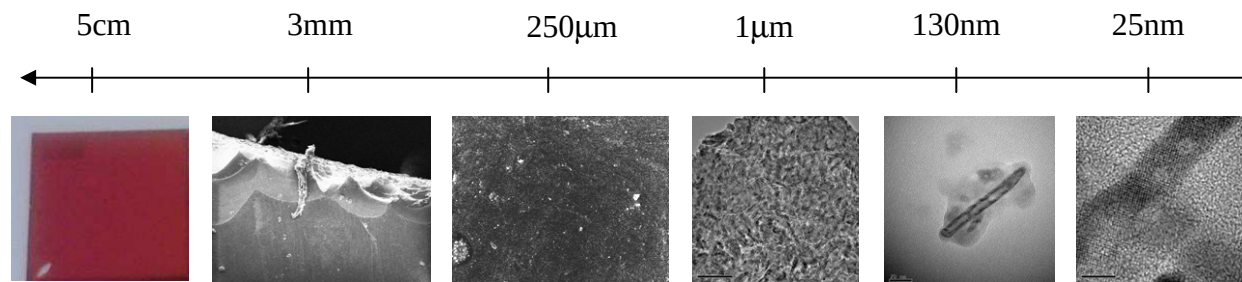


Fig.1: Exemple de dimensions d'image photo, MEB et TEM, application à la coloration du verre en rouge. Le contexte de l'étude c'est-à-dire l'emplacement du nanomonde se situe à 1 nanomètre= $10^{-9}m=0,000\ 000\ 001m$. Ce verre est composé de nanobâtonnets d'oxyde de fer.

Typiquement on parle de nano-objets pour décrire les objets appartenant à trois catégories de formes classifiables : les nanoparticules ou PUF ont un diamètre inférieur à 100nm, les nanofibres, nanotubes, nanofilaments et nanobâtonnets, ont pour dimension L caractéristique : $100nm < L < 500$ à $10000nm$. Enfin les nanofilms, nanocouches et nanorevêtements, possèdent 2 dimensions supérieures à 100nm [8]. Ces nano-objets peuvent être utilisés seuls ou incorporés dans des matériaux. Ainsi, il est possible de réaliser trois types de nanomatériaux structurés : les matériaux nanochargés ou nanorenforcés dont on incorpore des nano-objets dans une matrice organique ou minérale comme représenté sur la figure 1. Les matériaux nanostructurés en surface sont recouverts soit d'une ou plusieurs

nanocouches, soit de nanoparticules. Enfin, ils sont nanostructurés en volume s'ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique.

Les échantillons de verre coloré que nous étudierons sont réalisés par approche Bottom-up (annexe 1B) qui consiste dans notre cas à introduire des ions argent dans la matrice de verre que l'on fera ensuite agréger pour former des nanoparticules métalliques contenues dans ce même verre. Le matériau obtenu peut donc être considéré comme un matériau nanochargé contenant des nano-objets de formes sphériques en première approximation. Il est important de préciser ce premier point notamment dans le but de valider dans l'étude des propriétés optique, les conditions de modélisation du verre contenant une quantité de nanoparticules d'argent métallique par la théorie du milieu effectif qui précise que : « si les dimensions du matériau qui caractérisent l'hétérogénéité sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière, il se comporte alors comme un matériau homogène d'indice optique unique N » [9]. En effet, nous verrons que le modèle de Drude permettant la détermination des sections efficaces d'absorption des nanoparticules d'argent métallique ne suffit pas seul à expliquer la coloration.

Dans ce premier chapitre, je présenterai les éléments théoriques favorisant la compréhension et l'interprétation de mes travaux concernant l'échange ionique à l'argent dans des verres silicatés de compositions variées. Cette technique permet, au-delà de la coloration, la fabrication de composants optiques comme les guides d'ondes plans. Le réseau silicaté formant l'architecture principale du verre, siège des modifications apportées par l'échange ionique n'est pas totalement inerte aux températures expérimentales et à l'échelle même de sa structure, le verre conserve néanmoins à première vue ses propriétés macroscopiques. Il est donc nécessaire de passer en revue l'ensemble des propriétés du verre aux différentes échelles, les différentes compositions de verre, d'expliquer le mécanisme d'échange ionique dans ces verres afin de mieux appréhender les paramètres influents dans les résultats expérimentaux. Lors de la précipitation d'argent par apport d'énergie il est possible de former des particules métalliques de taille nanométrique qui possèdent des propriétés d'absorption optique intéressantes liées à la résonance plasmon de surface (RPS) qu'il convient de modéliser notamment dans le but d'interpréter l'origine de la couleur en fonction de leur forme, leur taille et de leur environnement. Pour commencer quelques exemples de verres colorés incitent à se poser finalement cette même question redondante : quelle est l'origine de la coloration dans les verres ?

1.2 Un bref aperçu du verre coloré

Avant de définir du point de vue scientifique le verre et ses différents composants, il me paraît intéressant de parcourir l'histoire du verre au moment où un travail considérable de rénovation des vitraux de Chartres est en cours [10], vous trouverez en annexe 1C un petit historique détaillé du verre coloré appuyé de quelques exemples de vitraux étudiés au laboratoire. Historiquement, les couleurs vives obtenues en dispersant des composés métalliques dans les verres sont connues empiriquement depuis des siècles : les verres colorés dans la masse par inclusion de poudres métalliques ont été utilisés dès l'antiquité pour la fabrication d'objets d'arts puis au moyen âge pour celle des vitraux. Un exemple connu est celui de la Coupe de Lycurgus exposée au British Museum [13-14] qui contient des nano particules d'or et d'argent et qui apparaît verte lorsqu'elle est éclairée en réflexion et rouge rubis quand elle est vue par transparence.



Fig.2 : Coupe de Lycurgus.

Les vitraux de la cathédrale de Chartres fabriqués au moyen âge utilisent ce procédé qui consiste soit à inclure de l'or, de l'argent ou du cuivre dans la pâte de verre ou de colorer des verres sodocalciques traditionnels par échange ionique grâce à du jaune d'argent. Le rouge rubis est obtenu grâce aux particules de cuivre ou d'or alors que le jaune est obtenu par l'argent.



Fig.3 : Vitrail de la Cathédrale de Chartres.

De manière plus contemporaine cette technique reste utilisée dans l'industrie verrière comme par exemple pour le flacon de Fahrenheit qui contient des nano particules de cuivre avec un gradient de coloration obtenu par traitement thermique différentiel.



Fig.4 : Flacon de Fahrenheit et nano particule de cuivre.

Ce n'est cependant qu'au XIX siècle que les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont été étudiées d'un point de vue théorique par M. Faraday [15]. Les travaux également menés par Zsigmondy et Svedberg sur l'élaboration et la caractérisation de solutions métalliques colloïdales valurent les prix Nobel de chimie à Zsigmondy en 1925 et à Svedberg en 1926. Les travaux de Maxwell-Garnett et de Mie ont permis d'interpréter la coloration de ces verres par leurs inclusions de métaux nobles [16-17]. Ces nouvelles propriétés optiques sont la conséquence de l'apparition de la résonance de plasmon de surface dans le spectre d'absorption des nano particules : la résonance plasmon de surface illustrée

par la figure ou on voit à gauche la couleur de l'or massif et à droite la couleur rouge rubis lorsqu'il est sous sa forme nano particulaire.



Fig.5 : Or sous forme massive (A gauche) et nano particulaire (A droite).

L'exaltation du champ électromagnétique liée à la présence de nano particules métalliques aussi dénommé confinement diélectrique donne lieu à de nombreuses applications dans les domaines de la photonique (guides d'ondes, polariseurs, capteurs solaires, marquage moléculaire, biopuces) [18,19,20]. De manière générale, on constate que le verre possède des propriétés optiques très différentes selon son origine et par conséquent sa composition et très probablement son mode d'élaboration, il convient donc de rappeler les principales propriétés physico-chimiques de ce matériau afin d'appréhender les paramètres affectés.

1.3 Le verre

Plusieurs définitions peuvent être données au verre depuis la première qui a été établie par Tamman et selon laquelle : « *Les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux* ». Cependant, J. Zarzycki, directeur du laboratoire des verres de l'Université de Montpellier en 1982, leur préfère la définition [21] suivante : « *Le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux.* »

1.3.1 Propriétés physico-chimiques du verre

Une des principales propriétés du verre reste le caractère amorphe qu'il présente naturellement car la vitesse de refroidissement est trop rapide pour lui laisser le temps d'organiser sa structure et ainsi d'obtenir un cristal.

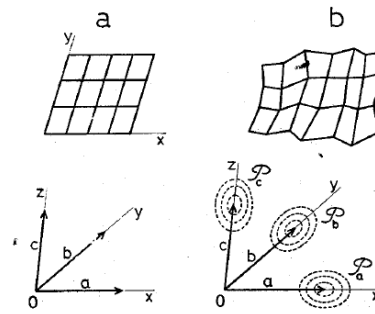


Fig.6 : Structure cristalline. a) cristal parfait, b) paracristal. En haut : schémas bidimensionnels. Les P représentent les probabilités de présence des extrémités des vecteurs [21].

Dans cet excellent ouvrage de J. Zarzicky et également dans des lectures plus contemporaines [22] appuyées de supports de cours de Marcel Poulain de l'Université de Rennes, les auteurs expliquent très largement ce phénomène. Le verre se présente comme un solide. Il apparaît « homogène » et « continu ». Sur le plan thermodynamique, il est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. Ceci ne suffit pas à le caractériser car bien des composés existent à température ambiante sous une forme cristallisée métastable. Il est amorphe aux rayons X, tout comme le liquide à partir duquel il est obtenu par refroidissement rapide :

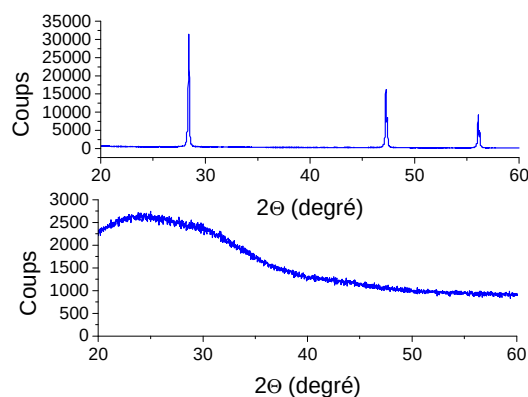


Fig.7 : Diffractogrammes d'un échantillon de silicium caractérisé par des pics fins et d'un échantillon de verre caractérisé par un fond continu.

D'où la première définition du verre : c'est un solide amorphe dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance. Cependant tous les amorphes ne sont pas des verres. A une certaine température, un verre passe continûment et de façon réversible de l'état solide, c'est-à-dire rigide, à l'état liquide. D'où la seconde définition qui réserve la dénomination de verre aux solides qui présentent une telle transition. On peut, en principe, décrire la structure du verre en empruntant deux voies :

1- On précise la position et la nature de tous les éléments d'une portion de structure désordonnée, considérée en somme comme une molécule géante.

2- On cherche une description statistique par l'intermédiaire des distributions de certaines grandeurs permettant de caractériser la structure. En effet, le réseau du verre peut être décrit de façon statistique en prenant un atome comme référence. Puis, on décrit la probabilité de trouver un autre atome à la distance r de celui-ci. Cette probabilité est décrite par la distribution radiale J et la densité radiale $\rho(r)$:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1)$$

Ces propriétés relatives au désordre structural nous permettront par la suite de classer en population d'espèces structurales et ainsi d'interpréter les spectres infrarouge obtenus lors de la caractérisation, nous montrerons que les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons n'ont pas été satisfaisants du fait d'une trop forte influence de l'amorphe au vu de la réponse des petites particules d'argent nanométriques contenues dans le verre.

1.3.2 Relaxation structurale

D'un point de vue thermodynamique, le verre est un état hors équilibre car il présente un excès d'enthalpie par rapport aux composés cristallins de même composition. Pour certaines compositions très durables, on parle alors de verre métastable. Pour obtenir un verre, une solution simple consiste à refroidir brusquement un liquide (trempe), entraînant son passage successif de l'état de liquide à l'état vitreux. Le liquide se fige alors progressivement dans une configuration proche de celle qu'il a au-dessus de sa température de fusion (T_f) par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers l'équilibre thermodynamique [23]. Il est impératif que la vitesse de refroidissement soit supérieure à la vitesse de nucléation pour éviter la formation de cristaux à la température de fusion (T_f). Le passage à l'état vitreux, quant à lui, se caractérise alors par une température que l'on appelle température de transition vitreuse (T_g) dont la valeur dépend de la vitesse de refroidissement et fluctue sur un domaine appelé « intervalle de transition ». Cet intervalle s'explique par le fait que la valeur de T_g dépend de l'histoire thermique du verre. Communément on observe en effet que les valeurs de T_g seront d'autant plus hautes que la vitesse de trempe est rapide.

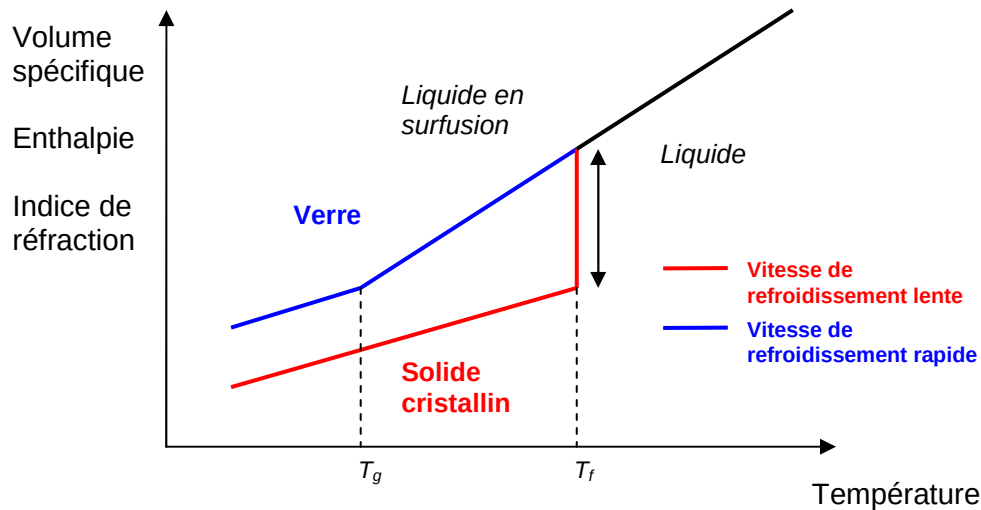


Fig. 8 : Définition de la T_g et variation de grandeurs.

Finalement, le passage au dessus de T_g nous conduit à la formation de l'état vitreux ou matériau solide amorphe dont la structure est définie comme désordonnée à moyenne et grande distance. On admet cependant qu'il existe à courte distance ($<3\text{\AA}$) un ordre qui se caractérise par la formation de polyèdres dont l'enchaînement est à l'heure actuelle définie par des règles empiriques que nous détaillerons plus loin. Nous verrons dans la partie expérimentation que nous ne souhaitons pas dépasser la température de transition vitreuse afin de conserver au mieux les caractéristiques structurales du verre.

1.3.3 Viscosité dynamique

La viscosité peut prendre des valeurs extrêmes depuis la transition vitreuse où sa valeur est de 10^{12} à 10^{14} poises (avec 1 poise vaut 0,1 Pa.s) jusqu'à la température de liquidus où elle est beaucoup plus faible, de 10^2 à 10^{-2} poises suivant qu'il s'agit d'un verre sodocalcique ou d'un verre « fragile ». Ces données deviennent importantes dès lors que l'on s'intéresse au formage du verre. La dépendance de la viscosité η avec le volume libre excédentaire constitue le fondement de la relation de Doolittle [24] :

$$\eta = \eta_0 \exp(bv_0 / v_f) \quad (2)$$

Où b est une constante de l'ordre de 1, v_0 est le volume atomique et v_f est le volume libre par atome. Dans notre étude où nous travaillerons en dessous de la température de transition vitreuse, nous limiterons ces variations de viscosité.

1.3.4 Dévitrification

La dévitrification des verres implique une étape de nucléation et une autre de croissance cristalline. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux, mais sa modélisation est

encore discutée, le modèle lacunaire du liquide permet d'aborder le problème sous un angle nouveau. La croissance cristalline implique des mouvements atomiques importants qui peuvent se réaliser beaucoup plus vite dans un plan lacunaire. La croissance s'effectue à partir d'un germe par déplacement de la zone lacunaire qui le borde et qui constitue l'interface réelle entre la phase cristallisée et le milieu environnant. La nucléation constitue la première étape de la dévitrification du verre. Elle consiste à créer un germe à partir duquel la croissance d'une phase cristalline pourra s'effectuer. Le modèle lacunaire qui est proposé implique l'existence d'agrégats dont la taille moyenne augmente lorsque la température décroît. Il est vraisemblable que certains agrégats puissent devenir des germes de cristallisation. Il faut pour cela satisfaire deux conditions :

- 1) Présenter la structure et la composition de la phase cristallisée
- 2) Atteindre une taille critique.

Cet aspect ne nous concernera pas pour l'ensemble de notre étude car nous ne fabriquons pas les verres, cependant certains verres étudiés comme les vitrocéramiques peuvent présenter des mélanges de phases plus ou moins cristallisées qui peuvent apparaître dans les spectres infrarouges.

1.3.5 Propriétés mécaniques

Je ne décrirai que quelques points en rapport avec l'échange ionique et le mécanisme de corrosion que nous évoquerons au cours de l'étude. Le verre possède une forte résistance à la compression, une grande élasticité, mais il est cassant et faible à la traction (12 fois plus faible que le diamant et 6 fois plus faible que le saphir qui sont tous deux des monocristaux), il possède une propriété particulière qui est celle de la fracturation et de sa propagation due aux effets de surface comme l'interaction environnement / verre ou encore l'effet de relaxation superficielle (due au processus de fabrication). Deux conséquences mécaniques importantes de la dégradation superficielle : les fractures se propagent normalement depuis la surface vers l'intérieur et des défauts sub-microscopiques à la surface diminuent les valeurs théoriques de résistance à la traction. C'est un domaine encore en investigation, quelques publications récentes traitent des mécanismes de propagation [25-26], cependant on peut considérer pour notre besoin que la fracturation se déroule comme l'indique la figure 9.

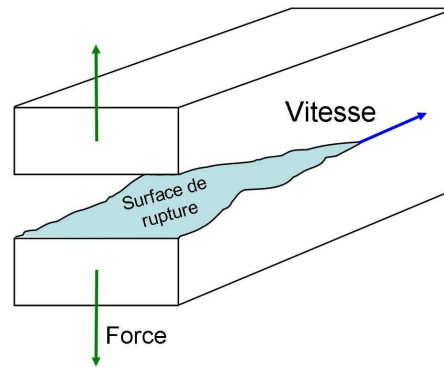


Fig.9 : Mécanisme de fissuration et propagation dans la structure du verre [27].

Selon la force appliquée, la vitesse de propagation sera plus ou moins importante. Les effets en surface sont nombreux et il est difficile de tous les recenser. Nous verrons que la corrosion est un facteur favorisant la propagation de fissure. Un autre aspect qui nous affecte directement est celui de l'influence de l'échange ionique que nous détaillerons plus loin, si un ion Ag^+ remplace un ion Na^+ du verre, il peut y avoir éventuellement un léger effet de compression de la matrice ou une augmentation de volume, car le rapport des rayons ioniques est [28] :

$$\frac{r_{Ag^+}}{r_{Na^+}} = \frac{115}{102} = 1.12 \quad (3)$$

Après échange ionique donc, on constate que ce ratio est supérieur à 1. Dans le cas où l'on remplacerait un ion Na^+ par un ion K^+ ($r_{K^+}=151\text{pm}$), ce rapport serait beaucoup plus important, un renforcement mécanique significatif (effet de matrice) est alors à considérer :

$$\frac{r_{K^+}}{r_{Na^+}} = \frac{151}{102} = 1.48 \quad (4)$$

Par cette technique d'échange ionique, il est alors possible d'obtenir une compression à la surface du verre.

1.3.6 Propriétés électriques

Retenons que le verre possède les caractéristiques d'un diélectrique (isolant). Cette propriété fondamentale peut avoir des conséquences sur la mobilité des ions et des électrons dans le matériau lorsqu' on lui applique par exemple un champ électrique, c'est ce que nous mettons en évidence lors de l'expérience d'échange ionique avec assistance sous champ électrique. Une caractéristique est la permittivité absolue d'un verre qui est le produit de sa permittivité relative ϵ_r ou encore constante diélectrique multipliée par la permittivité du vide selon la formule :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (5)$$

Avec la permittivité du vide ε_0 donnée par :

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} = 8.85 \text{ pF} / \text{m} \quad (6)$$

Pour un verre sodocalcique classique, la valeur de ε est de 5 à 7pF/m. Cette valeur est approximative et peut varier nettement en fonction de la fréquence, de la température, de la composition du verre. Il en résulte que la rigidité diélectrique qui représente la valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique est également une propriété de l'isolant, elle est d'environ 10kV/mm pour ce type de verre. Selon les conditions d'interaction avec un champ électrique et éventuellement énergétique (thermique) il est possible d'agir sur les charges et les ions contenus dans ce verre :

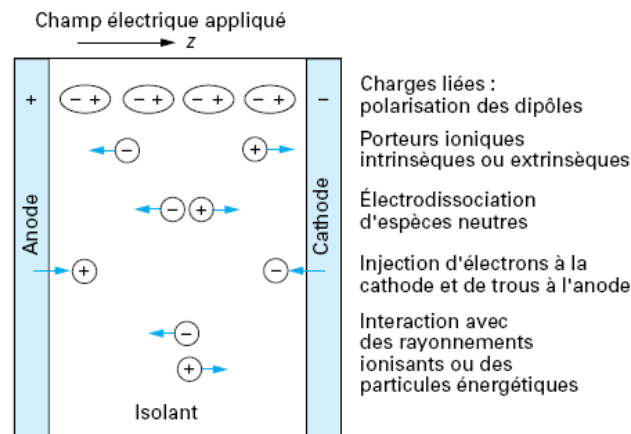


Fig.10 : Mécanisme de génération des charges électriques dans un isolant entre électrodes [29].

Dans la partie expérimentale notamment celle concernant l'irradiation laser, nous serons amenés à déclencher des processus de transitions énergétiques au sein du verre mais également au niveau de la structure de l'argent selon qu'il soit ionique ou métallique :

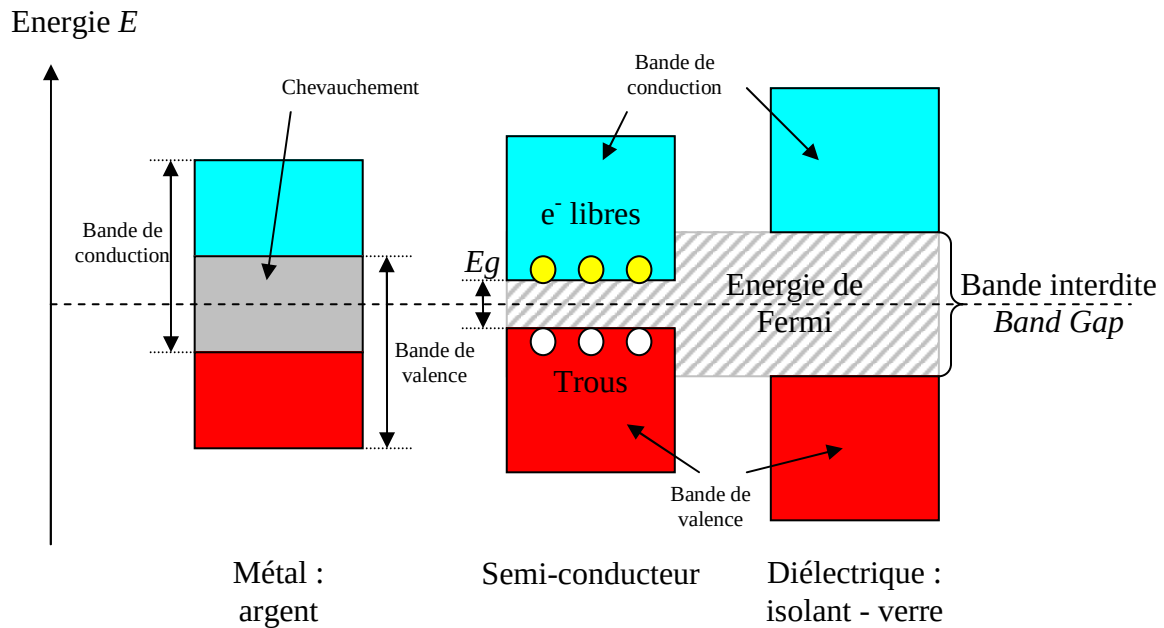


Fig. 11 : Les bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur, un métal conducteur. E_g est l'énergie minimale permettant la transition entre les deux bandes.

Une énergie minimale E_g doit être considérée pour le verre (diélectrique) afin de permettre des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction contrairement à l'argent où ces deux bandes se chevauchent. Cette valeur de E_g pour la silice est typiquement de 8.5eV [30]. Selon la composition du verre à base silicatée, la valeur de E_g variera en conséquence (Annexe 1D).

1.3.7 Propriétés optiques

Le verre possède les propriétés de réflexion, d'absorption et de transmission que nous mettrons en évidence dans la gamme de l'UV/Visible et la propriété de réfraction sera une caractéristique intéressante obtenue dans la gamme de l'infrarouge. Le verre absorbe généralement dans les plus courtes longueurs d'onde et en lumière UV (en dessous de 350nm), il est transparent au dessus. Les propriétés optiques du verre sont donc basées sur l'interaction du milieu avec les ondes électromagnétiques [31]. Pour les décrire, on utilise deux quantités ; l'indice de réfraction complexe N ou la fonction diélectrique ϵ , ces deux quantités sont équivalentes. En effet, La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau produit un déplacement de charges électriques :

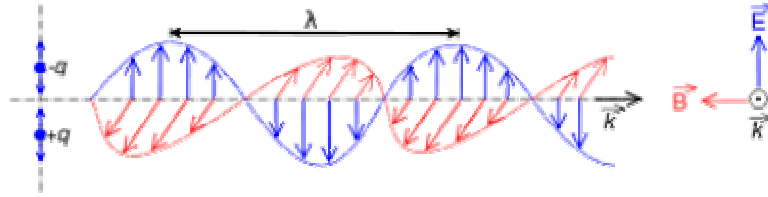


Fig. 12 : Représentation d'une onde électromagnétique [32].

C'est donc l'occasion pour moi d'introduire la couleur par une première définition donnée par Jacques Livage au Collège de France [33] :

« La couleur n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau. Celui-ci n'apparaît coloré que lorsqu'il est éclairé par la lumière. La couleur naît de l'interaction rayonnement/matière. »

D'après les équations de Maxwell, soit une onde sinusoïdale se propageant de l'air vers un autre milieu. Sa vitesse changera dans ce milieu (rappelons nous de la dispersion dans un prisme) et son intensité diminuera si le milieu est absorbant. Son changement de vitesse ainsi que son intensité sont contenus dans l'indice complexe $N = n - ik$ où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Cette quantité est liée à la fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ (ou permittivité relative complexe) par les relations :

$$\begin{aligned} \epsilon'' &= 2nk \\ \epsilon' &= n^2 - k^2 \quad (\epsilon' \text{ est la partie réelle et } \epsilon'' \text{ est la partie imaginaire}) \\ \epsilon &= N^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Afin d'identifier aisément les grandeurs physiques d'interaction nous utiliserons très souvent la relation de mécanique quantique suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (8)$$

Avec E l'énergie en J (que l'on exprimera souvent en eV connaissant l'énergie d'un photon), λ la longueur d'onde (m), ν la fréquence (s^{-1}) et $h \approx 6,626\,068\,96 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. Nous avons vu que le verre était un isolant, cependant, la loi de Urbach décrite en annexe 1D peut permettre la description de son absorption fondamentale dans l'UV [34].

1.3.8 Structure des verres silicatés

Dans ce sous-chapitre, l'étude sera limitée aux verres d'oxydes de type A_mO_n et principalement les verres majoritairement formés de silice, cependant il existe d'autres types

de verre comme par exemple les verres métalliques (composés uniquement d'éléments métalliques dans des systèmes base magnésium, cobalt, fer, etc...) et les verres de chalcogénures, d'halogénures, etc... En 1932, W. Zachariasen [38] a émis trois règles simples que doivent satisfaire les oxydes A_mO_n pour être susceptibles de vitrifier :

- Le nombre d'oxygène autour de l'atome A, soit sa coordinence, se doit d'être faible (3 ou 4) formant ainsi des triangles ou des tétraèdres.
- Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations A.
- Les polyèdres formés de coordinence 3 ou 4 (triangles ou tétraèdres) doivent être en contact par leurs sommets et non par leurs arêtes ou leurs faces.

Il a ensuite dégagé trois familles de cations qui interviennent de manières différentes dans la structure du verre (Tableau1) :

- Les atomes formateurs de réseau qui associés aux anions oxygène forment le réseau vitreux du verre. On dit qu'ils polymérisent le réseau. C'est le cas du silicium.
- Les atomes modificateurs de réseau qui ne participent pas à la structure du verre mais rompent les liaisons entre l'oxygène et les cations formateurs. Ils dépolymérisent le réseau. Ce sont essentiellement des alcalins ou alcalino-terreux. Si nécessaire, ils jouent le rôle de compensateur de charges auprès d'un formateur de réseau.
- Les atomes intermédiaires qui suivant la composition peuvent jouer le rôle soit de formateur, soit de modificateur. C'est le cas de l'aluminium.

Formateurs	Intermédiaires	Modificateurs
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
GeO ₂	PbO	Na ₂ O
B ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O
P ₂ O ₅	CdO	CaO
AsO ₃	TiO ₂	BaO
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Tableau 1 : Classification des oxydes d'après le minéralogiste Zachariasen, fondée sur des conceptions cristallographiques.

Dietzel [39] a proposé de caractériser l'aptitude des cations à former un réseau avec l'ion oxygène par la force d'attraction coulombienne qui les lie lorsque leur distance est égale à la somme des rayons ioniques. Il appelle intensité de champ la quantité :

$$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2} \quad (9)$$

Avec Z_c la Valence, on peut donc établir une échelle selon laquelle il y aurait des cations formateurs pour $A > 1$ et des oxydes formateurs pour $A < 0.35$. Les oxydes intermédiaires étant situés entre les deux :

Elément	Valence Z_c	r_c (Å)	A (Å ⁻²)	Type ions
P	5	0.31	1.710	formateurs
V	5	0.49	1.400	
Si	4	0.40	1.235	
B	3	0.25	1.102	
Sb	5	0.74	1.092	
Ge	4	0.53	1.074	
Ti	4	0.74	0.873	intermédiaires
Al	3	0.53	0.805	
Zr	4	0.86	0.783	
Be	2	0.41	0.610	
Mg	2	0.86	0.392	
Zn	2	0.88	0.385	
Ca	2	1.14	0.310	modificateurs
Pb	2	1.33	0.268	
Li	1	0.90	0.189	
Na	1	1.16	0.153	
K	1	1.52	0.117	

Tableau 2 : Intensité de champ de divers cations

D'autres critères comme l'électronégativité [40] (Annexe 1E tableau 2) ou la force de liaison (Annexe 1E tableau 3) ont permis d'établir avec plus d'exactitude le caractère des différents atomes. Sun et Rawson [41-42] ont montré que les atomes formateurs ont effectivement une aptitude plus importante à vitrifier que les atomes intermédiaires, qui eux même sont plus aptes que les modificateurs à créer des liaisons fortes. Cette grandeur caractéristique est donnée par le rapport E_d/Z (kcal/mole). E_d est l'énergie de dissociation de

l'oxyde et Z la valence du cation dans l'oxyde cristallin. Plus la force de liaison O-A ($A =$ cation) est grande et plus il est facile de créer des liaisons pour former le réseau. A l'inverse, plus elle est faible et plus elle marque la difficulté à créer des liaisons avec les oxygènes situés dans la première sphère de coordinance du cation A . Ainsi les cations formateurs de réseau forment des liaisons iono-covalentes partiellement covalentes avec les atomes d'oxygène d'où leur énergie de liaison élevée. Au contraire, la liaison modificateur-oxygène est plus ionique et a donc une force de liaison plus faible. Le modèle ionique dépend de deux critères : la charge (q^+) et la taille des ions (cations et anions) à une coordinance donnée. Selon ce modèle, les cations sont finalement classés selon l'intensité de la force qu'ils exercent sur leurs premiers voisins, c'est-à-dire l'oxygène. On écrit cette force de la manière suivante :

$$F = \frac{k \cdot q^+}{r^2} \propto \frac{q^+}{r^2} \quad (10)$$

Avec q^+ la valence du cation considéré et r la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène ($R_O + R_A$) et k une constante. On parle aussi parfois d'intensité de champ. On calcule alors seulement par le rapport q^+/r^2 ($\text{\AA}^{-2}$). Dans ce modèle, les formateurs de réseau qui ont une forte charge, un petit rayon ionique et une faible coordinance auront donc une forte intensité de champs. Les modificateurs, eux, en auront une faible.

1.3.8.1 Rôle des formateurs de réseau

Les formateurs de réseau représentent la charpente du verre du fait des critères d'électronégativité et de forces de liaison de ces espèces. Propriétés mécaniques ou chimiques mises à part, les différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite, etc...) et la silice vitreuse présentent également bien des similarités d'un point de vue structural. Cristaux et verres sont effectivement formés par les mêmes entités.

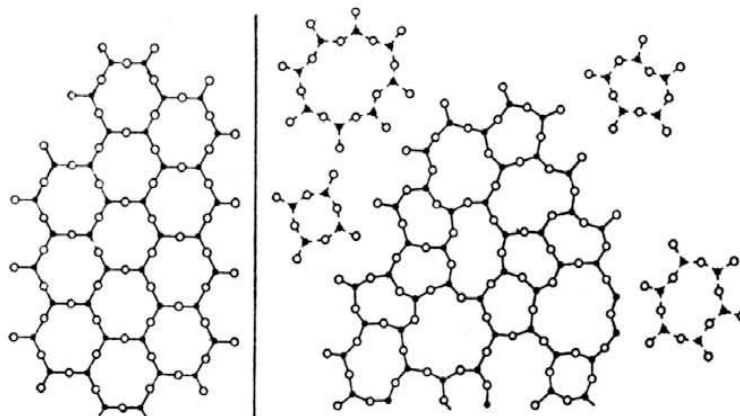


Fig.13 : Représentation d'un réseau cristallin à gauche et vitreux à droite « de silice ».

Dans les deux cas, chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène par des liaisons covalentes ($R_{\text{Si-O}} = 1,61 \text{ \AA}$). Ils sont tétravalents et forment ainsi des entités que l'on appelle tétraèdres et que l'on note communément SiO_4 dans lesquels le silicium et l'oxygène sont respectivement de coordinence 4 et 2, formant entre eux des angles O-Si-O de $109,5^\circ$.

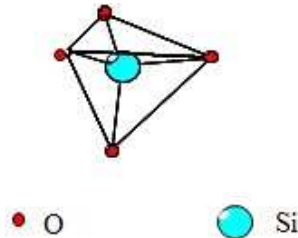


Fig.14 : Représentation des tétraèdres de silice SiO_4 . $R_{\text{Si-O}} = 1,61 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-O}} = 2,65 \text{ \AA}$.

Ces tétraèdres peuvent alors être considérés comme des "briques" ou élément unitaire constitutif. A l'échelle de la première sphère de coordinence, verre et cristal sont donc similaires. Au-delà, les briques se joignent entre elles par leurs sommets pour former un « réseau » tridimensionnel comme représenté ci-dessous :

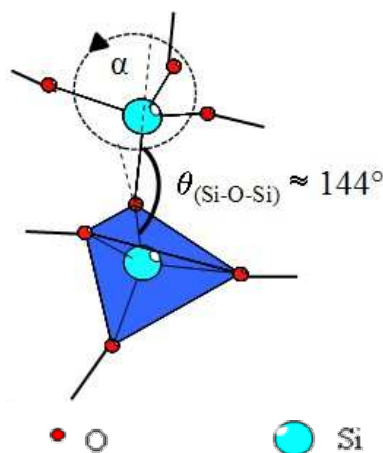


Fig.15 : Représentation de deux tétraèdres Si connectés via un oxygène pontant, soit θ l'angle de liaison Si-O-Si et α les angles diédraux [43].

1.3.8.2 Rôle des modificateurs de réseau

Nous avons vu dans les généralités que le fondant ou modificateur de réseau abaissait la température d'élaboration du verre, le diagramme binaire représenté en annexe 1F met clairement en évidence l'influence du sodium sur la structure silicatée et sur la température de fusion du verre, la température de liquéfaction la plus basse étant autour de 800°C pour des teneurs correspondant à 75% de SiO_2 et 25% de Na_2O . Ce diagramme est une base

incontournable dans le domaine de la fabrication du verre. Du point de vue physique, l'ajout d'ions modificateurs va « dépolymériser » le réseau silicaté ou encore le réseau d'entité Q^n , ce sont des silicates d'alcalin. Plus précisément, l'ajout de cations modificateurs (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc...) dans un verre de silice provoque la rupture des liaisons Si-O-Si qui constituent les tétraèdres et à plus grande distance le réseau que l'on a précédemment défini. L'ajout de modificateur de réseau apporte en premier lieu des charges positives qui doivent être compensées. Positionnées dans les sites interstitiels du réseau de silice, celles-ci vont être compensées par la création d'une liaison ionique entre le modificateur et les oxygènes du réseau (BO : Bridging oxygène) qui ont donné lieu et place à des oxygènes dit non pontant (NBO : Non Bridging Oxygen) qui sont chargés négativement. En fonction de la charge portée par le cation modificateur, on se trouve face au mécanisme suivant :

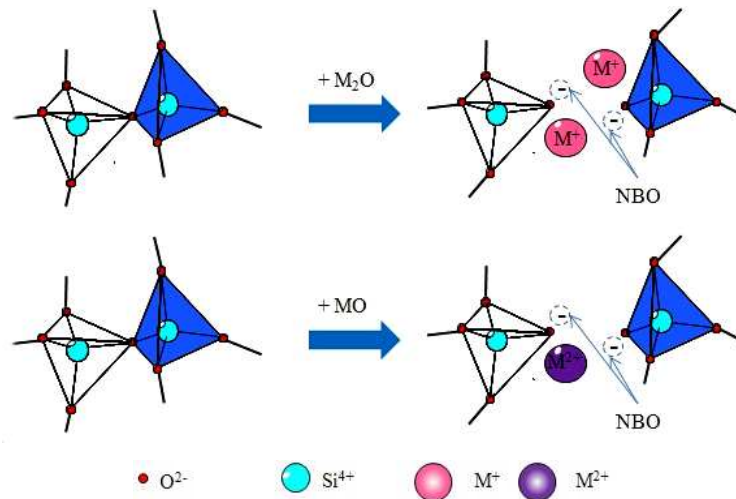


Fig.16 : Rupture d'une liaison Si-O-Si et créations des oxygènes non pontants par ajout d'alcalin (M^+) ou alcalino-terreux (M^{2+}).

Plus on ajoute d'ions modificateurs, plus le réseau se dépolymérise. Les NBO sont créés et se répartissent alors sur les tétraèdres qui formaient initialement un réseau totalement connecté. On se retrouve alors avec des entités structurales partiellement connectées et que l'on décrit sous forme d'unités Q^n où n est le nombre d'oxygène pontant [45]. Comme l'illustre la figure 17, les tétraèdres peuvent potentiellement exister sous forme de cinq entités différentes Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 . Une unité Q^4 correspond alors à un tétraèdre SiO_4 lié par des liaisons covalentes à quatre autres tétraèdres SiO_4 via des oxygènes pontants. Au contraire, une unité Q^0 correspond à un tétraèdre n'entretenant aucune liaison avec des tétraèdres voisins. Elle est entièrement déconnectée du réseau vitreux et entourée par des modificateurs apportant assez de charge positive pour compenser les quatre charges négatives qu'elle porte.

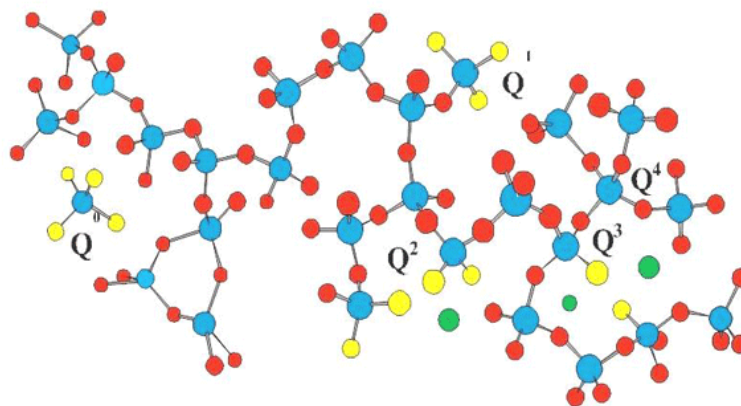


Fig.17 : Représentation de la silice plus ou moins dépolymérisée (de Q^0 à Q^3 , Q^4 étant l'espèce entièrement polymérisée) sous l'effet d'un ajout de modificateurs de réseau.

Certains auteurs se sont intéressés à la localisation des ions modificateurs (alcalin et alcalino-terreux). Le premier modèle cherchant à satisfaire les règles et hypothèses précédemment avancées fut le « modèle du réseau aléatoire continu » (figure 18) développé par Zachariasen. Selon lui, les alcalins viennent se loger à proximité des oxygènes non pontants formés au cours de la fusion, le tout se trouvant distribué aléatoirement et de manière homogène lors de la trempe.

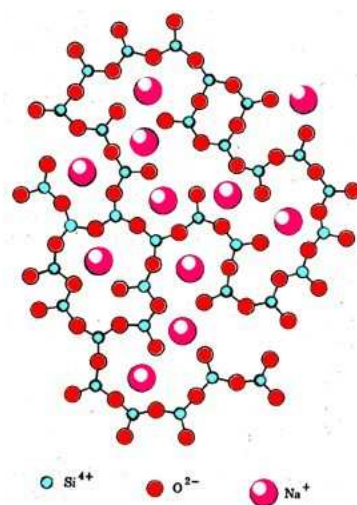


Fig.18 : Représentation schématique plane d'un verre silicaté, dépolymérisé par l'ajout de modificateurs de réseau Na^+ suivant le modèle du réseau aléatoire continu de Zachariasen [38-46].

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut. Greaves a alors proposé une version modifiée du modèle de Zachariasen que l'on nomme « Modified Random Network » (MRN) ou « réseau aléatoire modifié » (fig.19) utilisé pour décrire les verres du système Na_2O-SiO_2 [47-48]. La structure du verre n'est plus alors décrite comme un réseau totalement aléatoire. Elle est au contraire représentée comme un réseau combinant des régions

polymérisées constituées de formateurs et des régions regroupant au contraire les modificateurs ; ces régions s'intercalant les unes entre les autres. La configuration obtenue est alors semblable à celle représentée. On y retrouve les zones riches en formateurs (Si^{4+}) qui constituent le squelette du verre, séparées par des espaces « inter-réseau » qui forment ce que l'on appelle des chemins ou chenaux de percolation. Cela explique notamment les variations brutales de conductivité. Cela valide également la formation et l'existence de chemins préférentiels favorisant la diffusion et la corrosion, phénomène devenant critique au-delà de 16% massique et conduisant par exemple à une dégradation rapide du verre sous altération à l'eau (corrosion). Cette hypothèse semble en partie tenir suivant le type de système et de cation modificateur inséré dans le réseau. Ainsi la répartition de cations est plus homogène pour des cations comme le calcium ou le baryum ayant des forces de champs plus faibles sous couvert de la composition et des proportions insérées dans le verre. Mis en œuvre sur ces systèmes simples ($\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ou $\text{SiO}_2\text{-MO}$), il est difficile d'extrapoler l'évolution de ce comportement pour des systèmes plus complexes. Macroscopiquement des différences existent. L'ajout de plusieurs modificateurs modifie effectivement la conductivité, la viscosité ou la réactivité chimique (effet d'alcalin mixte).

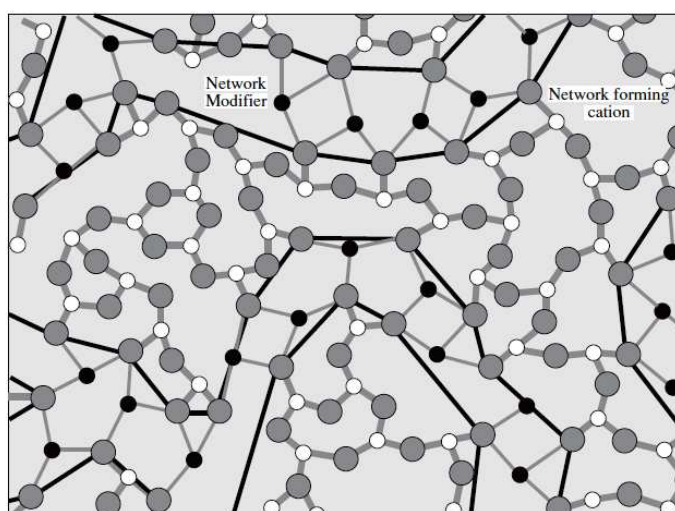
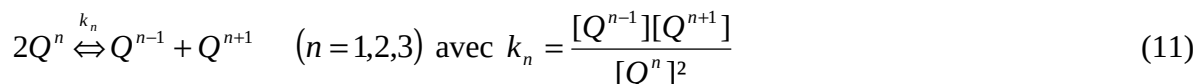


Fig.19 : Représentation schématique 2D du réseau aléatoire modifié de la structure du verre [49]. Légende des atomes représentés : blanc = silicium ; gris=oxygène ; noir=modificateur.

En ce qui concerne la distribution des espèces Q^n , nous avons vu précédemment que l'introduction progressive d'alcalins ou alcalino-terreux cause la formation progressive d'oxygènes non-pontants distribués pour former ces espèces Q^n dont la concentration dépend donc de celle de $\text{M}_2\text{O/MO}$ que l'on a introduite lors de l'élaboration. Si ces NBO étaient répartis uniformément, l'addition des modificateurs devrait alors produire un mélange d'entités Q^4 et Q^3 jusqu'à 33 mol% de $\text{M}_2\text{O/MO}$ où seuls les Q^3 perdurent pour ensuite

donner un mélange d'entité Q^3 et Q^2 jusqu'à 50 mol% de M_2O/MO où seuls les Q^2 sont attendus comme on le voit dans les systèmes cristallins. En tenant compte de la composition et des processus de compensation de charges, on peut rendre compte de cette répartition selon un modèle maintenant populaire [50] donnant la distribution des espèces suivant des réactions de dissociations en phase liquide qui répondent à l'équation suivante :



Elles vérifient la neutralité électrique et la stœchiométrie du système décrites respectivement par les équations suivantes :

$$0[Q^4] + 1[Q^3] + 2[Q^2] + 3[Q^1] + 4[Q^0] = 2 \frac{[R_2O]}{[SiO_2]} \text{ ou } 2 \frac{[RO]}{[SiO_2]} \quad (12)$$

$$\sum_0^n [Q^n] = 1 \quad (13)$$

Pour les cristaux, les constantes k_n sont nulles. La distribution est donc binaire. Le cation modificateur introduit se retrouve par conséquent distribué de manière homogène sur les entités Q^4 initiales par contre dans des verres binaires de type SiO_2-M_2O , la distribution des espèces Q^n diverge quelque peu de la distribution binaire et varie plutôt de manière aléatoire selon un modèle identique mais avec des constantes de dissociation k_n non nulles. Grâce à la RMN, on peut avoir un aperçu de la distribution des unités Q^n en fonction de la teneur en M_2O avec $M = K, Na$ ou Li [51] et répondant au modèle précédent (figure 19). On s'aperçoit alors que l'équilibre se trouve déplacé vers la droite avec l'augmentation de la force de champs des modificateurs créant une large distribution d'unités Q^n en accord avec la tendance préalablement établi par Murdoch [52] dans des binaires d'alcalins et alcalino-terreux :

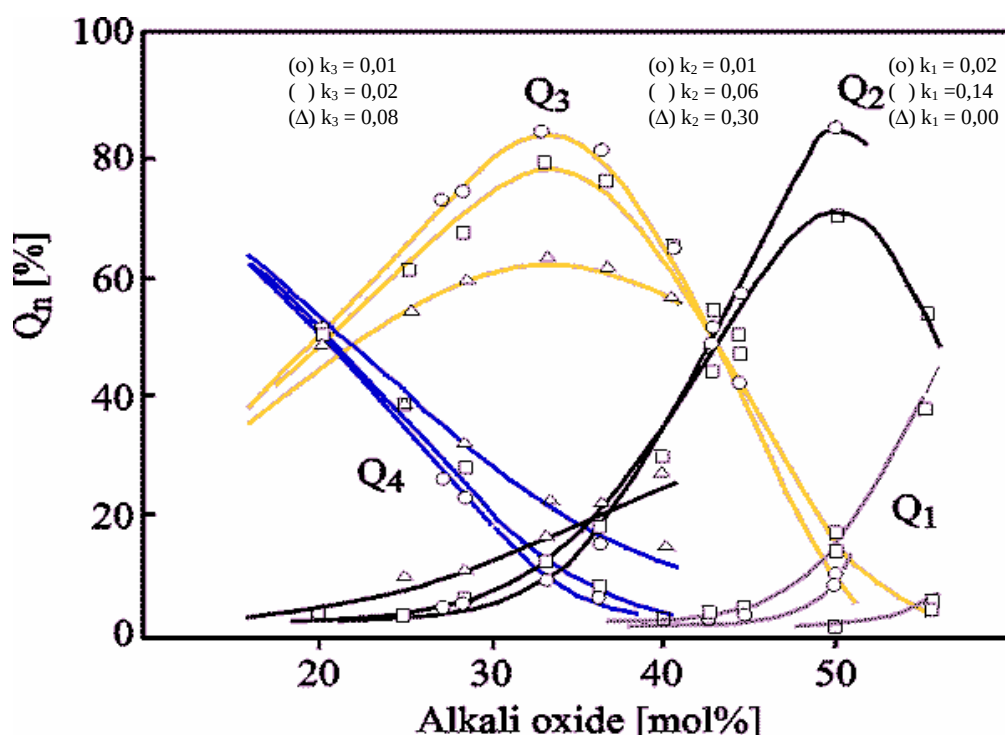


Fig.20 : Distribution des entités Q^n au sein des verres SiO_2-M_2O en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin M_2O avec $M = K$ (o), Na (□), Li (Δ) et k_n les constantes de dissociation associés aux équilibres issus de l'équation 12 [53].

Qu'en est-il de la distribution angulaire Si-O-Si ? En fonction de la composition, un verre est donc constitué d'une ou plusieurs entités Q^n dont la répartition dépend de la concentration et de la nature des cations introduits. Si les entités formées peuvent être différentes, leurs enchaînements peuvent l'être également. Aussi à la distribution des espèces Q^n s'additionnent les effets dus à la distribution angulaire des liaisons Si-O-Si comme on l'a vu dans le verre de silice. La taille des cations modificateurs joue alors un rôle prépondérant. En fonction de leur taille et comparativement à celle des espaces interstitiels du réseau, les ions introduits vont induire l'augmentation ou la diminution de l'angle moyen Si-O-Si dont la valeur de référence vaut 144° . Ainsi, si le rayon des cations est plus petit que la taille des interstices, l'angle moyen Si-O-Si sera inférieur à 144° ce qui est bien illustré dans les verres au Lithium ($R_{Li} = 2,05 \text{ \AA}$) par exemple, avec un angle moyen de 135° . Si les valeurs sont comparables, on retrouve des angles avoisinant 143° ou 144° . C'est typiquement le cas du sodium ($R_{Na} = 2,23 \text{ \AA}$ et Si-O-Si = 143°). Enfin pour des noyaux ayant un encombrement supérieur aux cavités, la valeur de l'angle moyen est plus élevée que 144° . Ces différents effets seront constatés en spectroscopie infrarouge, nous pourrons notamment identifier les espèces Q^n .

1.3.8.3 Rôle particulier des intermédiaires

Les ions intermédiaires ont la possibilité d'être formateurs ou modificateurs de réseau. Un premier exemple est constitué par BeO, MgO et ZnO. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} jouent le rôle d'ions modificateurs en créant deux oxygènes non pontant. En revanche s'il y a suffisamment d'ions alcalins, ces ions peuvent se placer en position tétraédrique, l'équilibre des valences étant apporté par les alcalins voisins. Dans ce cas ces 3 oxydes jouent le rôle de formateurs de réseau [22]. L'exemple le mieux connu est celui de l'aluminium intervenant par exemple dans la structure des verres aluminosilicatés ($x\text{MO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$). Dans ce cas, sa fonction dépendra directement de la composition du verre, son étude est beaucoup plus complexe qu'un verre binaire. En tant que modificateur de réseau, l'aluminium se retrouve en coordinence 6 et forme des entités notées $[\text{AlO}_6]^{3-}$. Dans cette configuration, l'aluminium n'a pas de connexion forte avec ses plus proches voisins et dépolymérise le réseau. Il est compensateur de charges négatives. Lorsqu'il est formateur, il forme des entités tétraédriques $[\text{AlO}_4]^-$ qui viennent s'insérer entre les tétraèdres de silicium du réseau. Porteur d'une charge globale négative, ces unités ont besoin de charges positives pour assurer l'électroneutralité de l'édifice. Ce rôle est alors joué par les ions modificateurs, qui deviennent dans ce type de système « compensateurs de charge ». Ainsi, l'introduction d'alumine dans un silicate sodocalcique conduit à une réduction de la quantité de NBO et participe à la réticulation du réseau, d'où l'augmentation de la viscosité de la fonte par exemple. L'aluminium peut également jouer d'autres rôles encore étudiés aujourd'hui. La répartition des différentes configurations de l'aluminium dépendra du rapport des concentrations $[\text{M}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$. Malgré tout, il faut rester vigilant sur l'utilisation de ce modèle qui rend difficilement compte des autres régions du diagramme ternaire (voir annexe 1G). Pour résumer, quand Al_2O_3 est introduit seul dans la silice, Al^{3+} adopte la coordinence 6, inapte à la formation d'un réseau vitreux. Cet oxyde joue le rôle de modificateur. Cependant s'il est introduit avec des alcalins, il lui est possible de se substituer à Si^{4+} avec un ion Na^+ proche de lui pour compenser la charge négative excédentaire. En outre, l'introduction d'alumine accroît la mobilité des ions alcalins :

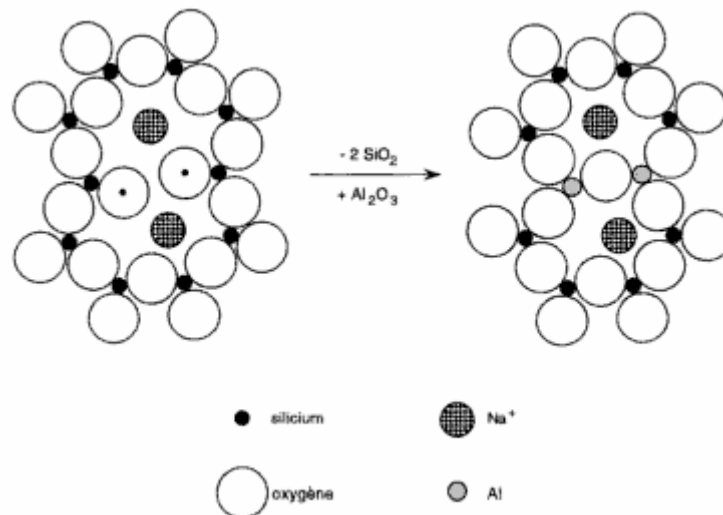


Fig.21 : Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontants).

Il serait intéressant également de parler d'études actuellement menées concernant Pb, Zn, Cd et Ti mais l'on comprend que chaque élément aura ses règles de configuration structurale en fonction de la composition du verre. Pour notre étude, nous retiendrons que l'alumine présente dans la plupart de nos verres aura la possibilité d'augmenter la diffusion des ions modificateurs et qu'il en sera peut être de même pour d'autres ions intermédiaires.

1.3.8.4 Les défauts dans le verre

L'utilisation de techniques d'irradiation permet de générer des défauts au niveau des liaisons interatomiques. Dans le cas du verre, pour chaque élément introduit on trouve une modification du spectre des défauts. Nous nous intéresserons aux défauts ponctuels connus, ceux associés à la silice SiO_2 amorphe. Il existe deux processus à l'origine de la formation de ces défauts : le premier est une rupture de la liaison Si-O-Si et le deuxième correspond au déplacement d'un atome avec formation d'une paire de Frenkel (lacune et interstitiel). Ils sont bien connus et encore très investis notamment par des auteurs tels Skuja et al qui étudient également la formation d'Ozone grâce à la technique de luminescence, on peut les classer de cette manière [54-55] :

Nom	Symbole	Energie caractéristique	λ_{abs}
Les centres E'	$\equiv Si^\circ$ et $\equiv Si^+$	5.85eV	210nm
Les centres NBOHC	$\equiv Si - O^\circ$ et $\equiv Si - O^-$	NBOHC : 2eV, 2.82eV et 4.8eV	620, 440 et 258nm
Les centres peroxyde (POR)	$\equiv Si - O - O^\circ$ et $\equiv Si - O - O^-$	5.3eV	233 nm

Tableau 3 : Caractéristiques de défauts créés par irradiation femtoseconde dans le verre formé principalement de SiO_2 .

La lacune d'oxygène consiste à déplacer l'oxygène de sa position afin de créer une déficience. Le centre E' peut exister sous forme d'un défaut paramagnétique ($\equiv Si^\circ$) avec un électron situé dans une orbitale sp^3 pendante de l'atome de silicium, ou bien il peut être chargé positivement ($\equiv Si^+$). Le centre NBOHC (*Non Bridging Oxygen Hole Center*) est associé à la création d'un centre E' lors de la rupture intrinsèque de la liaison Si-O-Si ou bien générés par des groupements SiO-H (localisés à 7.9eV) implantés dans le SiO_2 . Le centre peroxyde (POR) est également sous forme paramagnétique, il représente les électrons piégés et son absorption est située autour de 205nm. Roch Espiau de Lamaestre explique dans sa thèse que l'ion d'argent est un fort capteur d'électron, si bien qu'après génération de paire électron-trou dans le verre, il peut capter cet électron et ainsi se neutralier :



Une fois les défauts créés, il est possible de recuire les échantillons afin de favoriser la formation de nanoparticules d'argent localement.

1.3.9 Propriétés d'oxydo-réduction dans les verres

Une propriété chimique importante du verre est celle de l'oxydo-réduction. Si on considère un ion métallique M^{x+} dans un verre, on peut écrire la demi-réaction rédox [56] :



L'oxygène étant (généralement) l'élément le plus électronégatif dans le verre, il sert donc de réservoir de charges négatives. Il est en équilibre avec sa forme rédox de degré 0



En combinant on obtient l'équation gouvernant l'équilibre rédox de l'ion métallique dans le verre :



Cet équilibre est caractérisé par sa constante d'équilibre :

$$K = \frac{[a_{M^{2y+}}][a_{O^{2-}}]^{y-x}}{[a_{M^{2x+}}][a_{O^{2-}}]^{\frac{y-x}{2}}} \text{ où } a \text{ désigne les activités} \quad (19)$$

Ces propriétés sont encore mal connues cependant quelques travaux ont été effectués [54] afin d'identifier les activités des couples redox en fonction de la fugacité (pression partielle d'oxygène). Ainsi, les propriétés redox d'un ion dépendent directement de son environnement. L'oxygène est en général l'élément le plus présent et le plus électronégatif, la basicité dépend de la composition du verre et est un indicateur que nous manipulerons indirectement car selon le choix de la composition, nous montrerons que la conduction ionique de l'argent en est considérablement modifiée. L'autre point important est l'effet redox des défauts d'irradiation que nous étudierons plus en détail dans le chapitre 3.4. dédié aux effets d'irradiation laser, les électrons piégés sur le réseau seront de bons réducteurs et les trous de bons oxydants de l'argent. Par exemple il est possible de neutraliser m ions argent (15) qui pourront ensuite permettre l'agrégation en nanoparticule d'argent :



Où $m \geq 1$. Finalement, ce sont différents paramètres étroitement liés : fugacité, couple redox, teneur et nature des éléments, structure, basicité et conditions thermiques d'élaboration qui permettront l'obtention d'un résultat en terme de coloration. Concernant les impuretés (complément en annexe 1H), tous les éléments ne colorent pas. Ainsi, certains éléments peuvent modifier la couleur comme le fer Fe^{2+}/Fe^{3+} et d'autres à l'inverse peuvent faciliter la décoloration, le tableau ci-dessous reporte les éléments de transition et la couleur obtenue en fonction de leur configuration électronique dans des verres silicatés sodocalciques traditionnels :

Ion	Configuration	Couleur
Co^{2+}	d^7	Bleu
Co^{3+}	d^6	Jaune pâle
Cu^{2+}	d^9	Bleu vert
Cu^+	d^{10}	Aucune
Cr^{3+}	d^3	Vert
Cr^{2+}	d^4	Bleu pâle
Fe^{2+}	d^6	Bleu vert
Fe^{3+}	d^5	Jaune pâle

Tableau 4 : Coloration apportée par quelques éléments de transition ou composants colorants (métaux ou oxydes métalliques) dans les verres sodocalciques. Extrait de la revue « Verre » vol 12 n°1.

Les éléments caractérisés par un sous-niveau d ou f (pour les ions de terre rare) des couches électroniques partiellement complétées permettent des changements de coloration importants. Environ 2% d'élément de transition suffit à produire une couleur puissante. Par exemple pour le fer, le cuivre et le cobalt, il y a remplissage partiel de l'orbitale électronique $3d$, la répartition électronique du point de vue nombre et organisation par rapport aux atomes environnants n'étant alors pas totalement symétrique, la théorie du champ de ligand prévoit que l'ion de transition est le cation central d'un complexe et l'anion oxygène est le ligand ou complexant [57]. Ces derniers forment des structures octaédriques ou tétraédriques avec l'oxygène. Le champ électrique des anions environnants comme par exemple l'oxygène lève la dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales, de ce fait il est possible d'obtenir une variation dans le spectre d'absorption et de provoquer un changement de coloration. Pour le besoin de notre étude sur l'échange ionique dans les verres en vue de la coloration, nous pouvons donc dès maintenant suspecter que la présence des métaux de transition en faible quantité sera un paramètre influent de la coloration du verre. Même si les mécanismes principalement étudiés se limiteront à ceux dus à la présence d'argent sous forme ionique ou métallique, la forme réduite ou oxydée de cet argent sera influencée par des changements de configuration électronique des éléments de transition voisins, les teneurs et la fugacité. Ces derniers paramètres influent notamment sur l'initiation de la coloration [22] :



Fig.22 : Bouteilles éco-conçues (ECOVA). La configuration électronique des éléments de transition contenus est un critère de coloration (Source : Saint-Gobain Emballage).

Un autre exemple d'application : considérons une teneur en fer et une teneur en argent pour un même verre, la figure 13 en annexe 1H présente deux droites parallèles des états redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et Ag/Ag^+ . Des électrons peuvent ainsi être fournis pour faciliter les

changements d'état redox de ces éléments en fonction de leur concentration et de la fugacité en oxygène et agir ainsi sur la coloration. Si l'on va un peu plus loin dans le raisonnement il est possible également d'agir sur la teneur en S^{2-}/SO_4^{2-} dont la droite intersecte celle de Fe^{2+}/Fe^{3+} et rend réversible la réaction redox. M. H. Chopinet s'est consacrée à ces études [58] en mettant en évidence l'importance de ces propriétés particulières sur la coloration. Nous en reparlerons lors de l'étude de l'influence des impuretés. L'étude de la coordination de l'ion fait appel à la théorie du champ cristallin qui ne sera pas abordée dans cette étude cependant elle n'est pas négligeable pour la compréhension de la coloration car elle permet d'identifier les asymétries responsables de la coloration et d'attribuer des valeurs énergétiques permettant ainsi de connaître la nature des interactions avec l'environnement.

1.3.10 Mécanismes de corrosion dans les verres

Dans le but d'avoir une vue d'ensemble sur les causes de coloration, il me paraissait important d'aborder l'aspect dégradation du verre succinctement, toujours dans le but d'avoir les connaissances qui permettent d'appréhender les mécanismes mis en jeu. Notons que les problèmes de corrosion sont très courants et directement attachés aux phénomènes de coloration-décoloration. En annexe 1I vous trouverez la description du principe de la corrosion et de la dégradation des verres colorés. Les mécanismes mis en jeu font intervenir le processus d'échange ionique avec les ions hydrogènes contenus dans l'eau et agissent sur la basicité du verre, la structure est alors fragilisée [59]. Cet aspect est intéressant car il montre que la silice du verre peut être affecté sous l'effet de l'échange ionique.

1.3.11 Verres silicatés étudiés

Dans ce sous-chapitre je parlerai du rôle structural des éléments pouvant intervenir dans la composition d'un verre inorganique industriel que nous avons étudié. Les compositions des verres naturels ainsi que les oxydes ou autres éléments ne composant pas les verres étudiés ne seront pas traités ici. Ces descriptions tirées de l'ouvrage de J. Zarzicky permettront de mieux appréhender le rôle des oxydes entrant dans la composition des verres industriels étudiés [21]. Je terminerai cette partie par une introduction des verres organiques dans le cadre de l'élaboration de verres hybrides par voie sol-gel.

1.3.11.1 Les catégories de verres d'oxydes (inorganiques)

Dans cette partie relativement succincte, je présenterai les effets attendus des différents éléments en fonction des compositions de verre. Issus de l'expérience de l'industrie

verrière, ils permettront de discuter par la suite des écarts obtenus après échange ionique pour différentes compositions de verre. Cette partie devrait appuyer les éléments théoriques décrits plus haut.

Les verres à un composant formateur de réseau :

La silice (SiO_2) est le formateur de verre par excellence. Le verre de silice résiste très bien aux agents chimiques (sauf HF et alcalis). Son faible coefficient de dilatation ($\approx 0,5 \cdot 10^{-6}$) lui confère une bonne tenue au choc thermique. La silice possède une bonne transparence dans le visible. Ses propriétés optiques dépendent des impuretés (OH^- , ions alcalins, ions de métaux de transition, Al^{3+}). Ces derniers peuvent introduire des centres de couleur. Les verres de silicates sont les plus importants : quasi-totalité des applications usuelles (bâtiment, transport, éclairage). L'anhydride borique (B_2O_3) est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée étant très difficile. Sa structure est à base d'unités triangulaires boroxols BO_3 il n'est jamais utilisé seul (car hygroscopique) mais rentre dans la composition de verres industriels.

Les verres formés par l'association de plusieurs formateurs de réseau :

Des verres binaires $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ont été développés pour la technologie des guides optiques (photonique) car il est nécessaire de disposer de verres hyper purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice vitreuse. Les verres comme $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ont un coefficient de dilatation proche de zéro (confection de miroirs de télescope).

Les verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :

On a l'habitude de classer les différents verres suivant le ou les formateurs principaux comme les verres de silicates, borates, borosilicates, etc...Cependant d'un point de vue qualitatif on peut assigner l'influence des oxydes modificateurs de réseau qui dépolymérisent le réseau des oxydes formateurs par exemple un silicate sodocalcique. Les modificateurs sont utilisés comme flux permettant d'abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure de 1800 à 850°C (Figure 11 Annexe 1F). Par exemple Na_2O abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique, diminue la résistance chimique ; LiO_2 est un « flux » qui augmente l'aptitude à la dévitrification (diminue la viscosité η) ; K_2O est un « flux » qui « allonge » le verre (agit sur η) ; CaO améliore la résistance chimique des verres et est l'opacifiant par excellence, il blanchit le

verre; MgO améliore la viscosité du verre vers 800°C (il est plus « long ») et enfin BaO comme CaO qui élève l'indice de réfraction (pour l'optique).

Pour les oxydes intermédiaires, Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique, augmente la diffusion des ions (lors d'une trempe chimique par exemple) ; ZnO augmente la dureté des verres silicates et TiO_2 augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation des phases (utilisé dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres de couleur. Les verres de borate ont un intérêt théorique du fait de leur solubilité, cependant leur température d'élaboration est moins élevée. Les verres de borosilicates du système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O sont employés principalement en chimie (Pyrex) ou en cuisine car ils possèdent une bonne résistance chimique et thermique. Notons également le verre sodo-calcique qui est un matériau de l'industrie moderne : verre bouteille, verre plat ayant pour composition molaire typique : 70% SiO_2 , 20% Na_2O , 10% CaO .

La vitrocéramique :

En technologie verrière on prend soin d'éviter la cristallisation (dévitrification) accidentelle. Les compositions usuelles sont calculées de manière à éloigner de tels risques. Il existe cependant une classe de matériaux dits vitrocéramiques ou vitrocérames qui sont obtenus par cristallisation contrôlée des verres. Des verres appropriés sont ici soumis à des traitements thermiques soigneusement programmés qui provoquent la nucléation et la croissance des phases cristallines. Ce processus est destiné à convertir la phase vitreuse initiale en un matériau polycristallin. Toutefois une certaine proportion de verre subsiste généralement à la fin du traitement. Suivant la nature du verre de départ et le traitement thermique on peut obtenir de la sorte les verres les plus divers, c'est le cas du système SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O une famille la plus utilisée des verres dérivés, les agents nucléants ici étant TiO_2 , ZrO_2 ou leurs mélanges. Leur utilisation comprend la vaisselle à feu, supports de miroir indéformables pour l'astronomie.

1.3.11.2 Les verres hybrides à base organique et inorganique

Une étude complémentaire dans le cadre du doctorant-conseil faisant appel à la technique sol-gel a permis de colorer des substrats de verre en rouge par ajout d'une couche hybride à base organique et inorganique. La technique de dépôt par voie sol-gel est une

technique qui a été décrite par J.J. Ebelmen il y a cent cinquante ans. Elle consiste à produire un matériau vitreux sans recourir à la fusion, c'est donc un procédé de chimie douce [60]. Une solution contenant un mélange d'alkoxydes est appliquée sur la surface du substrat, hydrolysée et polycondensée par évaporation. Deux techniques sont utilisées pour le dépôt : trempage du substrat dans la solution (« dip-coating ») ou projection par un disque tournant (« tournette » ou « spin-coating »), cette dernière technique sera utilisée pour la réalisation de nos verres. La couche liquide de $\text{pH} \approx 4.6$ déposée contient à la fois un pigment coloré d'origine métallique et un colorant organique. Après traitement thermique quelques minutes à 250°C , une partie de la matière organique des précurseurs (les alcoxysilanes) s'évapore permettant au réseau silicaté de se polymériser, par conséquent le revêtement de quelques micromètres se rigidifie et recouvre de manière assez homogène le substrat de verre de type lame de microscope (soda-lime). Les paramètres influents dans ce cas sont assez nombreux et l'obtention du résultat attendu en terme de coloration requière une grande expérience des composants constituant la solution sol-gel. L'étude menée en parallèle avec Philips Lighting a consisté ici à comprendre le rôle de chaque constituant afin d'obtenir la meilleure résistance de la coloration de deux points de vue : thermique lors d'un vieillissement accéléré et dérive de point de couleur dans le diagramme CIE, cette technique de caractérisation est décrite au chapitre 2.2.3.2. qui traite de la colorimétrie.

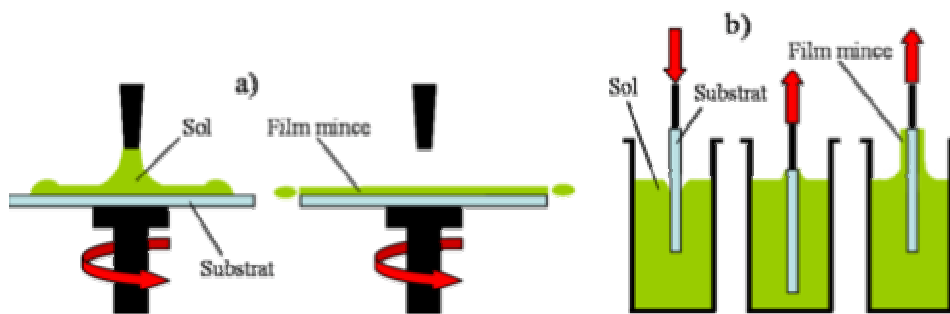


Fig.23 : Méthodes de dépôt par voie sol-gel : (a) « Spin-coating » et (b) « Dip-coating ».

1.3.12 Elaboration des verres plats industriels

En annexe 1J, je décris quelques procédés de fabrication parmi les plus connus, permettant la réalisation des échantillons de verre étudiés et toujours dans le but de mieux appréhender les effets obtenus. Pour la réalisation, je me suis inspiré entre autres de l'ouvrage récent de J. Barton et C. Guillemet [22] et également d'articles de la revue « Verre » qui traitent régulièrement de la fabrication et des innovations en terme de procédés, comme celui de Pascal Richet ou encore de Gérard Pajean [61-62]. Le site internet de « verreonline » est également très pédagogique dans le domaine. Nous noterons ici que le verre Planilux utilisé

dans l'étude est issu du procédé « Float », il peut donc contenir de l'étain sur une face. Sa présence est facilement détectable par différenciation des deux faces à la lampe UV. Cet aspect sera très étudié dans la partie expérimentale.

1.4 Mécanismes de l'échange ionique à l'argent

Afin de colorer le verre il faut avant tout introduire l'élément de transition dans ce dernier. Pour ce faire il est possible de l'inclure dans le verre massif dès son élaboration sous forme d'oxyde ou de nitrate et d'obtenir un composé homogène en volume ou bien on peut utiliser la technique d'échange ionique quand le verre est déjà fabriqué, en introduisant dans la couche superficielle les ions métalliques responsables de la coloration. La technique de l'échange ionique est très ancienne puisque les Egyptiens l'utilisaient déjà pour fabriquer des verres colorés, notamment lors de la substitution des ions alcalins par l'argent en vue d'obtenir des verres jaune ambrés. Au début du XX^{ème} siècle, Schultze [66] décrit la trempe chimique par la substitution d'ion sodium par des ions potassium de plus grand rayon ionique afin d'améliorer les propriétés mécaniques du verre. L'immersion du verre dans un bain de sels fondus de nitrate de potassium permet un échange ionique entre les ions du verre et les ions du bain et une mise en compression de la surface du verre provoquant ainsi la fermeture des fissures superficielles et améliorant la résistance mécanique du verre. Cette trempe chimique génère également une variation d'indice dans le verre, dès lors dans les années soixante dix et le début de l'ère de l'optique guidée, l'échange ionique va être utilisé pour fabriquer des guides d'ondes [67,68] pour l'optique intégrée.

1.4.1 Echange ionique purement thermique

De manière générale, lorsque l'on met en contact un verre contenant un ion mobile A^+ , avec un milieu (solide, gazeux ou liquide) contenant un ion M^+ , de même charge que A, alors un échange entre ces deux ions est possible [69]. L'échange ionique se fait entre le métal issu du sel en fusion, qui pénètre et diffuse dans le verre, et l'alcalin, issu du verre, qui inversement, diffuse dans le sel. Cette réaction d'échange ionique peut être traduite par l'équation [70] :



M et A représentent respectivement le métal et l'alcalin. Dans les verres silicatés, il existe un ordre préférentiel d'échange au sein des alcalins. En effet, l'échange sera plus ou moins favorisé selon le cation présent :

$$H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \quad (22)$$

Cette inéquation signifie que si un verre contient tous ces alcalins, lors de l'échange ionique, c'est l'ion hydrogène qui sera affecté le plus par l'échange, le lithium un peu moins, et ainsi de suite. Selon l'alcalin, l'échange ne se fait pas de manière séquentielle mais agit sur la constante de diffusion de l'élément en question. Un verre de type lame de microscope a pour ion le plus mobile le sodium mais ce n'est pas le cas par exemple d'un verre type LAS (lithium alumino-silicate). Les facteurs contrôlant la cinétique de l'échange sont : la concentration du métal dans le sel fondu, la température du bain tel que : $T_{fusion\ sel} < T_{bain\ expérimental} < T_g\ verre$, la mobilité de l'ion dans le verre : ce qui revient à discuter de la composition de la matrice. Suivant l'encombrement stérique, la taille de l'atome et les possibilités de liaisons, le processus de diffusion sera plus ou moins rapide. Lors de la réaction il y a échange entre l'ion sodium Na^+ du verre et le métal issu du sel en fusion (Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , K^+). Les sels utilisés sont des mélanges de nitrates ou de sulfates par exemple :

Métal	Couple	Mélange
Ag	$Ag^+ - Na^+$	$AgNO_3/NaNO_3$
Cu	$Cu^+ - Na^+$	$CuSO_4/Na_2SO_4$
K	$K^+ - Na^+$	$KNO_3/NaNO_3$

Tableau 5 : Exemples de sels utilisés.

Dans le cas du cuivre, afin de conserver l'électroneutralité, il faut deux cations Na^+ pour un cation Cu^{2+} . Dans nos expériences, la réaction aura donc lieu entre le sodium et l'ion argent : les mélanges utilisés dans notre étude sont deux mélanges de nitrates, le premier $AgNO_3$ pur et le deuxième un mélange composé de 10% $AgNO_3$ dans $NaNO_3$ qui permettent l'échange entre les ions Ag^+ et Na^+ . Cette technique permet de baisser considérablement le coût d'exploitation. L'équation devient donc :



C'est un processus d'électro-diffusion qui est à l'origine de l'échange ionique dans lequel le sel fondu est considéré comme une solution très concentrée, de ce fait les nomenclatures "solution" ou "électrolyte" sont utilisés pour décrire ce sel en fusion :

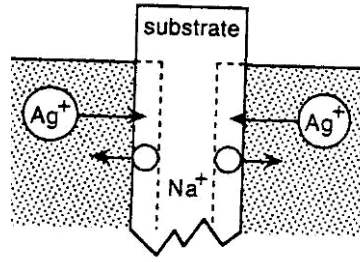


Fig.24 : Echange ionique $Ag^+ - Na^+$ purement thermique d'une lame de verre dans un mélange en fusion composé de $AgNO_3$ et $NaNO_3$, p.123 [71]

Les sels fondus diffèrent des solutions aqueuses du fait des fortes interactions entre les charges. Néanmoins, ils peuvent être considérés comme des solutions très concentrées. Il y a donc un processus d'électro-diffusion entre le sel et le verre, où chaque composant de la solution peut être décrit par sa force électromotrice :

$$E = E_0 - RT \ln a \text{ (formule de Nerst)} \quad (24)$$

Où E_0 est le potentiel standard, R la constante des gaz parfaits $R=8,314 \text{ J/K.mol}$, T la température absolue et a l'activité de l'ion. On peut établir une relation simplifiée pour évaluer le coefficient de diffusion par la profondeur apparente de pénétration d'argent dans le verre, cependant le résultat sera surévalué :

$$e = 2\sqrt{Dt} \quad (25)$$

Où e est la profondeur apparente, D le coefficient de diffusion et t le temps d'immersion de la lame. Les ions diffusent donc peu à peu vers l'intérieur (sous l'action d'un gradient de concentration) selon la loi de Fick :

$$J = -D_{Ag} \frac{\partial c_{Ag}}{\partial x} \quad (26)$$

Où J est le flux suivant x de l'espèce diffusante, c_{Ag} est la concentration de l'ion argent et D_{Ag} son coefficient de diffusion. Selon les possibilités de liaisons, le processus de diffusion sera plus ou moins rapide. Dans un solide, la diffusion se fait par sauts de sites interstitiels ou lacunaires [69]. Les mécanismes de sauts entre sites sont en nombre fini et on peut alors calculer une énergie d'activation de diffusion E_a et ainsi obtenir un coefficient de diffusion par la formule de Doremus de type Arrhénius [72] :

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (27)$$

Où D_0 est le coefficient d'autodiffusion, T la température absolue et $k_B=1,38.10^{-23}$ J/K (constante de Boltzmann).

Considérons un verre contenant un ion c mobile avec une concentration initiale C_0 , mis en contact avec un bain contenant l'ion b que l'on souhaite introduire. Les concentrations et les espèces étant différentes, des ions du verre vont migrer dans le bain et réciproquement (c échangé avec b). L'inégalité dans les valeurs de taille, de charge, de polarisabilité et donc de mobilité des ions, génère une zone de charge d'espace. Un champ électrique interne $\vec{E}_{int}$ s'opposant au mouvement va donc apparaître. Un champ extérieur $\vec{E}_{ext}$ peut également être appliqué de manière à accélérer le processus. L'expression finale du flux devient donc, pour une espèce n [73,74] :

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{\nabla} C_n + \mu_n C_n (\vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}) \quad (28)$$

D_n est le coefficient de diffusion des ions n dans le verre et C_n leur concentration, μ_n : mobilité des ions n dans le verre, ainsi le flux total s'écrit :

$$\vec{J}_{total} = \sum_{n=1}^{N_{max}} \vec{J}_n \quad (29)$$

Avec l'hypothèse que seuls les ions c et b s'échangent, un problème se pose lorsque les charges des ions ne sont pas identiques. Les variations de charge impliquent :

$$(C_c^0 - C_c) = \gamma C_b \quad (30)$$

Avec : $\gamma = \frac{q_b}{q_c}$, et q_c et q_b les charges respectives des ions c et b . En considérant que le flux entrant et le flux sortant satisfont l'électro-neutralité, et qu'aucun champ extérieur n'est appliqué, on aura alors :

$$\vec{J}_c + \gamma \vec{J}_b = 0 \quad (31)$$

On en déduit le champ interne :

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{D_c \vec{\nabla} C_c + \gamma D_b \vec{\nabla} C_b}{\mu_c C_c + \gamma \mu_b C_b} \quad (32)$$

En injectant $C_c = C_0 - \gamma C_b$, $\vec{\nabla} C_c = -\gamma \vec{\nabla} C_b$ et $C = \frac{C_b}{C_0}$, on obtient l'expression finale :

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{(D_b - D_c)}{(\mu_c - \mu_b)C + \frac{\mu_c}{\gamma}} \vec{\nabla} C \quad (33)$$

Le coefficient de diffusion d'une espèce n est régi par la loi de Nernst-Einstein :

$$D_n = H \frac{k_B T}{q_n} \mu_n \quad (34)$$

Avec : q_n : Charge de l'ion n , H : coefficient de corrélation expérimental ou rapport de Haven, μ_n : mobilité de l'ion n , T : Température.

Si $H_c = H_b = 1$, on a : $D_c \mu_b = \gamma D_b \mu_c$, le flux de b peut alors s'écrire :

$$\vec{J}_b = D_b \frac{C \gamma (1 - \gamma) - 1}{C \gamma \left(\frac{\mu_b}{\mu_c} - 1 \right) + 1} C_0 \vec{\nabla} C \quad (35)$$

La deuxième loi de Fick nous donne la conservation du flux :

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \quad (36)$$

En injectant l'équation dans l'expression précédente, on obtient l'équation générale de l'échange :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{C \gamma (1 - \gamma) - 1}{C \gamma \left(\frac{\mu_b}{\mu_c} - 1 \right) + 1} D_b \vec{\nabla} C \right] \quad (37)$$

En posant : $\alpha = 1 - \frac{\mu_b}{\mu_c}$, cette expression devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left[\frac{C\gamma(1-\gamma)-1}{1-\alpha C\gamma} D_b \vec{\nabla} C \right] \quad (38)$$

Cette équation n'a une solution analytique que pour le cas particulier où $\gamma=1$ (les deux espèces ont la même charge) et $\alpha = 1 - \frac{\mu_b}{\mu_c} = 0$ (même mobilité). La solution est la fonction erreur complémentaire [75,21] :

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{Erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (39)$$

$$\text{Avec } \operatorname{Erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-v^2} dv \quad (40)$$

L'évolution en concentration lors de la diffusion de l'ion argent dans le verre suit le profil de concentration représenté en b) sur la figure 25 :

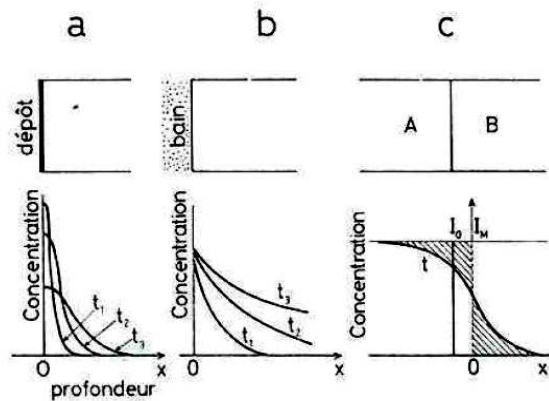


Fig.25 : Types d'expériences de diffusion et évolution des profils de diffusion correspondants : a) source plane instantanée ; b) source constante ; c) interdiffusion. (I_M indique la position de la surface de Matano) – p.247 [21].

Selon la figure l'équation de Fick peut se résoudre dans trois grands cas possibles :

- La source plane instantanée : qui correspond pratiquement à l'application d'une couche mince contenant une concentration C_0 de la substance sur une face plane d'un solide indéfini.
- La source constante : qui dans ce cas correspond à l'immersion du solide dans un bain agité (par exemple un bain de sels fondus).

– Le cas de l'interdiffusion : qui est basée sur la méthode classique de Boltzmann-Matano.

Comme l'illustre la figure 26 [76], la charge d'espace qui apparaît lors de la substitution d'un cation par l'autre provoque une variation locale du champ électrique qui a pour effet de compenser la différence de mobilité des deux cations. On peut ainsi évaluer un coefficient d'interdiffusion entre les ions Ag^+ et Na^+ noté :

$$\tilde{D}(x, t) = \frac{D_{\text{Ag}}(x, t)D_{\text{Na}}(x, t)}{C_{\text{Ag}}(x, t)D_{\text{Ag}}(x, t) + C_{\text{Na}}(x, t)D_{\text{Na}}(x, t)} \quad (41)$$

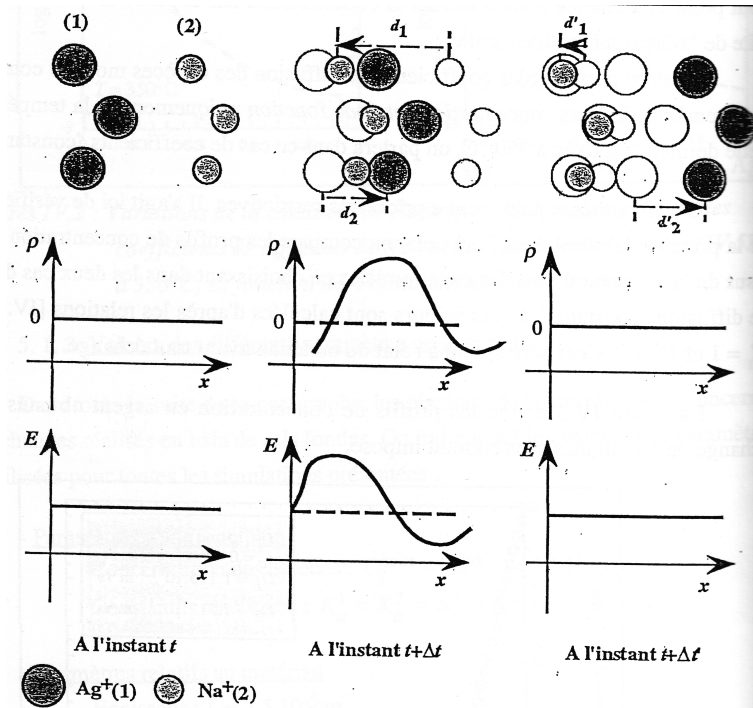


Fig.26 : Représentation schématique du déplacement des cations Ag^+ et Na^+ dans un verre lors d'un échange sans courant imposé. Les variations de la charge d'espace et du champ électrique en fonction de la distance à l'interface sont également figurées. Le sens du vecteur champ électrique apparaissant entre les instants t et $t+\Delta t'$ (respectivement instants initial et final) est le même que celui du déplacement des cations Ag^+ [69].

La diffusion des ions associée à la température du milieu peut provoquer un phénomène de dépolymérisation ou de repolymérisation du réseau aléatoire modifié : le verre silicaté constitué de structures SiO_4 tétraédriques présentera des modifications de populations Q^n lors d'une analyse structurale en spectroscopie IR-TF par exemple. La figure 27 représente la structure d'un verre silicaté. Les sphères jaunes représentent les atomes d'oxygène, les sphères rouges le silicium, BO les oxygènes pontants et NBO les oxygènes non pontants. Na^+ est le modificateur qui sera échangé par l'ion argent Ag^+ .

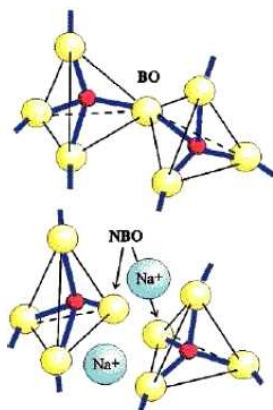


Fig. 27 : Structure d'un verre, en haut : tétraèdres SiO_4 reliés par leur sommet, en bas, rupture d'une liaison Si-O-Si sous l'action d'un modificateur (Na_2O)

La figure 28 montre que l'argent et le sodium sont les ions les plus diffusifs, le fer est également très diffusif, par contre l'ion étain l'est peu. La figure 28b donne des valeurs pour les coefficients de diffusion, par exemple à la température de 450°C , l'ion sodium a un coefficient de diffusion $D \approx 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

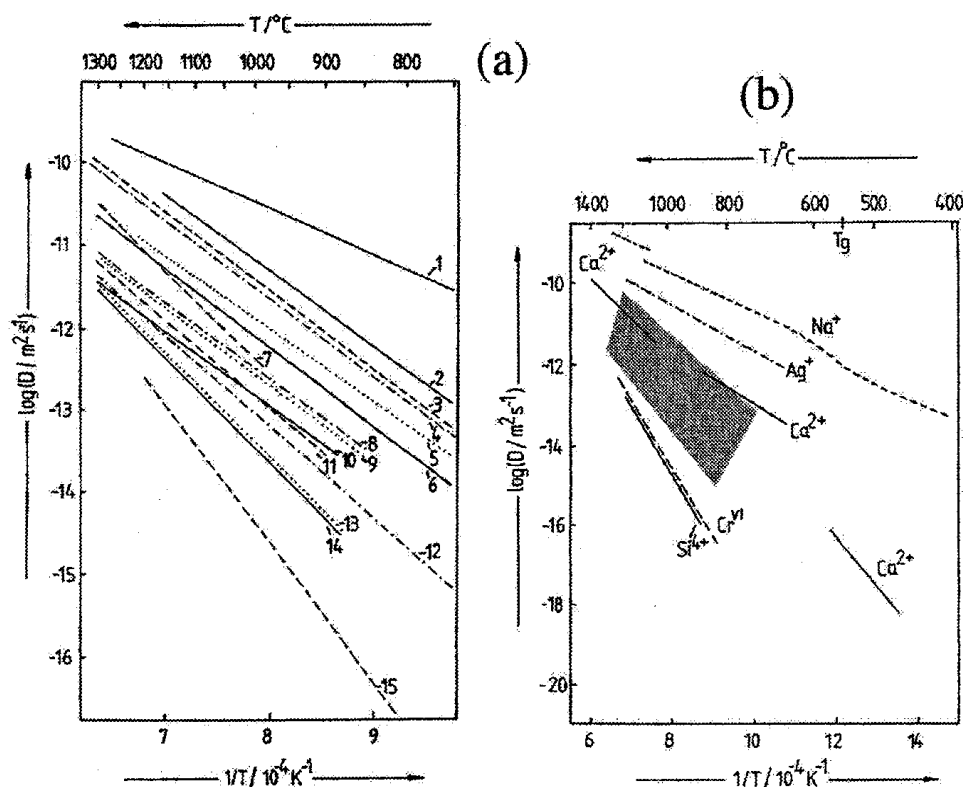


Fig.28 : (a) : Coefficient de diffusion de multiples ions déterminé par méthode voltamétrique dans un verre silicate sodo-calcique. 1- Ag^+ , 2- Cd^{2+} , 3- Fe^{3+} , 4- Ni^{2+} , 5- Te^{4+} , 6- Cr^{3+} , 7- Zn^{2+} , 8- Bi^{3+} , 9- As^{3+} , 10 Pb^{2+} , 11- Co^{2+} , 12- Sb^{3+} , 13- Sn^{4+} , 14- Ta^{3+} , 15- Cr^{6+} . (b) : Mise en perspective des coefficients de diffusion mesurés en (a) (zone grisée) sur une gamme plus importante de température et comparaison avec la diffusion d'autres ions (Si^{4+} , Na^+ , Ca^{2+})

déterminée par méthode de traceurs. Les coefficients de diffusion sont donnés ici en $m^2.s^{-1}$. (D'après Rüssel)- p43 [54].

L'effet d'alcalin mixte est à prendre en considération, c'est-à-dire qu'en fonction du taux de substitution des ions et le nombre d'alcalins présents, les propriétés de diffusion varient. Selon les conditions d'échange et la composition du verre on comprend bien que la structure en sera donc plus ou moins affectée. Les ions Ag^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , éventuellement Ca^{2+} ou Mg^{2+} pourront subir des migrations plus ou moins importantes en fonction de la « résistance » du verre au mécanisme d'échange. L'évolution des autres éléments composant le verre et principalement ceux formant le réseau silicaté n'étant pas prise en compte dans les équations d'échange décrites précédemment, il faut donc considérer cet aspect interactif non négligeable. Cependant nous atténuerons cet effet en choisissant des conditions expérimentales où la température d'échange est la plus basse. Nous verrons dans le chapitre 3 que les temps d'échange retenus afin d'obtenir des profils de concentration exploitables peuvent être courts de l'ordre de une à dix minutes jusqu'à des temps très longs de huit heures ou plus. Nous montrerons expérimentalement que selon le profil obtenu, ce temps d'échange est une propriété intrinsèque au matériau et que le verre hôte régule « son remplissage » en argent en agissant sur la valeur du coefficient de diffusion.

1.4.2 Echange ionique avec assistance sous champ électrique

On peut appliquer un champ électrique au verre (c'est le cas des échantillons réalisés par Saint-Gobain Recherche) pour assister la phase d'échange ionique et ainsi contrôler le profil, la vitesse de diffusion des ions, la profondeur échangée et la durée d'immersion.

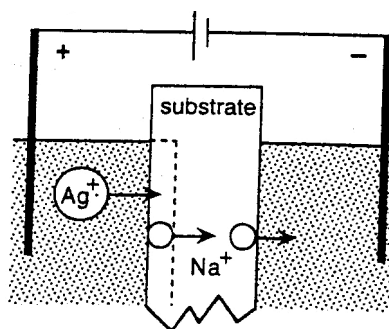


Fig. 29 : Echange ionique Ag^+-Na^+ assisté par champ électrique [71]

Sur la figure 29, c'est le champ électrique qui provoquera le mouvement des ions, ainsi on favorise la diffusion de l'ion argent vers l'intérieur, l'ion sodium sera à la fois poussé par l'argent et attiré par la cathode. Ce champ électrique extérieur produira une accélération du processus et une modification du profil de concentration. En contrepartie le flux d'électrons en sens inverse risque de favoriser la réduction de cet argent. En considérant

l'expression du champ interne E_{int} , si on applique un champ extérieur E_{ext} , l'expression finale du flux devient donc, pour une espèce n [73] :

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{\nabla} C_n + \mu_n C_n (\vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}) \quad (42)$$

Où D_n et μ_n sont les coefficients de diffusion et la mobilité. L'équation fait finalement apparaître une contribution qui tend à déséquilibrer l'équation. La compensation du champ électrique extérieur se fait par la mobilité de l'ion sortant b :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left[\frac{C\gamma(1-\gamma)-1}{1-\alpha C\gamma} D_b \vec{\nabla} C \right] - \mu_b E_{ext} \vec{\nabla} C \quad (43)$$

Cette équation finale n'a pas de solution analytique, cependant, dans le cas général, elle peut être résolue numériquement.

1.5 Mécanismes de croissance de particules d'argent dans les verres silicatés.

La méthode d'échange ionique s'appuie donc sur la substitution d'un ion alcalin du verre par un ion métallique de transition (argent, cuivre, or) issu soit d'un sel fondu ou d'un dépôt métallique effectué à la surface du verre. La méthode de l'échange ionique ne suffit pas à elle seule à assurer la formation de clusters. Pour permettre la diffusion des ions métalliques et l'obtention des clusters, on utilise dans notre laboratoire plusieurs types de traitement thermique qui sont soit le recuit, soit l'irradiation laser pulsée ou encore le bombardement ionique à Orléans. Ces traitements peuvent être combinés entre eux. Considérons que nous avons introduit les ions argent dans le verre (cas d'une trempe), bien que nous ne connaissions pas réellement la nature de cet argent (supposé sous forme d'oxyde ou d'ion), l'objectif sera par la suite de le faire précipiter en agrégat afin d'obtenir une coloration nette. Dans nos verres, la précipitation a lieu à l'état solide. En fonction de la température de recuit on observe quatre étapes successives permettant la formation des particules : la sursaturation, la germination, la croissance et le mûrissement d'Ostwald :

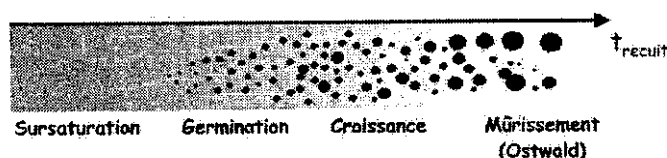


Fig.30 : Illustration schématique des différentes étapes de la croissance, p19 [54]

Dans le cas d'une solution sursaturée (annexe 1K) qui subit une séparation de phase, on peut distinguer deux étapes principales de développement : la première au cours de laquelle le système démixe, soit par un mécanisme de nucléation (annexe 1L) et croissance (annexe 1M), soit par un mécanisme spinodal. Au cours de cette première étape se produit un réarrangement de la géométrie des phases. C'est l'étape de mûrissement (annexe 1N) ou de coalescence au cours de laquelle le système tend à réduire son énergie interfaciale. Les particules ont alors atteint des dimensions appréciables et le degré de sursaturation de la matrice est tombé à un niveau très bas. On constate que les plus petites particules tendent à se dissoudre et les particules plus grandes croissent à leur dépend. L'effet global est le grossissement des particules ce qui diminue l'interface total, donc l'énergie superficielle, des phases en présence. L'Ostwald Ripening (Maturation d'Ostwald) est un processus spontané étudié en 1908 qui se produit parce que de grandes particules sont énergétiquement favorisées aux dépends de petites particules et les petites particules cinétiquement favorisées aux dépends des grandes. Ceci s'explique par le rapport surface/volume S ; les petites particules ont un S élevé et sont par conséquent plus facile à produire, contrairement aux grandes particules qui avec leur S petit, représentent un état de faible énergie (état obtenu en abaissant la température lors du recuit thermique). De ce fait, les petites particules atteindront un état de faible énergie si elles sont transformées en grandes particules, c'est le phénomène de maturation d'Ostwald. Un gradient de concentration va alors se former qui entraînera la formation des plus grosses particules.

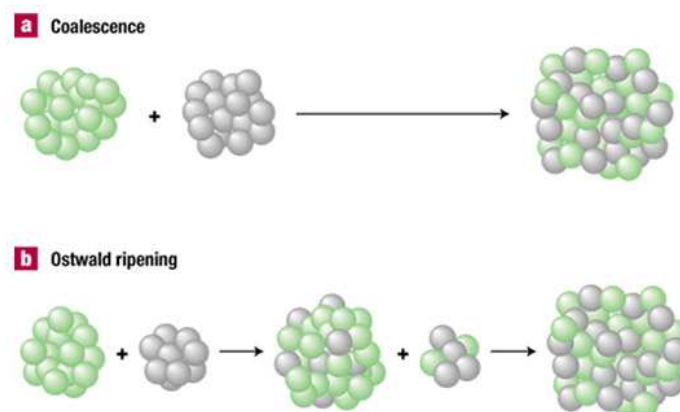


Fig.31 : Processus de coalescence et d'Ostwald Ripening [76].

1.6 Coloration des verres par la réponse optique des agrégats

Dans le chapitre 1.2., nous introduisons le fait que la présence de métaux nobles peut influencer sur la coloration des verres, cependant nous ne connaissons pas la structure des

éléments car il peuvent être présents sous forme ionique, oxydée, colloïdale ou de nanoparticules métalliques. Dans le cas où les éléments seraient sous forme ionique, nous montrerons dans la partie traitant des résultats que l'absorption reste relativement proportionnelle à la concentration des éléments colorants même si nous ne connaissons pas toujours clairement les effets environnants énumérés au chapitre 1.3.9. et qu'il conviendrait d'étudier de manière plus approfondie. Cependant, très vite, quand la concentration du colorant augmente et sous l'effet de la température, les mécanismes d'agrégation sont favorisés et permettent de colorer par un autre processus d'absorption optique appelé la résonance plasmon de surface (RPS). Cette partie traitera principalement de cette dernière propriété qui est du domaine de la plasmonique.

1.6.1 Propriétés générales de coloration des verres

Lors de la description des propriétés optiques, je donnais une première définition de la couleur, en voici une autre proposée par Marie-Hélène Chopinet [77] :

« Le verre contenant des éléments absorbants interposés entre une source lumineuse blanche et l'œil de l'observateur soustrait des parties du spectre visible et induit une perception de la couleur. Les facteurs produisant l'atténuation sont la réflexion aux interfaces verre-air, l'absorption dans le verre et la dispersion de la lumière dans le verre. »

Le phénomène de coloration par absorption du matériau fait appel à la loi de Beer-Lambert classique : soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ (par exemple la lumière), traversant un milieu transparent, l'intensité de ce rayonnement subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu de telle sorte que :

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha x} \quad (44)$$

Avec I_0 : l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité de la lumière sortante, α est le coefficient d'absorption (en cm^{-1}), x est la longueur du trajet optique (en cm). La valeur du coefficient d'absorption α varie entre différents matériaux et aussi avec la longueur d'onde pour un matériau particulier. Elle est définie par l'équation :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (45)$$

Où ω est la pulsation angulaire (s^{-1}) du rayonnement électromagnétique, k est le coefficient d'extinction linéique (cm^{-1}), il exprime l'atténuation de l'énergie du rayonnement

électromagnétique à travers le milieu, c est la célérité du rayonnement électromagnétique dans le vide.

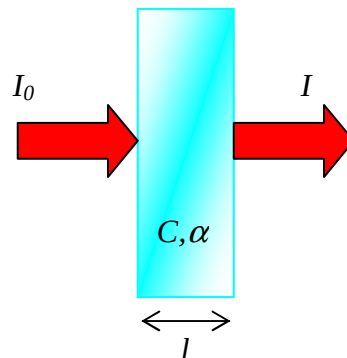


Fig.32 : Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux ($I < I_0$) traversant un milieu (verre) d'épaisseur l avec une constante d'absorption α et une concentration d'absorbants C .

L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et la concentration, en solution, ou la pression partielle, en phase gazeuse, des espèces absorbantes, la loi de Beer-Lambert peut s'exprimer ainsi :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C} \quad (46)$$

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (47)$$

I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température, l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm), C est la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$). Si l'on considère tout d'abord l'intensité de la réflexion R , pour un indice de verre type lame de microscope $n \approx 1.5$, on peut considérer environ 4% de réflexion sur chaque face :

$$R = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad (48)$$

Il est également possible d'évaluer l'absorption optique si les éléments absorbants n'interfèrent pas (additifs) :

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \exp\left(-L \sum_i \varepsilon_{i\lambda} C_i\right) \quad (49)$$

Avec : I_{λ} : intensité transmise, $I_{0\lambda}$: intensité incidente à la longueur d'onde considérée, L : l'épaisseur de l'échantillon, C_i : la concentration de l'espèce colorante i , $\varepsilon_{i\lambda}$: coefficient d'absorption (extinction), l'absorption d'une espèce i est représentée par le terme $\varepsilon_{i\lambda}LC_i$, ainsi pour un verre sodo-calcique à faible indice de réfraction :

$$T_{\lambda} = (1 - R_{\lambda})^2 \exp\left(-L \sum_i \varepsilon_{i\lambda} C_i\right) \quad (50)$$

S'il n'y a pas de diffusion, la connaissance de ε et n permet le calcul complet de la transmission avec la lumière incidente, la sensibilité de l'œil et la couleur du verre. Par conséquent les longueurs d'onde absorbées sont dans l'ultraviolet et le bleu d'où la tonalité bleue observée en réflexion (diffusion des bleus) et jaune orangé en transmission. Si les particules sont plus grandes, la diffusion est sensiblement identique à toutes les longueurs d'onde et le verre est opalescent (propriété optique d'un matériau transparent ou translucide qui lui donne un aspect ou une teinte laiteuse, avec des reflets irisés rappelant ceux de l'opale) puis blanc quand le phénomène s'intensifie.

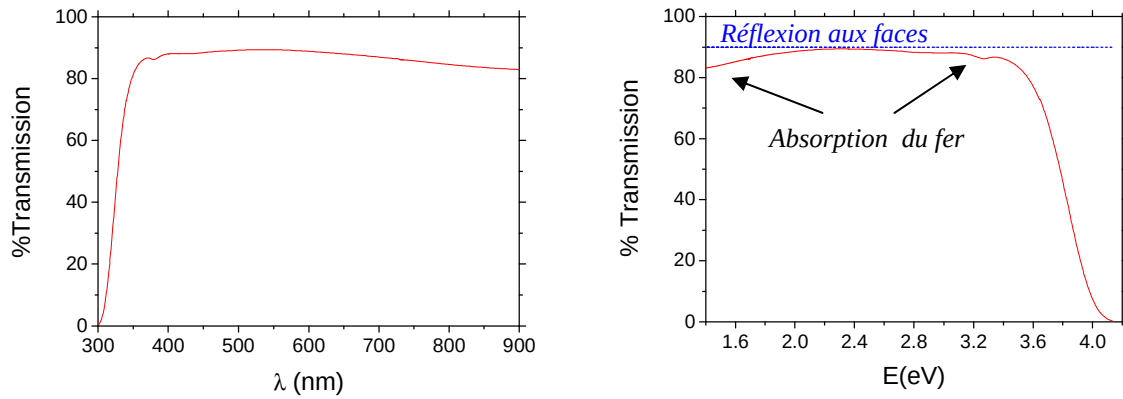


Fig.33 : Spectres de transmission d'un verre Planilux en longueur d'onde et en énergie. A droite : description des différentes contributions optiques.

Quand des particules nanométriques ($d < 100\text{nm}$) sont incluses dans le verre et que la bande de conduction des éléments constitutants est au moins partiellement remplie (cas des métaux nobles), il y a résonance plasmon de surface (RPS) lors de l'interaction avec la lumière et le verre transparent fortement coloré, c'est ce que nous allons détailler maintenant.

1.6.2 Notions sur la résonance de plasmon de surface

Qu'est-ce que la Plasmonique ? Un exemple est dans les propriétés étonnantes que les particules d'or ont lorsqu'elles sont de taille nanométrique (environ 10nm). La figure 34 montre que s'il est inerte à l'échelle macroscopique, l'or peut devenir extrêmement réactif sous la forme de particules nanométriques. Les retombées de ce phénomène dans divers domaines sont la conception de matériaux, la microélectronique et les technologies de l'information, la catalyse, les bio-capteurs, la thérapie, le diagnostic et la pharmacologie [78,79,80]. Elles apportent aussi de nouvelles solutions dans le traitement des problèmes en environnement avec la catalyse. Nos applications pour les verres au laboratoire de Chartres sont la coloration des verres, les Telecom dans le cas du filtrage et la contrefaçon avec les propriétés de luminescence des particules.



Fig.34 : Solution de nanoparticules d'or, en fonction de la forme des nanoparticules, la solution apparaît avec diverses colorations. De gauche à droite : nanobâtonnets d'or de 14 nm de diamètre et 25 nm de long ; synthèse par radiolyse de nanoparticules d'or sphériques de 15 nm de diamètre - synthèse par voie chimique selon la méthode dite de Turkevich. Flacon d'eau... contenant des particules à base d'or de grande taille (1mm) [81].

La coloration peut être induite par l'interaction de l'onde électromagnétique du faisceau incident avec la particule métallique. Lors de cette interaction, il peut y avoir des chocs élastiques (diffusion de Rayleigh, sans échange d'énergie, connu sous le nom de dispersion, c'est le cas du prisme traversé par la lumière blanche qui disperse le spectre coloré) et des chocs inélastiques (avec échange d'énergie). Dans ce cas, les échanges sont régis par la règle de Bohr. Soit un photon d'énergie $h\nu$ transporté par un rayonnement incident : $\Delta E = E_2 - E_1$ est la différence entre les deux niveaux quantifiés du matériau. Selon la règle de Bohr, le photon d'énergie est absorbé si $\Delta E = h\nu$. Lorsque cette condition est remplie, un phénomène l'absorption, est responsable de la coloration. Ainsi si une particule absorbe par exemple dans la longueur d'onde de 420nm, alors le faisceau transmis sera dans

le jaune car le faisceau perçu sera égal à $h\nu - h\nu_{abs}$. Pour la suite nous ferons donc l'hypothèse que le facteur influent principal est l'absorption :

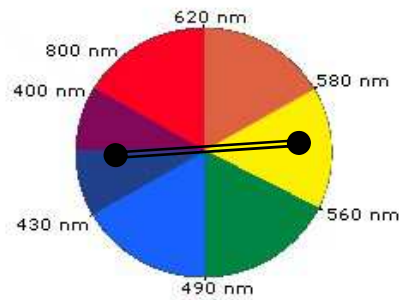


Fig. 35 : Représentation de la couleur perçue par rapport à la couleur absorbée [70]

La théorie traitant de la réponse optique d'agrégats est nécessaire à la compréhension des mécanismes de coloration, il faut pour cela s'intéresser au champ électromagnétique macroscopique E qui règne dans le solide massif et donné par [31] :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (51)$$

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (52)$$

Où P est le vecteur polarisation électrique dipolaire macroscopique, D le déplacement des charges et ϵ_0 la permittivité du vide, en introduisant la susceptibilité électrique χ du matériau il est possible de déterminer les constantes optiques du matériau.

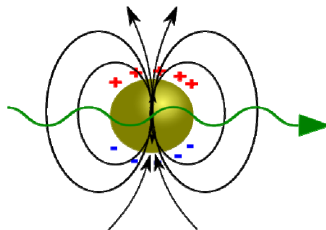


Fig.36 : Effet de l'absorption de l'onde électromagnétique sur le champ électromagnétique E qui règne dans la particule métallique sphérique.

Le modèle de Drude permet par une considération des électrons quasi-libres (électrons de conduction) d'identifier la réponse optique du métal et dans notre cas l'argent. Cette réponse optique sera celle de l'oscillation collective des électrons obtenue à partir du modèle de Lorentz.

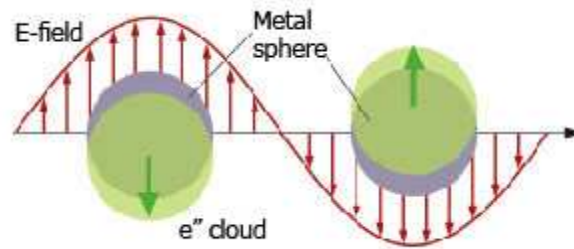


Fig.37 : Oscillation du nuage électronique sous l'interaction onde/particule sphérique [82].

Dans l'hypothèse où la particule est petite devant la longueur d'onde, une fréquence spécifique appelée fréquence plasmon permet ainsi d'identifier le matériau conducteur :

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0} \quad (53)$$

Où ω_p est la pulsation plasmon du mode longitudinal du gaz électronique dans un solide pour un vecteur d'onde nul, N_e est la densité d'électrons libres, e la charge, et m_e est la masse de l'électron. Si γ est la fréquence de collision et si $\omega \gg \gamma$, ce qui est vrai dans la gamme des fréquences optiques, on peut alors déterminer les parties réelles et imaginaires de ϵ . La théorie de Mie permet en outre de mettre en évidence les résonances ω_p de particules métalliques considérées comme des sphères et est plus précise que le modèle de Drude, Elle permet de mesurer les sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction.

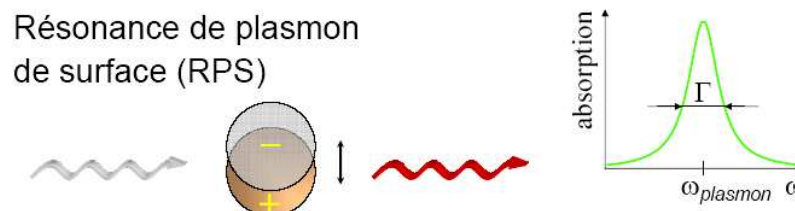


Fig.38 : Fréquence caractéristique de la résonance plasmon de surface (RPS) [70]

Dans les métaux nobles où la densité électronique est de l'ordre de 5.10^{22}cm^{-3} , ces effets d'oscillation collective sont appelés « Plasmons ». L'efficacité de dispersion et la longueur d'onde de résonance dépendent de la forme de la particule, la taille et le milieu environnant (fig. 47). Certains aspects seront détaillés un peu plus loin lors de la détermination de la section efficace d'absorption. Cette résonance se situe autour de 400nm (3.1eV) pour l'argent et de 550nm (2.25eV) pour l'or et le cuivre et conduit à des colorations jaune et rouge [71] :

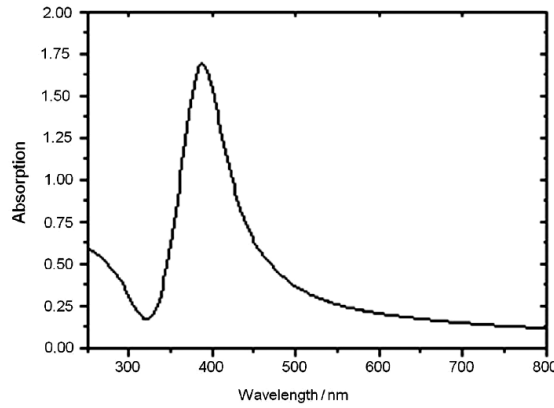


Fig.39 : Spectre UV/Visible de particules d'argent métallique présentes en milieu aqueux. La RPS se situe vers 400nm (3.1eV) [83].

1.6.3 Modèle de la fonction diélectrique

Pour décrire ce modèle nous utiliserons les propriétés de l'onde électromagnétique décrites au chapitre 1.3.7., je me suis inspiré de la thèse de Bruno Palpant et de supports de cours de Jean Lermé. Egalement l'ouvrage de Bohren et Huffman restera tout au long de la description théorique la référence [31]. Ils s'intéressent donc au cas des métaux nobles dont les caractéristiques nécessaires à la description sont recensées dans le tableau en annexe 10 [84].

1.6.3.1 Modèle de Drude (intrabande)

Ce modèle de conduction électronique développé par Drude, permet de prédire qualitativement le comportement des électrons dans un métal. Fondé sur la théorie cinétique des gaz, il suppose que lorsqu'on assemble plusieurs atomes d'un élément métallique pour former le métal massif, les électrons de valence ne sont plus liés aux ions et forment ainsi un « gaz » d'électrons. Quand aux ions, ils constituent la charge positive compensatrice qui assure la neutralité du système et sont considérés comme immobiles. Dans ce modèle, on fait deux approximations [31] :

- Les électrons sont considérés comme libres et indépendants.
- Les interactions $e^- - e^-$ et $e^- - \text{phonons}$ sont négligées.

La fonction diélectrique du métal peut se calculer de façon classique par l'équation de mouvement d'un électron libre sous l'effet d'une onde plane $\vec{E} = E(\omega) \exp(-i\omega t) \vec{e}_x$ (on suppose que le champ varie très peu sur des distances comparables au libre parcours moyen des électrons).

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m^* \gamma \frac{dx}{dt} = -eE \quad (54)$$

m^* est la masse effective de l'électron dans la bande de conduction, γ est le terme d'amortissement caractéristique de l'ensemble des processus de collisions subi par l'électron. En résolvant l'équation précédente et en utilisant la relation qui relie le déplacement $\vec{D}$ au champ $\vec{E}$ de l'équation (51) :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)} \quad (55)$$

On obtient alors :

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m^*} \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (56)$$

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \Gamma_{Bulk}(R) \omega} \equiv \varepsilon_{1,Drude}(\omega) + i \varepsilon_{2,Drude}(\omega) \quad (57)$$

Avec pour parties réelles et imaginaires de ε_{Drude} :

$$\begin{cases} \varepsilon_{1,Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_{Bulk}^2} \\ \varepsilon_{2,Drude}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma_{Bulk}}{\omega(\omega^2 + \Gamma_{Bulk}^2)} \end{cases} \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (58)$$

Où n est la densité des électrons de conduction, $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}$ est le carré de la fréquence de plasmon de volume.

1.6.3.2 Prise en compte des transitions interbande

Dans le modèle de Drude, nous avons considéré les électrons quasi-libres d'un métal de façon générale. Or la structure électronique des atomes de métaux de transition (Au, Ag, Cu) est plus complexe que celle des alcalins qui traduisent bien le modèle de Drude. Cependant, cette structure électronique reste relativement simple en comparaison d'autres éléments de transition. Ils possèdent un électron sur la couche externe ns (n qui indique le numéro de la couche), et la première bande de valence $(n-1)d$ est complètement remplie. Dans le solide, le gaz d'électrons quasi libres est formé d'électrons d'orbitales s délocalisées. On retrouvera donc, dans les propriétés électroniques des métaux nobles des similarités avec celles des alcalins. Lorsque l'on passe de l'atome au solide, le niveau ns devient une bande, et on observe une hybridation sp . La bande d est alors proche de la bande sp . Des transitions de la bande d vers la bande sp peuvent être induites à des énergies situées dans le visible ou le

proche ultraviolet. Ces transitions sont appelées transitions interbandes par opposition aux transitions intrabandes qui ont lieu au sein de la bande de conduction sp . Dans le cas de l'argent il faut une énergie de 3.9eV (318 nm) pour faire cette transition.

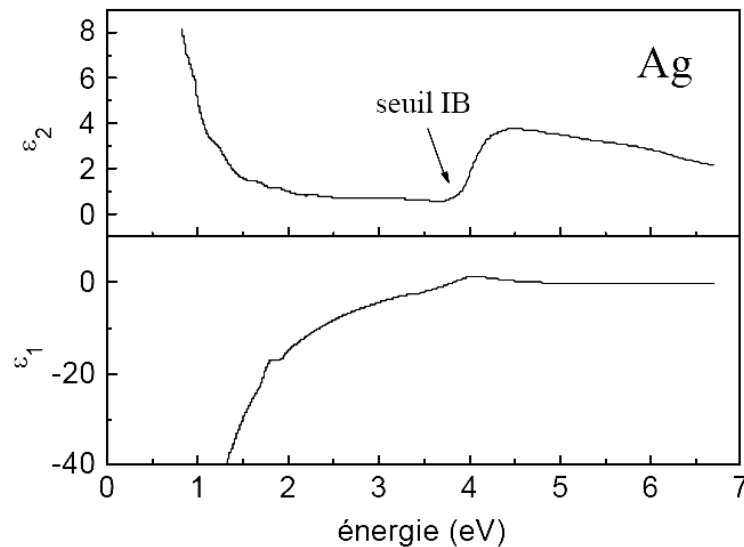


Fig.40 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Ag.

Dans le cas général, ces électrons des transitions interbandes, contribuent à la fonction diélectrique. Dans le domaine du visible, pour les métaux nobles, le modèle de Drude ne suffit plus à décrire les propriétés optiques. La présence des électrons d se traduit par l'addition d'un terme dans l'expression de ϵ (Fig.41) :

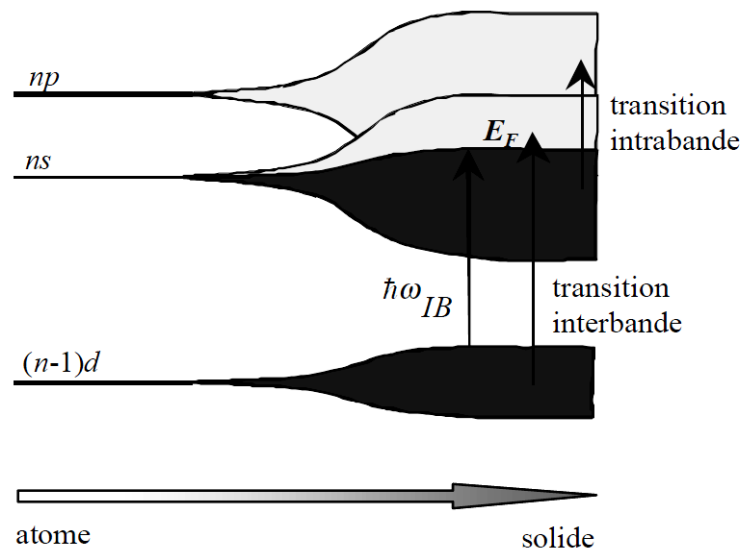


Fig.41 : Représentation des transitions électroniques possibles dans le métal massif [84].

On obtient donc :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega, R) = \varepsilon_{1Inter} + \varepsilon_{1Drude} = \varepsilon_{1Inter} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma(\omega, R)^2} \\ \varepsilon_2(\omega, R) = \varepsilon_{2Inter} + \varepsilon_{2Drude} = \varepsilon_{2Inter} + \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma(\omega, R)^2)} \end{cases} \quad (59)$$

Pour des particules ayant des dimensions plus petites que le libre parcours moyen de l'électron (52nm pour l'argent) la fréquence de collision n'est plus une constante mais dépend de la taille de la particule. En effet, dans ce cas le libre parcours moyen du matériau massif est gouverné par les collisions avec la surface des particules (Annexe 1O). Le temps moyen entre deux collisions diminue donc et on a :

$$\Gamma(R) = \Gamma_{Bulk} + A \frac{V_f}{R} \quad (60)$$

Ainsi la taille des particules peut être évaluée par la formule de Doyle :

$$\Delta\omega_m \propto \Gamma \frac{V_f}{R} \quad (61)$$

$$\text{Avec : } \Delta\omega_m = 2\pi \frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m^2}$$

1.6.3.3 Modèle de Mie

Une façon de mettre en évidence les résonances (ω_p) de particules métalliques, assimilées ici à des sphères métalliques, consiste à mesurer les sections efficaces de diffusion, d'absorption ou d'extinction. Les expressions des sections efficaces de diffusion ou d'absorption de Mie se simplifient lorsque l'on traite de particules de très petites tailles devant la longueur d'onde. On néglige dans ce cas les termes multipolaires (quadripolaires,..) pour ne tenir compte que des termes dipolaires électriques. Pour une sphère, les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont :

$$C_{abs} = 4\pi R^2 \operatorname{Im} \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 2)} \quad (62)$$

$$C_{diff} = \frac{8}{3} \pi R^2 x^4 \left| \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 2)} \right|^2 \quad (63)$$

$$x = \frac{2\pi NR}{\lambda} \quad (64)$$

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad (65)$$

Dans notre cas où les particules sont petites devant la longueur d'onde (fig. 45) la section efficace de diffusion est négligeable on a alors :

$$\sigma_{abs}(\lambda, R) = \frac{18 \pi V n^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (66)$$

$$\begin{cases} \epsilon_1(\lambda, R) = \epsilon_{1Inter} + \epsilon_{1Drude} = \epsilon_{1Inter} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma(\omega, R)^2} \\ \epsilon_2(\lambda, R) = \epsilon_{2Inter} + \epsilon_{2Drude} = \epsilon_{2Inter} + \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma(\omega, R)^2)} \end{cases} \quad (67)$$

Ou encore :

$$C_{abs}(\omega) = V \frac{9\omega\epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (68)$$

Où $C_{abs}(\omega)$ section efficace d'absorption est exprimée en nm², $n^2 = \epsilon_m$ est l'indice du milieu environnant, λ est la longueur d'onde en nm de la source de lumière incidente, ω est sa pulsation en s⁻¹, V le volume de la sphère en nm³, c la vitesse de la lumière en nm/s. Avec ces équations il nous est possible de déterminer les résonances associées à chaque rayon de particule de volume et d'indice environnant connus et ce pour différents métaux nobles. La détermination de l'intensité d'absorption A peut donc se faire par la détermination de la section efficace d'absorption :

$$A(\lambda, R) = N \cdot \sigma(\lambda, R) \cdot l \quad (69)$$

Où N est la densité de particules dans la matrice, l l'épaisseur de l'échantillon. La distribution de taille de particules est dominée par un rayon moyen R dépendant de la fraction volumique. La détermination exacte de l'absorption n'est donc pas aisée, on peut cependant évaluer les tendances.

1.6.3.4 Théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett)

Dans le cas où la théorie du milieu effectif s'applique, le matériau constitué du verre et de l'argent possède un indice optique unique N , nous pouvons alors mettre en évidence l'influence du facteur de remplissage f dans l'expression de Drude, en d'autres termes quelle est l'influence sur le coefficient d'absorption lorsque l'on fait varier la quantité de matière (concentration) formant les particules dans un même volume d'occupation ? Les limites de validité de cette théorie sont d'une part, la taille des inclusions doit être petite par rapport à la longueur d'onde, d'autre part le fait de négliger les ordres multipolaires d'ordre supérieur ou

égal à deux impose que les inclusions doivent être éloignées les unes des autres et de petite taille (inférieure à 10 nm).

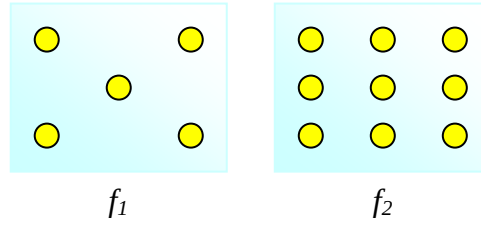


Fig.42 : $f_2 > f_1$; pour un même volume de verre occupé et une taille de particules similaire, où les taux de remplissage f représentent la concentration d'argent dans le verre.

Nous avons vu précédemment que par la théorie de Mie on obtenait à partir des équations la fonction diélectrique totale que l'on peut écrire sous cette forme :

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (70)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \left(\varepsilon_b(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + i \left(\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right) \quad (71)$$

En considérant ε_b la fonction diélectrique des électrons de cœur (les transitions interbandes), soient a et b tels que :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = a = \varepsilon_b + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon_2 = b = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{aligned} \quad (72)$$

La théorie du milieu effectif donne la constante diélectrique effective :

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_h \frac{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_h) + 2f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_h) - f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \quad (73)$$

On peut de cette manière déterminer le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha_{ext}(\omega) = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\varepsilon_{eff}(\omega)} \quad (74)$$

Où ε_h représente ici l'indice du milieu environnant (verre) et le facteur de remplissage $0 < f < 1$. En introduisant (4) dans (5) et en posant :

$$\begin{aligned} X = \varepsilon_h \frac{AC + BD}{C^2 + D^2} \\ Y = \varepsilon_h \frac{BC - AD}{C^2 + D^2} \end{aligned} \text{ , avec : } \begin{aligned} A &= \varepsilon_1 + 2\varepsilon_h + 2f\varepsilon_1 - 2f\varepsilon_h \\ B &= \varepsilon_2 + 2f\varepsilon_2 \\ C &= \varepsilon_1 + 2\varepsilon_h - f\varepsilon_1 + f\varepsilon_h \\ D &= \varepsilon_2 - f\varepsilon_2 \end{aligned} \quad (75)$$

On peut déterminer le coefficient d'absorption décrit dans :

$$\alpha_{ext}(\omega) = \frac{2\omega}{c} \frac{Y}{|Y|} \sqrt{\frac{X^2 + Y^2 - X}{2}} \quad (76)$$

De cette manière il est possible avec un tableur simple « Excel » ou « Origin » d'évaluer l'influence du taux de remplissage sur la résonance.

1.7 Conclusion concernant les éléments théoriques

Cette première partie a permis d'identifier les aspects théoriques à prendre en considération concernant la structure du verre et l'échange ionique de manière approfondie. Ces points devaient être détaillés afin d'appréhender clairement les mécanismes pouvant s'opérer lors de la trempe chimique à l'argent, lors de l'interaction échange ionique argent / verre. Nous sommes en mesure d'évaluer l'évolution du coefficient de diffusion des échantillons pour des temps d'échange variables quelque soit le type de verre silicaté, de savoir si ce dernier sature en argent (en surface), si la structure est affectée et de montrer l'influence de l'application d'un champ électrique. D'autres points ont été abordés plus succinctement comme l'influence des impuretés et le mécanisme de corrosion car ils ne représentent pas le cœur de l'étude. Ils peuvent cependant intervenir dans les processus de traitement énergétique, pour cette raison, la température d'échange retenue doit être la plus basse (autour de 310°C) afin de limiter l'influence des impuretés, il y a de grande chance que celles-ci soient une cause de la nucléation de particules métalliques. Un autre point devait être clarifié : celui des conditions de formation de particules sous traitement thermique : nous comprenons que selon la température de recuit sélectionnée les conditions de croissance ne seront pas identiques, aussi le choix est limité : lors des expériences de variations en composition de verre nous choisirons toujours une température inférieure au T_g et identique (450°C), mais nous mettrons en évidence qu'à des températures de l'ordre du T_g , l'abaissement de la viscosité du verre contribue très efficacement à la formation des particules (la matrice peut en outre bloquer la croissance à des températures plus basses). Nous avons également détaillé l'ensemble des contributions optiques permettant la coloration du verre et insisté sur l'effet particulier de la résonance de plasmon de surface (RPS). Nous avons décrit l'ensemble des paramètres influents de cette résonance dans notre contexte d'étude en tenant compte des variations de concentration d'argent dans le verre. Ces paramètres dépendent de la nature, la taille, la forme de la particule et de la matrice. L'identification des types de défauts

potentiels dans les verres permettra d'étudier la physique correspondant à la compréhension des différents apports d'énergie et plus particulièrement ceux générés par les laser pulsés.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

2	Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	63
2.1	Techniques de préparation des échantillons	63
2.1.1	Procédé d'échange ionique à l'argent purement thermique	63
2.1.2	Procédé d'échange ionique avec assistance sous champ électrique.....	66
2.1.3	Four de recuit	66
2.1.4	Laser pulsé.....	67
2.1.4.1	Technique d'irradiation en régime nanoseconde	69
2.1.4.2	Technique d'irradiation en régime femtoseconde	69
2.1.4.3	Paramètres influents	71
2.1.5	Coloration par voie sol-gel	72
2.2	Techniques de caractérisation des échantillons.....	74
2.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
2.2.1.1	Préparation des échantillons.....	74
2.2.1.2	Analyse semi quantitative	75
2.2.1.3	Exemple d'échantillon mesuré	75
2.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	76
2.2.3	Spectrophotométrie UV/Visible	77
2.2.3.1	Transmission en ligne.....	77
2.2.3.2	Colorimétrie	79
2.2.3.3	Transmission totale et diffuse	80
2.2.4	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	80
2.2.4.1	Principe de la mesure	81
2.2.4.2	Interprétation des spectres de réflectance.....	83
2.2.4.3	Modèle de réflectivité.....	84
2.2.5	Exposition à la lampe UV et photoluminescence.....	86
2.2.6	Diffraction des rayons X	87
2.3	Conclusions	88

2 Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Différentes techniques expérimentales permettent de colorer nos verres silicatés. Il en existe de nombreuses, comme le dépôt de film métallique par évaporation ou méthode plasma puis recuit thermique pour les techniques industrielles. D'un point de vue artistique, l'application directe de pâte d'argent avec recuit thermique permet la coloration des vitraux. Dans tous les cas ces méthodes nécessitent un apport d'énergie pour permettre la diffusion des ions dans le verre et la précipitation ultérieure en nanoparticules métalliques. Je décrirai là, les méthodes utilisées pour l'échange ionique à l'argent et la voie sol-gel pour l'aspect préparation et les techniques de précipitation de nanoparticules par apport d'énergie globale (four de recuit) ou locale par irradiation laser nanoseconde et femtoseconde. Une fois les échantillons préparés, de nombreuses méthodes de caractérisation peuvent être utilisées afin de révéler la composition élémentaire, la structure du verre, la nature de l'argent qu'il soit sous forme ionique ou métallique et d'observer les particules. Ces techniques sont principalement le MEB, la spectroscopie IR-TF, la spectrophotométrie UV/Visible, la photoluminescence et le MET.

2.1 Techniques de préparation des échantillons

Dans le but d'introduire l'argent ionique dans nos verres, nous utilisons donc la méthode d'échange ionique. Soit l'échange est purement thermique et dans ce cas nous utilisons le dispositif de notre laboratoire soit il est assisté par un champ électrique. Dans le cadre de l'étude effectuée lors de mon Doctorant-conseil avec Philips Eclairage, je décrirai la méthode expérimentale adoptée pour la réalisation d'échantillons colorés rouge par voie sol-gel. Il est nécessaire d'effectuer un recuit en four des échantillons afin d'obtenir les propriétés optiques souhaitées. Je présenterai également le laser nanoseconde utilisé dans notre laboratoire qui conduit à la croissance des nanoparticules en surface du verre. D'autre part la chaîne d'irradiation femtoseconde utilisée dans les locaux du pHLAM à l'Université de Lille 1 nous a permis d'affecter les particules déjà présentes ou de générer des défauts en volume localement dans le verre pour une précipitation locale ultérieure par recuit.

2.1.1 Procédé d'échange ionique à l'argent purement thermique

Pour introduire l'argent ionique dans nos verres, un four spécifique basculant régulé en température a été développé au laboratoire permettant de travailler avec des sels fondus à température constante :

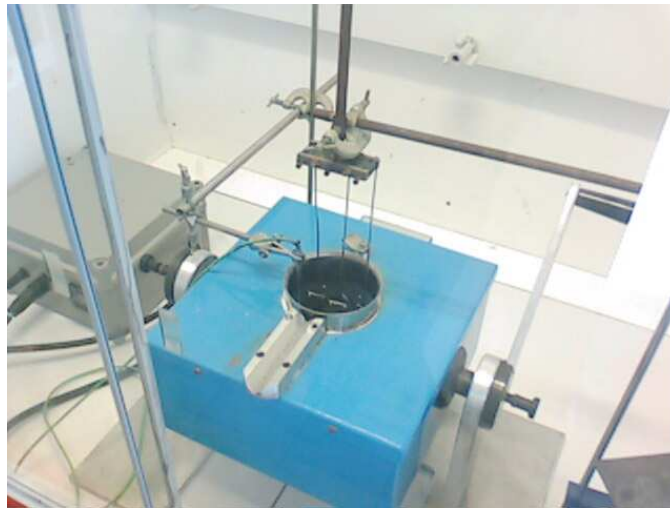
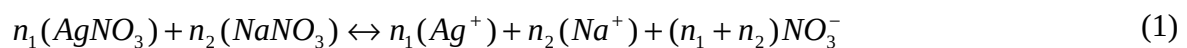


Fig.1 : Dispositif expérimental d'échange ionique de Chartres.

Les échantillons sont suspendus par des manilles par lot de 6 au maximum afin de reproduire au mieux les conditions expérimentales. Pour minimiser l'effet de la température lors de l'échange selon la composition de nitrates retenue, nous utilisons le diagramme de phase $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ (annexe 2A) [85]. Pour un bain formé essentiellement d' AgNO_3 pur, la température de liquéfaction est d'environ 210°C , par contre pour un bain formé de 90% de NaNO_3 et le reste de AgNO_3 , la température de la solution liquide est de environ 305°C . Nous choisirons préférentiellement pour la suite de notre étude, une température située entre 310°C et 320°C pour les différents types de composition. Nous pouvons à ce stade déterminer la masse des constituants, par la fraction molaire du mélange. A la température de 310°C , les sels sont alors en phase liquide, cela implique :



Avec n_1, n_2 tendent vers l'infini pour que l'échange se produise lorsque l'on introduit la lame de verre. D'après la règle de sélectivité (22) du chapitre 1.4.1., si le verre contient du sodium ou du lithium, ces ions ne s'échangent pas avec le sodium de la solution. La méthode de préparation des échantillons est alors celle adoptée de la figure 2 :

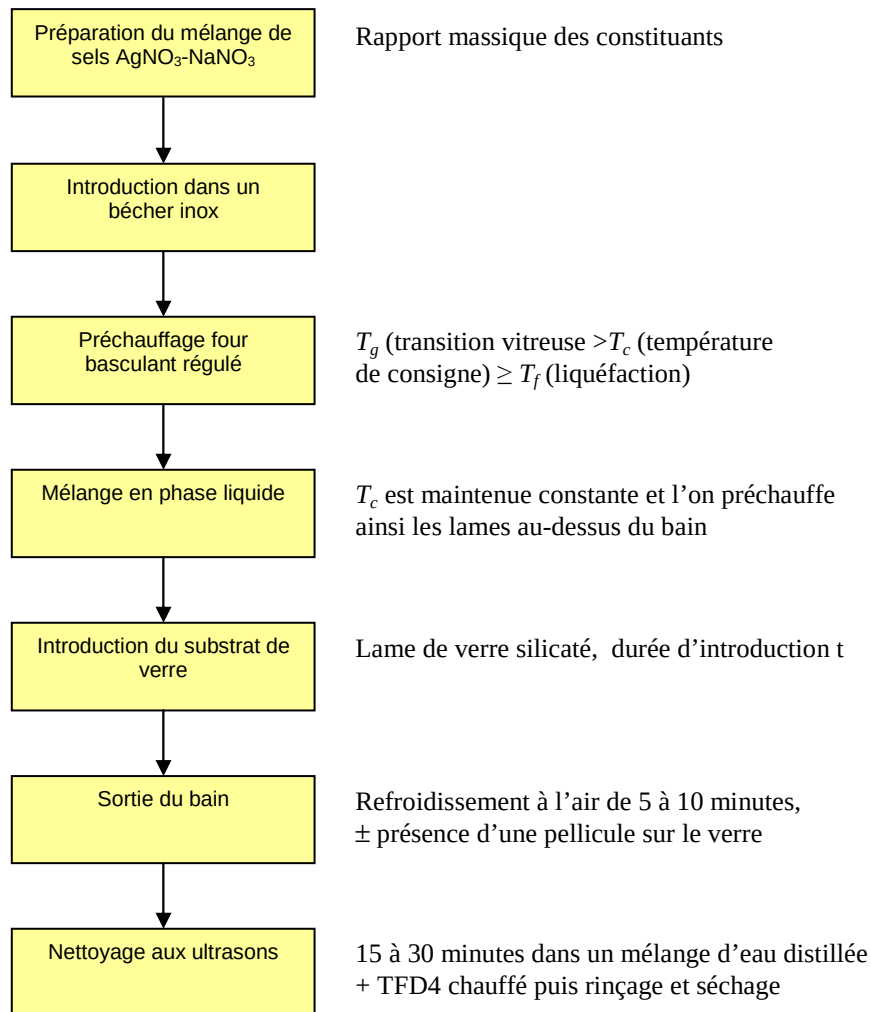


Fig.2 : Préparation de verres par méthode d'échange ionique purement thermique. Ce protocole est applicable également aux sels KNO_3 et CuNO_3 .

Le nettoyage aux ultrasons peut durer plus ou moins longtemps selon la propreté de l'échantillon obtenue. De cette manière nous obtenons deux faces échangées, ce qui pose problème dans certains cas lors d'une mesure optique plus fine en transmission par exemple, il peut donc être préférable de n'avoir qu'une seule face échangée. Pour ce faire il est possible de polir une surface du verre à l'aide d'oxyde de Cérium ou de pâte diamantée de différentes tailles micrométriques allant de 1 à 6 μm , ou encore d'appliquer sur une face une couche protectrice de nitrure de bore avant échange ionique :



Fig.3 : A gauche : application du nitrure de bore sur la face avant échange, à droite : résultat après échange ionique.

Cette couche est inerte chimiquement et s'enlève mécaniquement après échange ionique, cependant sa préparation peut durer plusieurs jours. A la suite de ces étapes, des analyses en spectroscopie UV/Visible, au Microscope électronique à balayage (MEB) et en spectroscopie infrarouge peuvent être effectuées au laboratoire de Chartres.

2.1.2 Procédé d'échange ionique avec assistance sous champ électrique

Une partie de mon étude a consisté en la mesure de quelques verres échangés avec assistance sous champ électrique dans AgNO_3 pur à $T=300^\circ\text{C}$. En appliquant un champ électrique la diffusion des ions argent est augmentée et il est possible de cette manière d'obtenir des profils à saut d'indice à la différence de la méthode purement thermique qui conduit à des guides d'onde à gradient d'indice. Une seule face est échangée dans cette configuration. Cependant cette méthode peut devenir destructive si le choix de la valeur du champ électrique n'est pas judicieux.

2.1.3 Four de recuit

Afin de favoriser la formation de particules métalliques d'argent et de faire varier ainsi la coloration obtenue, le recuit thermique est effectué au laboratoire en four (figure 4). La température cible doit préférentiellement rester inférieure à la température de transition vitreuse du verre située entre 550°C et 650°C pour nos verres silicatés étudiés. La vitesse de refroidissement est également un critère important afin de ne pas briser le verre. Typiquement lors de nos expériences nos verres sont recuits à $T_{\text{rec}}=450^\circ\text{C}$.

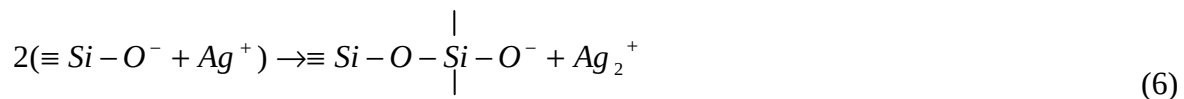


Fig.4 : Four à moufle de l'Institut Prisme de Chartres, les échantillons sont isolés des parois par des supports en céramique afin d'obtenir une cuisson homogène.

Le schéma en annexe 2B résume la cinétique de précipitation après le processus de recuit. Dans la littérature, il est décrit que pour obtenir des particules métalliques pures, il faut briser la liaison $Ag-O$ de la silice pour former des particules [86]. Ce processus de recuit, une fois l'échange effectué, peut être décrit comme suit :



Ou encore [87,88] de cette manière :



Nous remarquons que le mécanisme de recuit fait à chaque fois intervenir activement l'oxygène dans le processus de précipitation, il peut donc y avoir une incidence non négligeable sur la polymérisation du réseau, nous utiliserons la spectroscopie infrarouge pour montrer cet effet. Afin de déterminer s'il y a effectivement formation de nanoparticules d'argent métallique nous utiliserons le microscope électronique en transmission (MET) du CRMD à Orléans (Caroline Andreazza). La spectrophotométrie d'absorption UV/Visible, la photoluminescence et également la microscopie électronique à balayage (MEB) seront utilisées à ce stade. Nous montrerons que d'autres éléments peuvent intervenir dans le processus de précipitation et notamment les impuretés tels le fer ou l'étain.

2.1.4 Laser pulsé

Le laser est aujourd'hui très utilisé même si la première application est apparue une quinzaine d'années après son invention. On l'observe pour la première fois dans le rubis $Cr^{3+} : Al_2O_3$ avec une longueur d'onde de 694.3nm en mai 1960 (T.H. Maiman et al). Depuis, il n'a cessé de se développer, en 2001 par exemple apparaissent les premières impulsions isolées de rayons X « attoseconde » de durée 650as (F. Krausz et al). Il est utilisé dans divers domaines tels le traitement des matériaux, les télécommunications optiques, le stockage optique de données, les applications médicales, le pompage de lasers solides, la recherche fondamentale, l'instrumentation, inspection, mesure, contrôle, l'enregistrement d'images, le divertissement et la visualisation...vous trouverez en annexe 2C la description des propriétés

physiques des laser nécessaires à la compréhension des grandeurs mises en jeu [89-90]. Pour le besoin de notre étude nous utiliserons deux techniques d'irradiation laser pulsé en régimes nanoseconde et femtoseconde. Les facteurs influençant sont l'intensité, la durée d'exposition (dans notre cas la durée du pulse puisque nous travaillerons exclusivement en régime pulsé) et la capacité du matériau à absorber (le choix de la longueur d'onde associée au matériau ciblé). Dans sa thèse, Nicolas Sanner explique la nature de l'interaction avec le diélectrique (verre) ou le métal selon la durée de pulse et l'intensité [91]. De manière générale, deux phases peuvent être distinguées : l'excitation des électrons (photoionisation), suivie de la phase de relaxation du matériau où interviennent différents mécanismes contribuant à la modification de l'indice de réfraction. On notera que le temps d'absorption de l'électron est inférieur à 1fs. L'énergie est ensuite transférée au réseau typiquement entre 1 et 10ps :

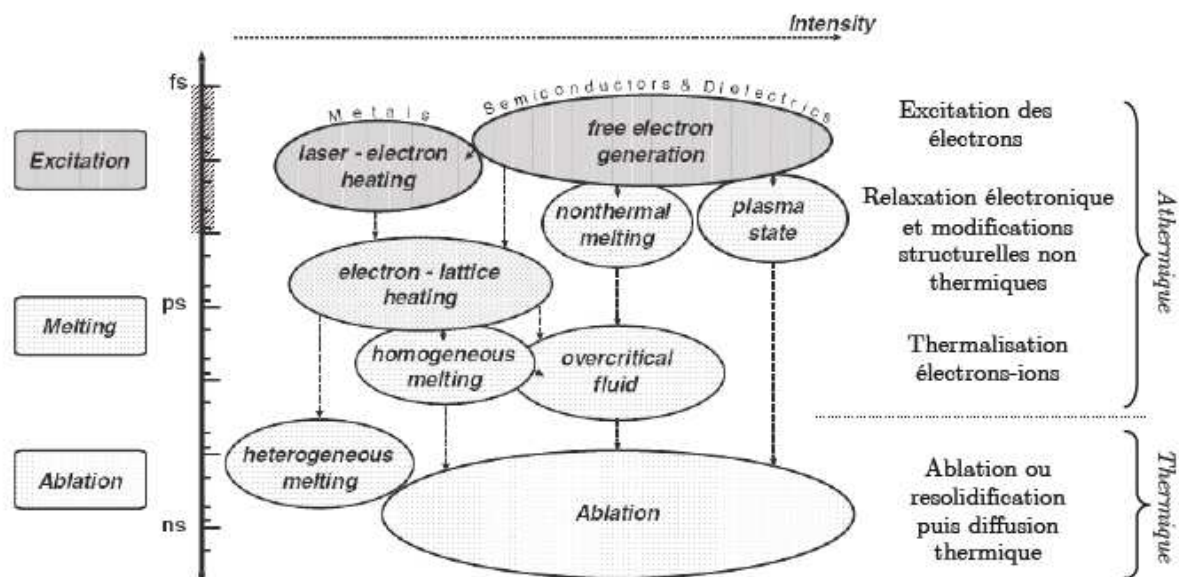


Fig.5 : Récapitulatif des temps caractéristiques et des intensités pour les mécanismes physiques lors de l'irradiation d'un solide par des impulsions femtosecondes. L'excitation a lieu pendant ~ 100 fs, des modifications structurales ont lieu avant 1ps, puis une fusion commence, l'expansion et l'ablation éventuelle du matériau ont lieu à partir de ~ 100 ps. La limite entre phénomènes thermiques et athermiques se situe grossièrement autour d'une dizaine de picosecondes [91].

On comprend plusieurs choses : les effets obtenus pour un métal apparaissent à des intensités plus faibles que pour un verre, cela suppose qu'il est possible d'affecter l'argent contenu dans le verre en limitant les effets sur la matrice (le verre en question). Le processus est thermique pour le régime nanoseconde avec ablation ou resolidification puis diffusion thermique cela suggère que lorsque le matériau est affecté il est totalement décomposé (au minimum en fusion) puis il se recombine en évacuant la chaleur. Par conséquent le régime nanoseconde devrait permettre en sélectionnant des intensités faibles de fondre l'argent

métallique contenu dans le verre... la difficulté sera donc d'éviter l'ablation du verre prédominante dans ce régime. L'interaction est athermique en régime femtoseconde avec excitation des électrons cela suppose qu'il est possible de délocaliser les électrons du matériau par génération d'électron libre dans le verre ou de chauffer les électrons du métal, en d'autres termes de générer des défauts dans le matériau soit dans le verre soit dans l'argent.

2.1.4.1 Technique d'irradiation en régime nanoseconde

Les expérimentations en régime nanoseconde ont été réalisées avec un laser pulsé de type Nd : YAG Brillant Easy de chez Quantel à Chartres. Il est possible de doubler ou tripler permettant d'irradier nos échantillons à 3 longueurs d'onde possibles : $\lambda=1064\text{nm}$ (330mJ), $\lambda=532\text{nm}$ (165mJ) et $\lambda=355\text{nm}$ (60mJ) [92]. L'objectif principal de cette campagne était de réaliser une tache colorée sur des lames de verre préalablement traitées en échange ionique à l'argent. Le montage utilisé est décrit sur la figure 6 et en annexe 2D. Des tests préliminaires avaient été réalisés à Bourges sur un modèle Brillant Bw [93]. Dans ces conditions d'irradiation, le régime est thermique.



Fig.6 : Dispositif d'irradiation nanoseconde à Chartres.

2.1.4.2 Technique d'irradiation en régime femtoseconde

Un certain nombre d'expérimentations ont été réalisées dans le régime femtoseconde au laboratoire phLAM de l'université de Lille avec David Jegouso et Bruno Capoen. L'objectif était d'irradier dans deux longueurs d'onde : à $\lambda=400\text{nm}$ des échantillons échangés afin de faire précipiter en particules métalliques l'argent contenu dans le verre et à $\lambda=800\text{nm}$ dans le but de générer des défauts dans le verre pour ensuite effectuer un recuit thermique complémentaire et ainsi révéler la couleur. Cette technique permet d'irradier localement en volume. Le principe de la technique est décrit en annexe 2E et sur la figure ci-dessous :

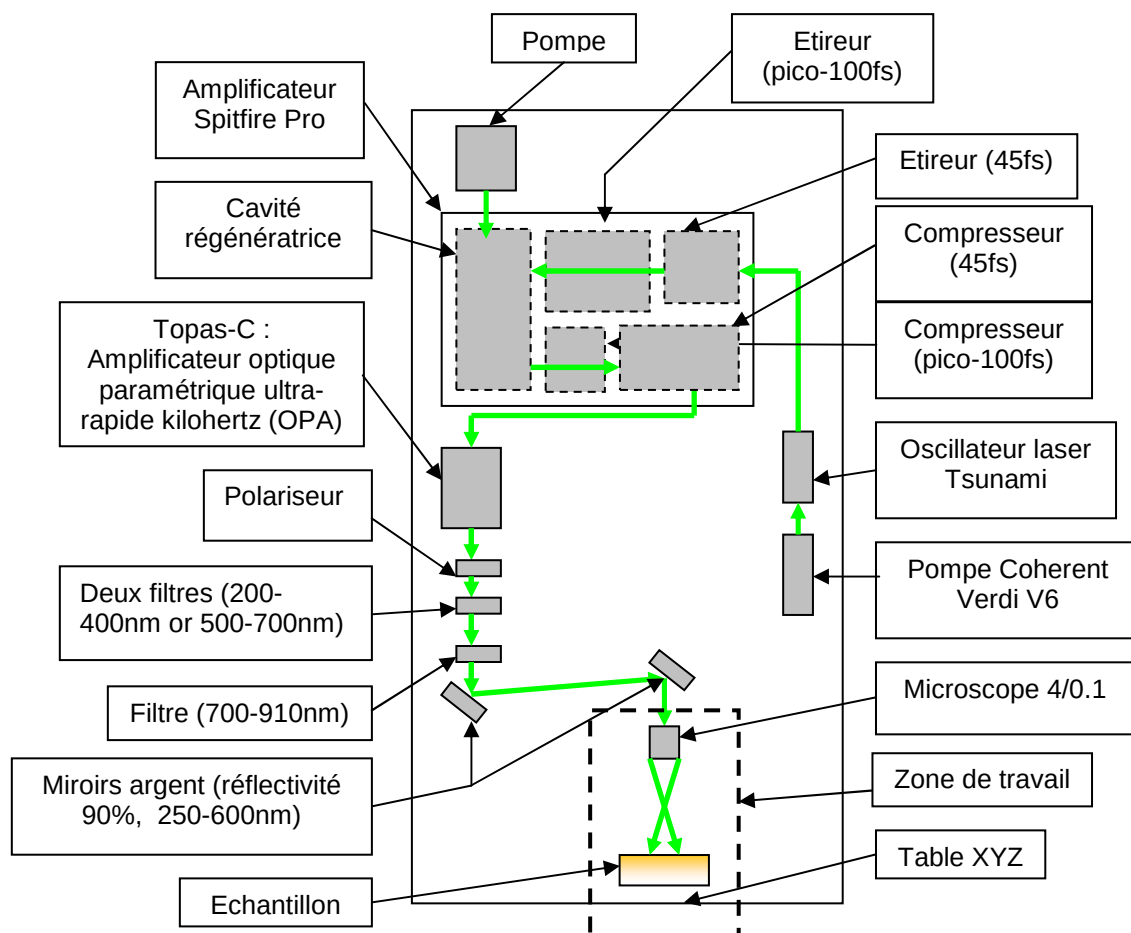


Fig.7 : Schéma descriptif de la chaîne d'irradiation utilisée au phLAM de Lille. Lasers impulsifs picoseconde et femtoseconde : laser Ti-Saphir avec chaîne d'amplification, OPO (large gamme spectrale d'accordabilité).

Le laser utilisé est un laser de fréquence 1kHz « Spectra-Physics Tsunami » amplifié par un « Spitfire Pro » (Ti :Sapphire Regenerative Amplifier Systems). Le « spitfire pro » comprend trois parties : l'étireur (stretcher), la cavité régénératrice et le compresseur. Les pulses provenant du « Tsunami » sont étirés puis ils sont introduits dans la cavité régénératrice (dont le Ti : Sa est pompé par une pompe). Une impulsion amplifiée est extraite de la cavité régénératrice et est introduite dans la partie Compresseur afin de compresser l'impulsion. Le « Spitfire Pro » peut fonctionner sous trois régimes d'impulsions : picoseconde, 100 fs et 40 fs. Chaque régime possède des réseaux d'étirage et de compression différents ainsi qu'un trajet optique différent. Une table trois axes XYZ est pilotée sous « Labview » afin de déplacer l'échantillon lors de l'irradiation sans modifier la distance focale le séparant du microscope ou de la lentille. Ainsi, si l'on néglige les variations d'état de surface du verre, la fluence déposée reste identique tout au long de la procédure de balayage et le diamètre du faisceau est très petit (quelques micromètres, proche du waist). De cette manière on obtient une surface suffisamment grande pour effectuer les mesures en

spectrophotométrie UV/Visible et l'effet sur le verre est amplifié. Le troisième axe et une caméra permettent d'aider à l'identification de la distance focale. En annexe 2E vous trouverez des informations complémentaires concernant la mesure du faisceau, la caméra et le programme de balayage. Le faisceau peut être polarisé, filtré et mesuré. L'énergie instantanée est mesurée par un puissancemètre avant échantillon.

2.1.4.3 Paramètres influents

Les caractéristiques d'irradiation dépendent du montage optique selon que le faisceau soit focalisé ou non. Il est donc important de connaître les propriétés optiques du faisceau décrites en annexe 2F [89-90]. Le tableau ci-dessous recense les paramètres utiles à la détermination de la fluence et de l'intensité.

Catégorie	Paramètre	Symbole	unité	observation
Caractéristiques du laser	Longueur d'onde	λ	nm	
	Taux de répétition	F	Hz	Fréquence de pulse
	Durée du pulse	τ_{pulse}	fs ou ns	
	Puissance moyenne	P_{moy}	mW ou W	
	Energie par pulse	E_{pulse}	mJ ou J	
Montage optique	Diamètre faisceau	$D_{faisceau}$	mm	Avant lentille
	Distance focale	f	mm	
	Indice lentille	$n_{lentille}$		
	Indice air	n_{air}		
	Ouverture numérique	$O.N.$		
	Hauteur	H	mm	Entre impact et lentille
Conditions de déplacement	Longueur des lignes	l	mm	Platine translation X
	Vitesse de balayage	v	mm/s	Platine translation X
	pas	pas	mm	Platine translation Y
	temporisation	$tempo$	s	Platine translation Y
Paramètres intermédiaires				
	Diamètre de la tache	d_{spot}	nm	Impact sur verre
	Rayon avant lentille	$w(z)$	mm	faisceau
	Waist	w'_0	mm	focalisé
	Rayon du microscope		mm	
	Angle	a	°	Lentille focale
	Rayon de l'impact	$w_e(z)$	mm	faisceau
	Fluence par tir	E	J/m ²	Impact
Caractéristiques d'interaction		$Temps / section$	s	Pour femtoseconde
	Nbre. de coups/spot	Nb		
	Fluence totale	E_{tot}	J/m ²	
	Intensité totale	I_{tot}	W/m ²	

Tableau 1 : Paramètres optiques intervenant dans le processus d'irradiation laser pulsé/verre.

Si l'on exclu l'échantillon, l'ensemble des paramètres influents pour la campagne d'irradiation donnés ci-dessus caractérisent le laser, le montage optique, les conditions d'exposition en durée et déplacements (dans le cas de l'irradiation femtoseconde). Pour résumer cette partie concernant l'irradiation pulsée, nous avons décrit la technologie du laser, nous avons défini les paramètres de transformation intervenants dans la détermination des énergies mises en jeu lors de l'interaction avec le matériau. Nous sommes en mesure de calculer les modifications que subissent les grandeurs énergétiques intervenant dans le processus d'interaction laser/matière lors de l'utilisation du laser pulsé, c'est-à-dire l'énergie par pulse E_{pulse} (J), la puissance $P(W)$, l'intensité I défini comme étant la puissance par unité de surface (W/m^2) et la fluence E (J/m^2)... ces informations permettront de comparer les effets selon le nombre de pulse (temps d'exposition) choisis.

2.1.5 Coloration par voie sol-gel

Une autre alternative de coloration des verres décrite au chapitre 1.3.11.2. est l'utilisation de verres hybrides organiques et inorganiques obtenus par voie de chimie douce. Ce qui nous intéresse ici concerne l'obtention de la couleur rouge après différents traitements thermiques et la formation du réseau par les précurseurs et dans ce cas des alkoxydes [94-95]. Avec une contribution d'énergie, le mélange hydrolytique va réagir suivant les relations d'hydrolyse et de condensation données ci-dessous [96] :



Ces relations peuvent être appliquées aux précurseurs utilisés, c'est à dire : TEOS et MTMS, où 'R' est un groupe alkyl comme Me, Et...:



Théoriquement nous devrions noter un dégazage d'alcool ROH durant la polymérisation SiO_2 . Les expériences ont été réalisées dans les locaux du LPPI à Cergy-Pontoise, sous hotte aspirante à température ambiante. La préparation de la solution sol-gel pigmentée rouge consiste à suivre le protocole ci-dessous :

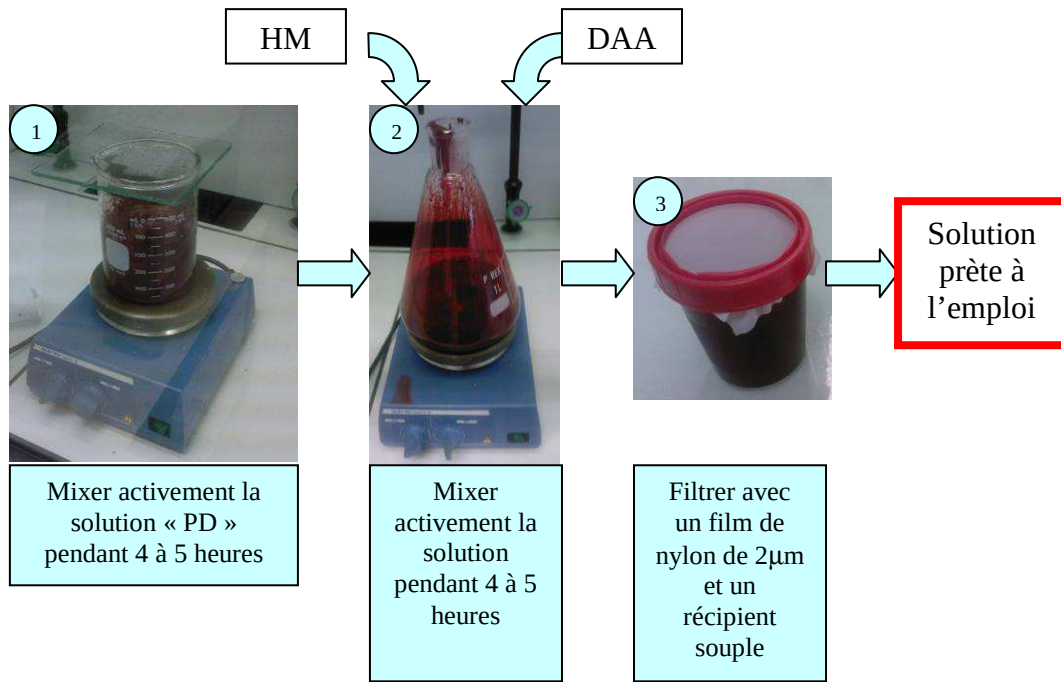


Fig.8 : Préparation de la solution pigmentée rouge de production.

La solution doit être mixée longtemps et activement afin d'homogénéiser au mieux les différents composés, l'étape de filtration est nécessaire afin d'éliminer les plus gros amas. L'étape suivante consiste à recouvrir uniformément le substrat de verre à l'aide de la solution pigmentée préalablement préparée. Pour cela, on utilise la technique de « Spin-Coating » qu'il faut programmer selon une procédure définie en vitesse, accélération et temps :



Fig.9 : Technique de Spin-coating pour déposer la solution rouge sur le substrat de verre (Spin-coater type spin150).

Chaque échantillon est intégralement recouvert de la solution rouge, puis après fermeture du couvercle, le cycle selon le diagramme de phases de vitesses peut démarrer. Immédiatement après le recouvrement du substrat, l'échantillon est préchauffé une minute à 100°C sur une plaque chauffante puis l'échantillon est recuit cinq minutes à 250°C en four.

2.2 Techniques de caractérisation des échantillons

Il existe de nombreuses techniques permettant de mesurer nos verres. Je ne décrirai ici que les outils de caractérisation utilisés qui permettent les investigations de nos échantillons de verre traités :

Outil de caractérisation	Abréviation	caractérisation	Grandeurs caractérisées
Microscope électronique à balayage	MEB - SEM	Elémentaire EDX, observation	Concentration élémentaire et profils
Spectrophotomètre UV/Visible	UV/Vis	Particule métallique	Fréquence plasmon, absorption électronique
Microscope électronique en transmission	MET - TEM	Particules métalliques	Forme et distribution de taille
Diffractomètre à rayons X	DRX - RDX	agrégats	Structure des cristallites
Spectromètre IRTF	IR – TF FT - IR	Nature des liaisons chimiques	Evolution des espèces, du réseau silicaté et des modificateurs
Photoluminescence	PL	Photoluminescence	Influence des défauts

Tableau 2 : Inventaire des méthodes de caractérisation utilisées.

2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet l'analyse qualitative et quantitative du verre, le principe de la technique est décrit en annexe 2G, ainsi que son principe de fonctionnement [97]. L'appareil de l'Institut Prisme à Chartres est depuis peu équipé du nouveau logiciel « INCA » permettant de travailler sur chaque point de l'écran en post-traitement.



Fig.10 : Microscope de l'Institut Prisme.

2.2.1.1 Préparation des échantillons

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension

relativement petite. Nous travaillons sur des échantillons isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Une dernière méthode est possible, nous travaillons avec celle-ci. Elle consiste à utiliser le MEB en pression variable, un flux d'air est injecté pour évacuer les électrons afin d'éviter le phénomène de charge au détriment de la résolution. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon lors de l'acquisition des profils de concentration. Il est nécessaire de réaliser une coupe transversale du verre afin d'analyser la présence d'argent sur la profondeur du verre. Pour pouvoir réaliser cette analyse, la préparation est spécifique et décrite en annexe 2H. L'étude des verres par le microscope électronique nous a permis d'identifier la présence des éléments à partir du Béryllium, d'obtenir la composition élémentaire à partir du sodium, de réaliser une observation morphologique et enfin de détecter des éléments en faible concentration avec une marge d'erreur qui dépend de la nature des éléments et de leur quantité.

2.2.1.2 Analyse semi quantitative

Cet outil est d'une grande utilité pour l'étude de nos échantillons. Le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des photons X. Ce dispositif permet une analyse semi quantitative du matériau. La détermination se fait à l'aide du logiciel « INCA », on observe au microscope la zone intéressée et le faisceau électronique de mesure est dirigé sur les zones retenues comme les plus intéressantes pour l'analyse élémentaire ce qui permet de caractériser la composition du matériau. Par cette méthode, on peut faire une analyse stoechiométrique par rapport à l'oxygène ce qui permet d'obtenir une information d'occupation d'espace et donc de structure. Des incertitudes sur la composition du verre restent néanmoins persistantes. On note une erreur relative faible dans le cas de l'argent d'environ 2%.

2.2.1.3 Exemple d'échantillon mesuré

Lors de l'étude, nous avons mesuré l'évolution de l'argent depuis la surface vers l'intérieur du verre à l'aide d'un profil en ligne composé de 25 points. Les paramètres de réglage sont les suivants :

Détecteurs :	Electrons rétrodiffusés (QBSD) et électrons secondaires (SE1)
Pression :	9Pa
Tension d'accélération EHT :	20 kV
Intensité de filament :	3,331 A
Courant de faisceau :	80 μ A
Intensité sonde (I probe) :	200pA et réglage du tilt
Taille ouverture :	100 μ m
Distance de travail :	19mm (optimale sur ce microscope)
Magnitude :	48x

Les photons X sont comptabilisés en nombre de coups et rangés selon leur énergie par un détecteur EDS ce qui permet d'identifier les éléments :

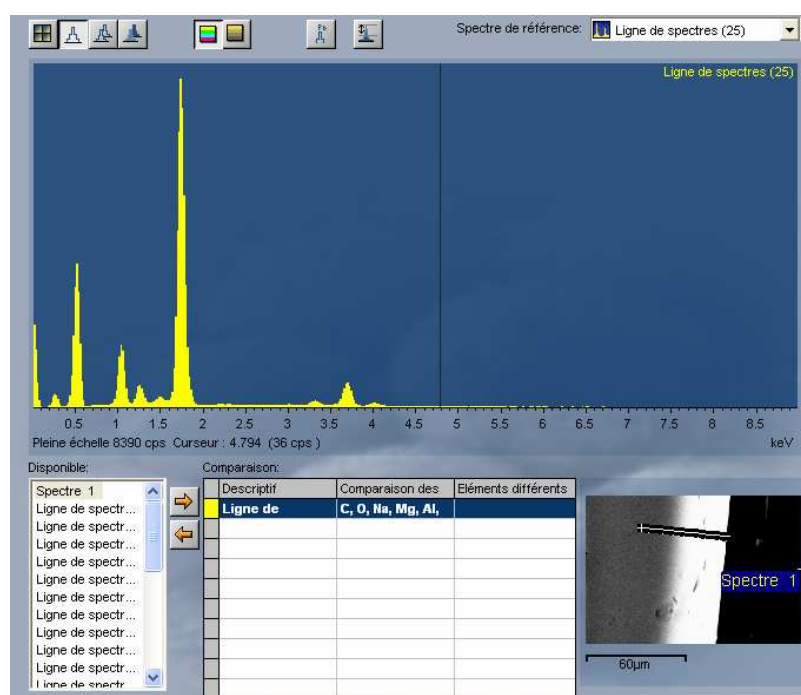


Fig.11 : Logiciel INCA de traitement de spectre.

Ce qui est important ici est que toute l'information est contenue en chaque point de mesure, ce qui permet de comparer les points entre eux. On obtient de cette manière l'expression stoechiométrique des éléments pour chaque point de mesure repéré par des coordonnées, on déduit l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur d'échange.

2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse par MET est primordiale car la forme et la distribution de taille des particules sont des paramètres qui vont directement influencer sur la réponse optique de l'agrégat. Les images MET ont été réalisées par C. Andreatza au Centre de Microscopie de l'Université

d'Orléans. L'acquisition des images a été faite avec un appareil Philips CM 20 200 kV dont le principe est décrit en annexe 2I. Pour cette étude, il n'y a pas de clichés de diffraction car les particules sont très petites contrairement aux mesures effectuées lors de l'étude réalisée par Francis Catan. L'imagerie apporte des informations sur la forme et la distribution des particules constituant les échantillons. La technique utilisée pour la préparation des échantillons comporte plusieurs étapes [70] :

- On colle l'échantillon sur une lame de verre et on polit l'échantillon jusqu'à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.
- Une seconde phase de polissage permet d'atteindre la centaine de nanomètres.
- Un broyage de cet échantillon de faible épaisseur est fait et une dissolution dans de l'alcool (éthanol) est réalisée.
- Les particules et la matrice sont ainsi diluées dans l'alcool. On prélève ensuite un certain volume qui sera déposé sur la grille du microscope. Après séchage (évaporation de l'alcool), le tout est inséré dans la chambre d'analyse.

On obtient une image à partir de laquelle il est possible d'établir une distribution de tailles et de visualiser les différentes formes des particules. A partir de ces analyses on déduira le mode de croissance des particules (migration coalescence ou Ostwald Ripening).

2.2.3 Spectrophotométrie UV/Visible

La technique que nous utiliserons le plus est la spectrophotométrie UV/visible en transmission car elle permet d'informer des propriétés optiques que nous discuterons très souvent dans le but de mieux comprendre les mécanismes de coloration. La spectrophotométrie UV/visible est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux. Deux configurations seront utilisées.

2.2.3.1 Transmission en ligne

La transmission en ligne est la technique utilisée pour l'étude de l'échange ionique. L'appareil permettant cette mesure est un spectrophotomètre UV/visible « Jasco » modèle V-530. La description technique est détaillée en annexe 2J.



Fig.12 : Spectrophotomètre UV/ Visible Jasco V-530.

La spectroscopie UV/Visible s'appuie sur la relation fondamentale de Beer–Lambert qui dépend directement du volume de l'échantillon, de sa concentration et du coefficient d'absorption de l'espèce observée (voir chapitre 1.6.1). D'un point de vue comparatif, si l'épaisseur des échantillons n'est pas constante la comparaison des spectres obtenus sera plus compliquée, il convient donc lors d'études de rester vigilant sur le choix des échantillons. Un spectre UV/Visible résulte de l'absorption de radiations dans le domaine spectral par la molécule (figure 13). Dans les régions UV et Visible, les longueurs d'onde correspondent à des différences d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ ($\Delta E = hc/\lambda$ avec λ , longueur d'onde de la radiation) qui affectent le domaine des transitions électroniques : passage d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie plus élevée E_2 .

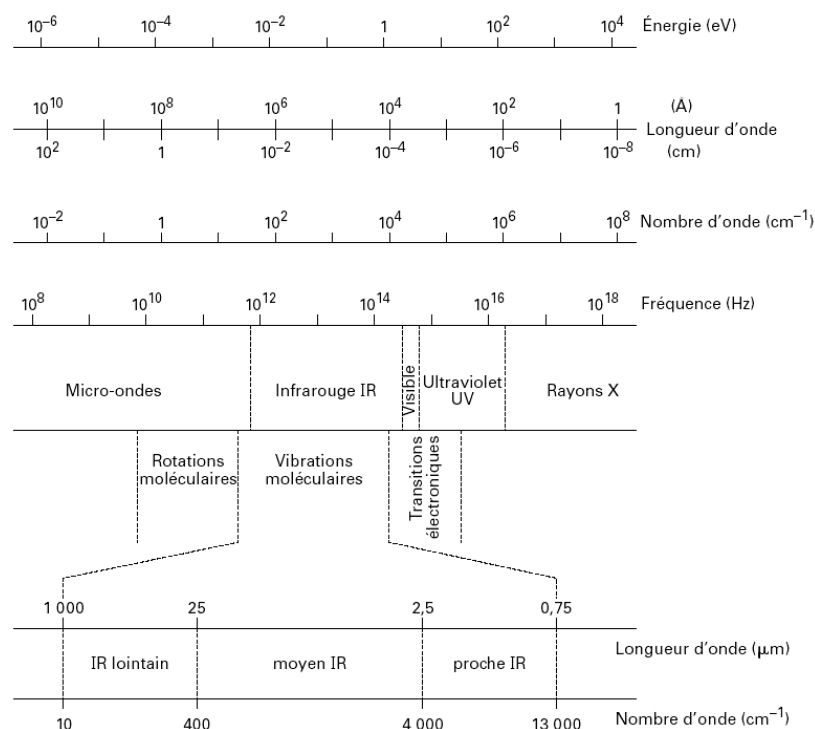


Fig.13 : Etendue spectrale. L'appareil utilisé permet des acquisitions de 250 à 1000nm pour une résolution de 0,5nm.

Les transitions dans le domaine UV/visible concernent les électrons les moins liés de la molécule. Lorsque le composé se trouve à l'état condensé, liquide ou solide, le spectre est

beaucoup moins résolu en raison des interactions entre molécules qui se trouvent être plus proches les unes des autres. En fait, les nombreuses interactions modifient de façon différente les niveaux énergétiques des différentes molécules et les niveaux bien définis deviennent des bandes lorsqu'on superpose les différents diagrammes énergétiques : le spectre de raies devient un spectre de bandes.

2.2.3.2 Colorimétrie

La colorimétrie permet de qualifier scientifiquement la perception des couleurs. La plupart des travaux scientifiques de normalisation ont été menés par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). C'est une organisation indépendante dédiée à l'étude de la lumière et de l'éclairage. Les normes de représentation colorimétrique sont diverses et nécessitent la prise en compte à chaque fois d'une référence (figure 14). Nous avons représenté les diagrammes normalisés xyY (CIE-1931) et $L^*a^*b^*$ (CIELAB-1976) à partir des spectres de transmission obtenus. L'obtention de ces systèmes de coordonnées est décrite en annexe 2K [98].

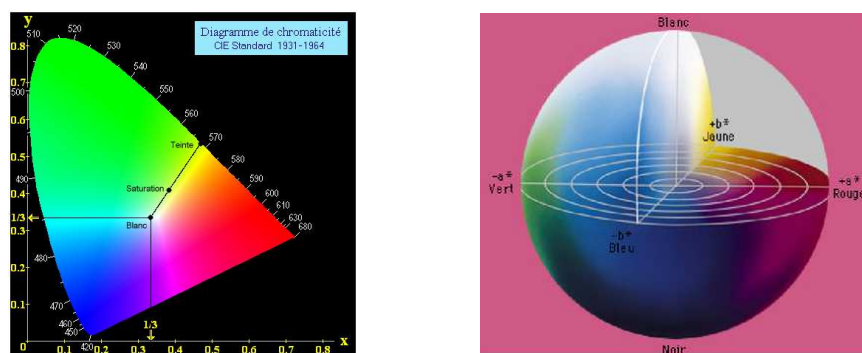


Fig.14 : Normes de représentation colorimétrique, à gauche : diagramme de chromaticité CIE 1931 et à droite : sphère $L^*a^*b^*$ (CIELAB 1976) [99,100].

Les coordonnées x et y sont calculées par le logiciel « Spectra Analysis » lors d'une acquisition de transmission sur le spectrophotomètre UV/Visible. Ces coordonnées sont reportées sur le diagramme CIE. Il est possible d'utiliser un colorimètre en réflexion (figure 15) mais celui-ci analyse une couche très fine superficielle, dans notre cas cette information n'est pas intéressante car c'est la contribution d'épaisseur d'échantillon qui nous donne une information exploitable, en d'autres termes une mesure de réflexion est dans le blanc pour nos échantillons (en haut de la sphère $L^*a^*b^*$) car la concentration en colorant est trop faible par rapport à la sensibilité de l'appareil. Dans la plupart des cas d'étude de colorimétrie, on recherche un écart de couleur plus significatif que le point de couleur en lui-même.



Fig.15 : Colorimètre en réflexion.

2.2.3.3 Transmission totale et diffuse

Dans le cadre de l'étude sol-gel, les échantillons ont été analysés en spectroscopie UV/visible avec sphère d'intégration à l'Université de Cergy-Pontoise (figure 16) afin d'en déduire la transmission totale et la transmission diffuse. Les conditions d'analyse étaient les suivantes : résolution de 1 nm et acquisitions de 300 à 800nm. Les mesures UV/Visible ont été réalisées avec un appareil "Jasco" V-570 équipé d'une alimentation supplémentaire Pbs et d'une sphère d'intégration permettant ainsi de collecter le flux transmis diffus :

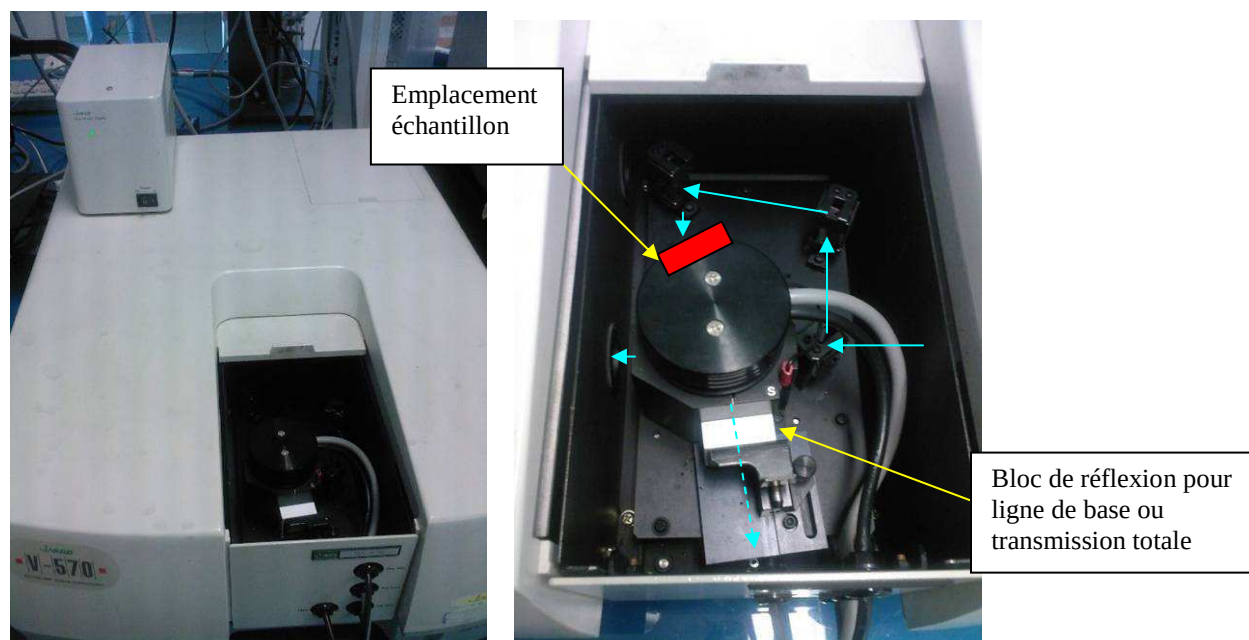


Fig.16 : Spectrophotomètre UV/Visible Jasco V-570 équipé d'une alimentation complémentaire et d'une sphère d'intégration. A droite : détail de la sphère d'intégration. Le trajet bleu représente le faisceau. Le trajet en pointillé représente la contribution en ligne qui peut être bloquée.

Nous utilisons cette méthode pour estimer la contribution de diffusion des verres hybrides colorés en rouge.

2.2.4 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

C'est une méthode d'identification optique non destructive comme la spectroscopie UV/Visible. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption

d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil que nous utiliserons permet des mesures de 30cm^{-1} à 4000cm^{-1} du lointain au moyen infrarouge. Il s'agit d'un appareil Vertex 70 de « Bruker Optics ». Il possède un montage optique à simple faisceau comportant un interféromètre de type Michelson décrit en annexe 2L. Son système de purge fournit un flux d'air asséché et permet d'obtenir des acquisitions stables et les optiques s'alignent automatiquement via des programmes de configuration préenregistrés. Le logiciel « Opus » fournit avec l'appareil permet la reconstruction de spectres exploitables. L'appareil représenté sur la figure ci-dessous possède une résolution de $0,5\text{cm}^{-1}$:

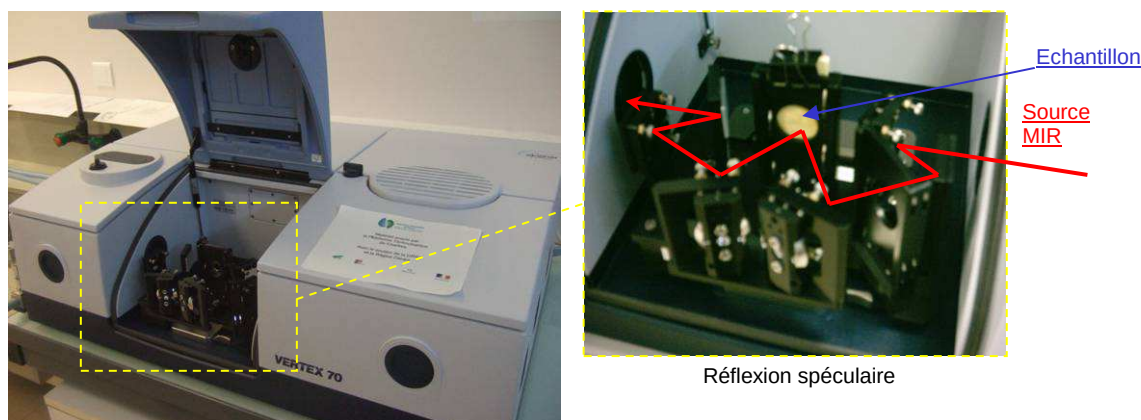


Fig.17 : Spectromètre Bruker Vertex 70 avec source MIR, résolution 2cm^{-1} , plage d'étude de 30 à 4000cm^{-1} (de 0.9 à 120 THz). A droite, montage en réflexion (possibilité d'analyse en transmission et ATR). Un miroir d'or permet l'acquisition de la référence.

Contrairement à la technique UV/Visible il n'est pas possible d'acquérir un spectre significatif par transmission car la silice absorbe beaucoup trop. Nous utilisons un montage en réflexion afin de sonder la couche superficielle du verre, on collecte ainsi le spectre de réflectance. Cette méthode est la plus restrictive parmi celles que nous utilisons. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, les échantillons utilisés doivent être plat et lisse sur une surface mesurée d'au moins 6mm de diamètre.

2.2.4.1 Principe de la mesure

Le domaine infrarouge correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une variation de l'intensité réfléchi. Par cette technique, toutes les vibrations ne donnent pas lieu

à une absorption, cela va dépendre de la symétrie de la molécule. D'autre part, cette technique est très sensible aux conditions ambiantes, il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs mesures consécutives afin de déterminer le spectre le plus significatif. On évalue alors la cinétique des espèces chimiques dans nos verres [102]. En première approximation, on peut modéliser une molécule diatomique par deux sphères de masses m_1 et m_2 représentant les deux atomes (1 et 2) et d'un ressort de raideur k symbolisant la liaison chimique :

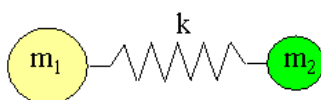


Fig.18 : Modèle masse-ressort.

Par les relations de Lagrange détaillées en annexe 2M faisant intervenir les énergies cinétique et potentielle de ce système, on obtient une solution de la fréquence d'oscillation intéressante donnée par :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12)$$

Cette fréquence correspond à une fréquence de vibration de la molécule. Une molécule diatomique ne présentera donc sur un spectre IR qu'une seule bande d'absorption. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut que cette vibration entraîne une variation du moment dipolaire μ de la molécule, par conséquent une molécule possédant deux atomes de même nature n'est pas détectable. Par exemple, il est possible d'identifier les liaisons asymétriques de type Ag-O mais pas Ag-Ag ou encore Si-O mais pas Si-Si. On sait que si une molécule possède N atomes, son état vibrationnel est déterminé par l'évolution temporelle de chacune des trois coordonnées associées à chaque atome. Le traitement mécanique consiste donc à résoudre $3N$ équations de Lagrange or parmi les $3N$ solutions de ces équations, 6 sont de fréquences nulles et représentent les 3 degrés de rotation et les 3 degrés de translation de la molécule. Chaque molécule possède donc $3N-6$ modes de vibration. Hélas, expérimentalement on constate qu'il y a moins de bandes d'absorption sur le spectre que ce que l'on attendait. Tous les modes de vibrations d'une molécule ne sont donc pas actifs en infrarouge et il existe des règles de sélection. De plus, la résolution de $3N$ équation devient rapidement difficile dès que le nombre d'atomes augmente (avec une molécule à seulement quatre atomes on doit résoudre un système de 12 équations). On peut déterminer les vibrations actives en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. Malgré tout, dans notre cas la signature du verre de silice est assez bien connue, ainsi en annexe 2N est

recensé un inventaire de fréquences caractéristiques étudiées par différents auteurs dans des verres de composition différentes.

2.2.4.2 Interprétation des spectres de réflectance

Les spectres représentés ci-dessous sont ceux d'un verre vierge ne contenant pas d'argent et d'un verre échangé à l'argent. On exprime la réflectance (unité arbitraire) en fonction du nombre d'onde que l'on peut associer aux fréquences d'oscillations moléculaires. Francis Catan avait montré que ces signatures spectrales typiques de verres silicatés présentaient des différences dans plusieurs régions localisées de 30cm^{-1} à 1500cm^{-1} [108] :

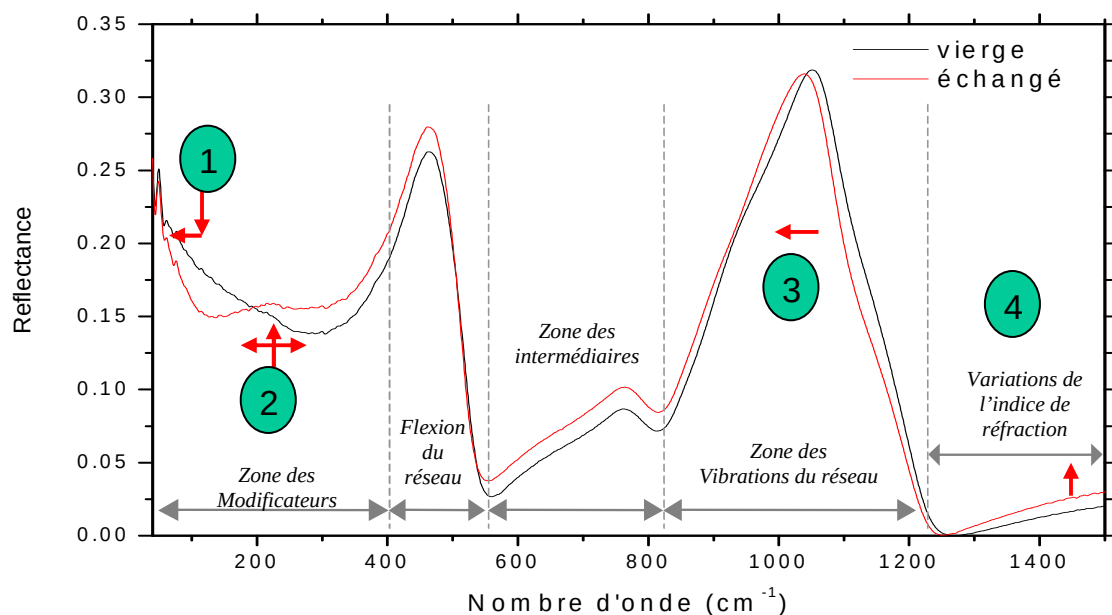


Fig.19 : Spectres de Réflectance obtenus entre 30cm^{-1} et 1500cm^{-1} pour une lame de microscope avant et après échange ionique. 4 zones d'intérêt seront considérées pour l'étude.

La région située entre 30 et 400cm^{-1} est la zone d'influence des modificateurs de réseau, c'est ici que l'on notera l'influence 1 des liaisons de type Na-O ($\approx 70\text{cm}^{-1}$) et des liaisons de type Ag-O (influence 2 $\approx 200\text{cm}^{-1}$). Deux massifs très importants situés à environ 450cm^{-1} et 1050cm^{-1} représentent respectivement les modes de flexion associés aux modes de vibration des tétraèdres SiO_4 formant le réseau silicaté. Cette signature est maintenant bien connue et a été déterminée par la théorie des groupes à partir d'un modèle de cinq atomes. Le massif correspondant aux modes de flexion du réseau est difficilement exploitable par contre celui situé entre 800 et 1250cm^{-1} est significatif de vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-O-Si et Si-O⁻ formant le réseau silicaté. Il permet d'identifier les évolutions en oxygène pontant (BO) et non pontant (NBO), il est significatif des vibrations des espèces tétraédriques Q^n , ainsi les modes Q^4 vibrent à plus haute fréquence que les modes Q^1 . La zone

des intermédiaires est située entre 550 et 800cm^{-1} et ne sera pas prise en compte dans notre étude, car les variations sont peu significatives au vu de la complexité de l'interprétation. Une dernière région située au-delà de 1250cm^{-1} sera à chaque fois exploitée notamment dans le cadre de l'étude des guides d'onde car elle informe de l'évolution de l'indice de réfraction de la couche superficielle du verre.

2.2.4.3 Modèle de réflectivité

Une fois les spectres de réflectance acquis nous pouvons utiliser un modèle de réflectivité à l'aide du logiciel « FOCUS » développé pour l'analyse de spectres optiques par Domingos De Sousa Meneses dont le but est de reconstituer le spectre expérimental étudié [109 à 111] :

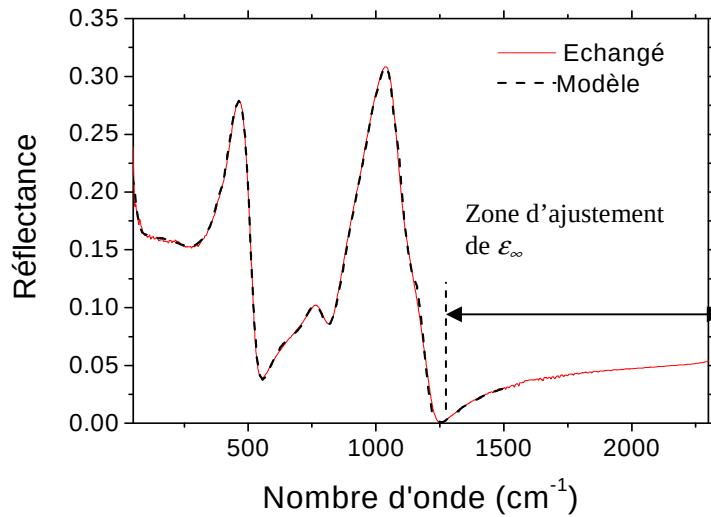


Fig.20 : Spectre de Réflectance reconstitué d'une lame de microscope échangée dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^\circ\text{C}$ pendant 6h30. L'ajustement de ϵ_∞ s'effectue de 1250cm^{-1} à 2300cm^{-1} .

Les spectres de réflectance ont été obtenus avec le modèle de la fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ basé sur l'absorption modélisée par des contributions gaussiennes causales bien adaptées pour l'analyse de matériaux amorphes et plus particulièrement les verres. La réflectivité R est obtenue à l'aide de la formule de Fresnel [112]:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (13)$$

Où $\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon}$, représente l'indice de réfraction complexe. n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées à l'indice de réfraction complexe par les relations :

$$\begin{aligned}\epsilon'' &= 2nk \\ \epsilon' &= n^2 - k^2\end{aligned}\quad (14)$$

En ajustant la partie imaginaire ϵ'' par une somme de contributions gaussiennes et avec une bonne connaissance de la structure, on obtient une reconstitution fiable du spectre de réflectance :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j (g_{cj}^{kkg}(\omega) + ig_{cj}(\omega)) = \epsilon_\infty + \sum_j \tilde{g}_{cj}(\omega) \quad (15)$$

Avec $n_\infty = \sqrt{\epsilon_\infty}$ une valeur constante. $\sum_j \tilde{g}_{cj}(\omega)$ représente la somme des gaussiennes comme l'illustre la figure où les principales bandes sont reportées :

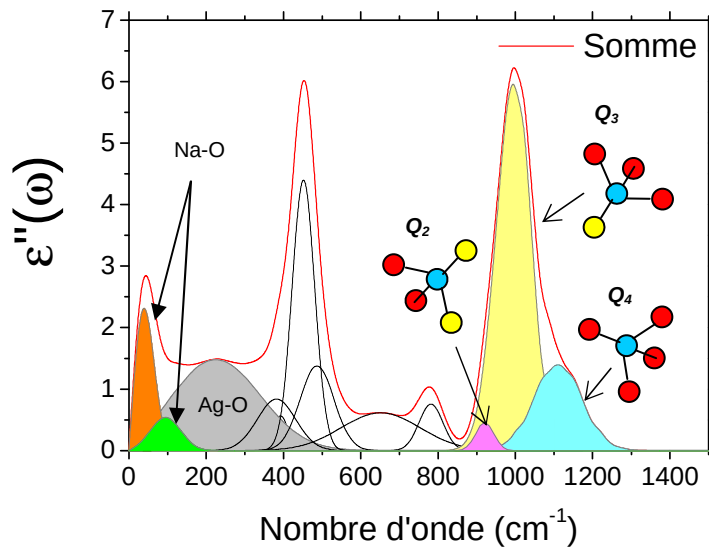


Fig. 21 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique d'une lame de microscope échangée dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^\circ\text{C}$ pendant 6h30. Identification des principales espèces intervenant dans le processus par des contributions gaussiennes.

Il est possible de cette manière d'évaluer les évolutions en aire des différentes espèces connaissant leur « fréquence d'oscillation ». D'autre part, on peut évaluer la profondeur sondée $1/K$ par la détermination du coefficient d'absorption K avec la relation suivante :

$$K = 4\pi k\omega \quad (16)$$

L'évaluation de la variation superficielle d'indice de réfraction est obtenue par soustraction des indices entre le verre échangé et le verre référence :

$$\Delta n = \sqrt{\epsilon_{\infty(exchanged)}} - \sqrt{\epsilon_{\infty(ref)}} \quad (17)$$

Grâce à cette technique, nous pourrions évaluer les variations d'indice de chaque verre sous l'effet de l'échange ionique à l'argent dans la gamme de 1250 à 2300cm⁻¹, évaluer la présence d'argent ionique et son effet sur la tendance à la polymérisation du réseau. Le protocole d'analyse décrit est résumé en annexe 2O.

2.2.5 Exposition à la lampe UV et photoluminescence

L'intérêt de la lampe UV est de pouvoir visualiser la luminescence produite par le matériau excité à deux longueurs d'ondes 254nm ou 355nm. Avec cette technique, il est possible de repérer les faces « float ». Nous montrerons qu'un échantillon contenant de l'argent et recuit fluoresce bien, il s'agit cependant d'identifier la nature de cet argent. La mesure de la photoluminescence de nos échantillons permet d'identifier les espèces formées de quelques atomes d'argent autrement dit les complexes ioniques responsables de la formation de particules d'argent métallique. La théorie de la luminescence est décrite en annexe 2P [102]. Nous utilisons l'équipement du CEMHTI : une excitation à 488nm est générée par le laser continu 1 de « Spectraphysics » (figure 22). Lors de l'interaction de l'échantillon avec le faisceau, le système optique de focalisation 2 collecte le flux lumineux émis via un réseau semi-transparent, le flux est échantillonné par le monochromateur « Horiba Jobin Yvon » de type iHR320MST2 avec une résolution de 1nm et utilisé comme spectromètre permettant l'obtention du spectre de photoluminescence. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon et son diamètre est de l'ordre de 1mm, les fentes d'entrées et de sorties sont de 1mm, la profondeur de pénétration est fonction du facteur d'absorption, le réseau utilisé permet l'obtention de la plage spectrale de 150 à 1500nm et la résolution est de 1200 graduations par nm.

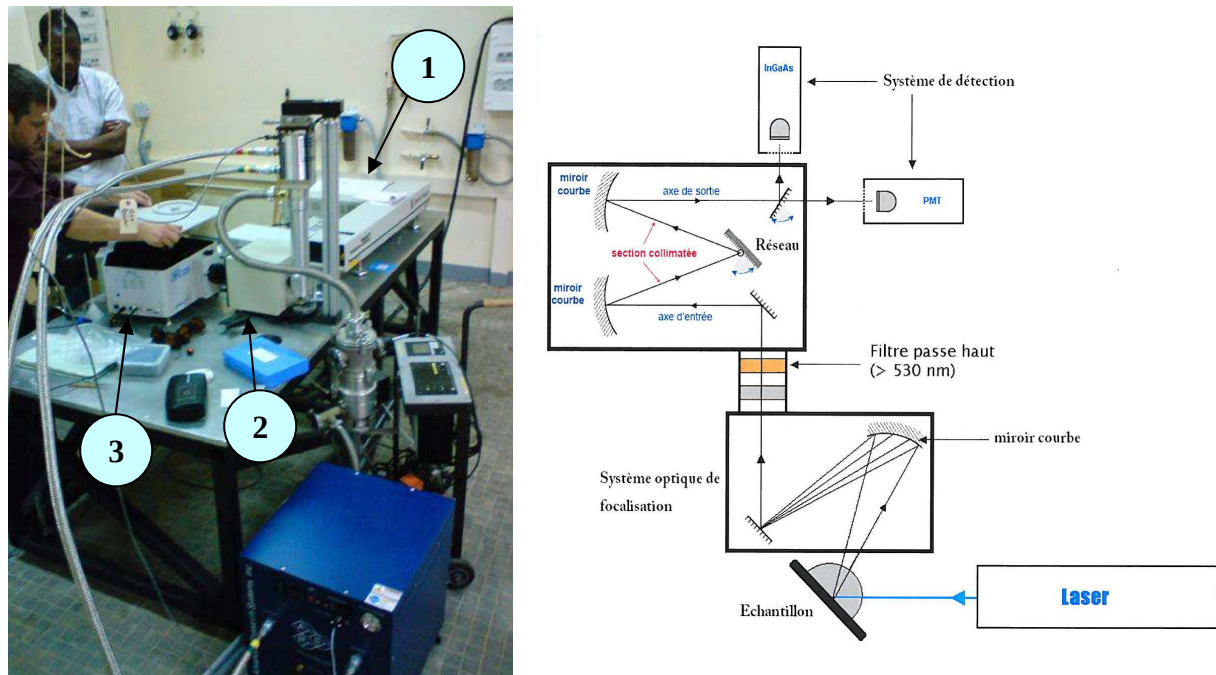


Fig.22 : Synoptique de la chaîne d'acquisition de photoluminescence du CEHMTI.

2.2.6 Diffraction des rayons X

Cette technique de mesure permet d'identifier la structure cristalline des éléments, dans notre cas d'étude, elle peut nous aider à identifier la présence d'agrégats d'argent et d'en déduire l'arrangement structural. L'appareil utilisé est un Diffractomètre à rayons X de chez Panalytical présenté en annexe 2Q. Les parties théorique et méthodologique sont également décrites dans cette annexe. Le tableau 3 ci-dessous représente les positions (2θ) sur le spectre ainsi que les caractéristiques des différents pics identifiés à ces positions.

2θ	d (Å)	Int-f	h	k	l
38.149	2.3590	100	1	1	1
44.316	2.044	40	2	0	0
64.486	1.4450	25	2	2	0
77.549	1.2310	26	3	1	1
81.619	1.1796	12	2	2	2

Tableau 3 : Identification des positions des pics de l'argent associés à leur structure tridimensionnelle.

Un exemple est le spectre représenté figure 23, il montre bien la formation de cristallites d'argent sur les quatre positions données dans le tableau. Le fond continu est typique du verre (aspect amorphe).

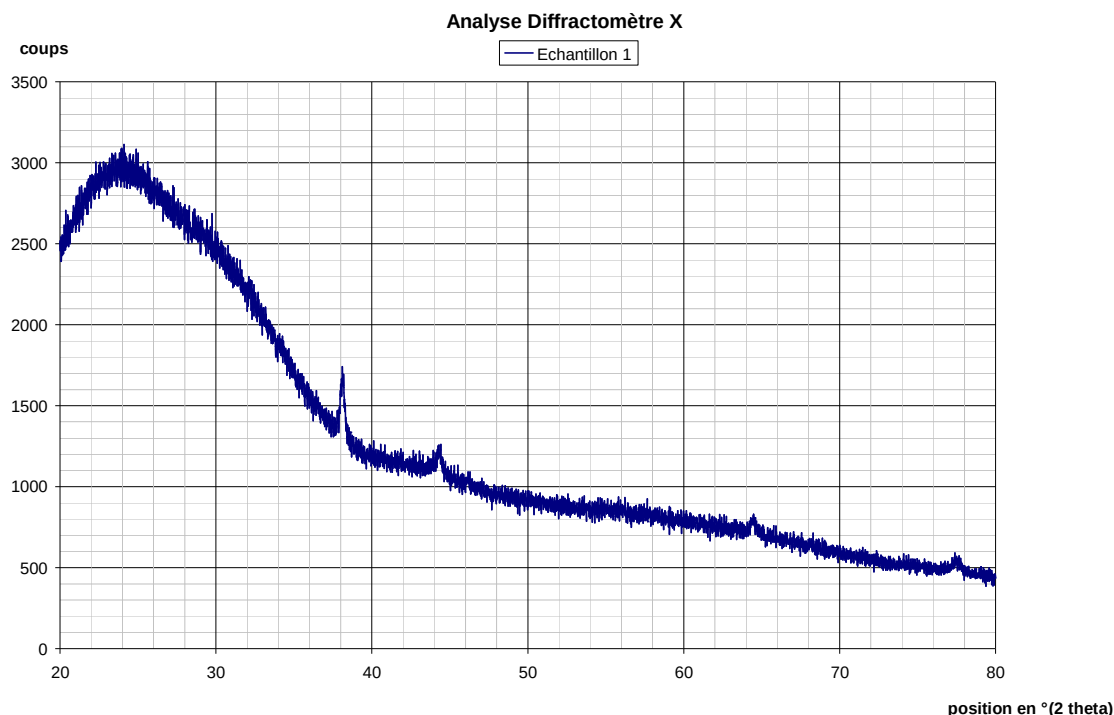


Fig.23 : Exemple de spectre de diffraction d'une lame en immersion 400°C/10min puis recuit 550°C/1h.

Dans ces conditions de recuit à 550°C au dessus du seuil de transition vitreuse ($T_g=510^\circ\text{C}$), les pics sont très marqués, cependant pour des températures plus basses on peut s'attendre à des difficultés d'identification à cause de l'amorphe.

2.3 Conclusions

Nous avons décrit dans cette partie les techniques de préparation des échantillons permettant de réaliser l'échange ionique soit en faisant varier la composition du bain en agissant sur le pourcentage de nitrate d'argent dans le nitrate de sodium, soit en faisant varier la température d'échange, ou en faisant varier le temps d'introduction des lames de verres. La précipitation en particules d'argent métallique dans les verres est permise lorsque l'on varie la température de recuit thermique ou le temps de recuit. Il est possible d'irradier localement les verres par deux techniques laser en régime nanoseconde ou femtoseconde, dans le but de précipiter localement en particules d'argent métallique en surface ou en volume du verre. Nous pourrions comparer l'évolution optique en fonction des fluences déposées à des régimes d'irradiation en nanoseconde ou femtoseconde. La microscopie électronique à balayage nous informera des évolutions en concentration d'argent dans le verre et d'éventuelles variations de composition. La spectrophotométrie UV/Visible nous renseignera sur la présence ou non de particules d'argent métallique et la photoluminescence de la création de complexes d'argent.

La spectroscopie infrarouge nous informera de la cinétique des espèces chimiques du verre principalement des liaisons Ag-O, Na-O et des modes de vibration des modes tétraédriques Q^n de la silice. La microscopie électronique en transmission renseignera sur la morphologie des particules et permettra d'identifier les populations de taille et enfin, la diffraction des rayons X nous aidera à évaluer la taille des cristallites.

Chapitre III

Résultats expérimentaux

3	Résultats expérimentaux	93
3.1	Echange ionique dans les verres.....	94
3.1.1	Modélisation de l'échange ionique à l'argent	94
3.1.2	Variation du temps d'échange ionique.....	98
3.1.2.1	Evaluation des profils de concentration	98
3.1.2.2	Mesure en spectrophotométrie UV/Visible et photoluminescence	101
3.1.2.3	Mesure en spectroscopie infrarouge.....	104
3.1.2.4	Variation d'indice induite par un échange	108
3.1.3	Variation de la composition des verres : application aux guides d'onde	110
3.1.3.1	Mesure des différents profils au MEB	110
3.1.3.2	Spectrophotométrie UV/Visible	115
3.1.3.3	Spectroscopie IR-TF	117
3.1.4	Effet du champ électrique : application aux guides d'onde	122
3.1.5	Conclusion.....	123
3.2	Influence du recuit sur la précipitation.....	124
3.2.1	Variation du temps d'échange, même température de recuit	124
3.2.2	Variation des conditions de recuit.....	140
3.2.3	Echange à T=400°C, variation des conditions de recuit	141
3.2.4	Influence des éléments réducteurs sur la précipitation.....	144
3.2.5	Conclusion.....	155
3.3	Modélisation de la RPS	156
3.3.1	Modèle de Mie	157
3.3.2	Modèle de Maxwell-Garnett	159
3.4	Irradiation laser	164
3.4.1	Irradiation laser nanoseconde.....	165
3.4.2	Irradiation laser femtoseconde	171
3.4.2.1	Irradiation à $\lambda=400\text{nm}$	172
3.4.2.2	Irradiation à $\lambda=800\text{nm}$	174
3.5	Autre méthode de coloration : voie sol gel	179
3.6	Conclusion sur la partie expérimentale	184

3 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, je présenterai la modélisation de l'échange ionique. Les résultats expérimentaux après échange ionique à l'argent ont été évalués dans le but de déterminer les paramètres de l'échange qui sont : la composition du verre et le temps d'échange, la température T d'échange étant fixée entre 310°C et 320°C. Après échange ionique, certains verres ont été recuits afin de provoquer l'agrégation de l'argent, typiquement cette étape a été réalisée à $T=450^\circ\text{C}$. La modélisation de la RPS est proposée par le calcul. Je présenterai une autre méthode de coloration, la méthode sol-gel faisant l'objet de mon recrutement en doctorant-conseil. La précipitation des nanoparticules a ensuite été produite localement par irradiation laser nanoseconde en surface ou femtoseconde en volume. Les compositions des différents verres industriels utilisés sont données dans le tableau ci-dessous :

Composé oxydé (%mol)	B1	B2	S1	lame de microscope	Planilux	S2	A1	L1	L2
SiO ₂	83.11	80.28	73.3	72.20	71.18	71.10	45.02	73.99	71.9
ZrO ₂								6.00	0.893
Al ₂ O ₃	1.52	1.55	0.98	1.20	0.46	0.46	23.24	4.86	13.46
Li ₂ O								9.88	6.28
Na ₂ O	3.4	6.64	13.86	14.30	12.69	13.36	19.34		
K ₂ O				1.20					
MgO				4.30	5.58	5.58			1.93
CaO			11.4	6.40	9.70	9.39			
Autres composés									4.742
B ₂ O ₃	11.54	11.29					12.20	4.83	
Total	99.6	99.8	99.6	99.6	99.6	99.9	99.8	99.6	99.2
Total formateurs	94.65	91.57	73.30	72.20	71.18	71.10	57.22	78.83	71.95
Total modificateurs	3.42	6.64	25.29	26.20	27.97	28.33	19.34	9.88	10.84
Total intermédiaires	1.52	1.55	0.98	1.20	0.46	0.46	23.24	10.86	16.45
Total impuretés	0.40	0.24	0.43	0.40	0.39	0.10	0.20	0.43	0.75
Nbre. Modificateurs	1	1	2	4	3	3	1	1	4
Nbre. Formateurs	2	2	1	1	1	1	2	2	1
Nbre. Intermédiaires	1	1	1	1	1	1	1	2	3

Tableau 1 : Composition des verres industriels (Saint-Gobain) utilisés dans les expérimentations d'échange ionique.

Les lames de microscope, les verres Planilux et B1 sont des verres commerciaux, les verres A1 et L1 sont des compositions brevetées [113,114].

3.1 Echange ionique dans les verres

Je décrirai en premier lieu la modélisation de l'échange ionique puis l'effet produit de l'échange sur la coloration lorsque l'on varie le temps d'immersion à température fixe. Une application présentée est la fabrication de guides d'ondes optiques [115] : la composition du verre sera variée pour deux temps d'échange fixes ainsi que la composition molaire du bain de nitrates afin de déterminer les valeurs de coefficient de diffusion de chacun des verres étudiés. Deux caractéristiques essentielles de ces guides d'ondes sont la variation d'indice et la forme des profils.

3.1.1 Modélisation de l'échange ionique à l'argent

La physique de l'échange ionique a été détaillée au chapitre 1.4.1. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes et afin de déterminer les évolutions du coefficient de diffusion, une première méthode a consisté à évaluer certains profils expérimentaux obtenus au MEB dont la technique a été décrite au chapitre 2.2.1. Dans notre cas où l'échange ionique se produit lors d'un contact entre le bain et le substrat de verre, on utilise la relation (39) du chapitre 1.4.1 en introduisant les conditions aux limites suivantes pour une source constante :

$$C(x = 0, t > 0) = C_0 \quad (1)$$

$$C(x > 0, t > 0) = 0 \quad (2)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

La fonction erreur complémentaire peut être utilisée directement avec le logiciel « Origin » lors de l'ajustement de la courbe expérimentale par l'équation $C(x,t)$ donnant l'évolution de la concentration d'oxyde d'argent en fonction de la profondeur mesurée pour des temps d'échange connus :

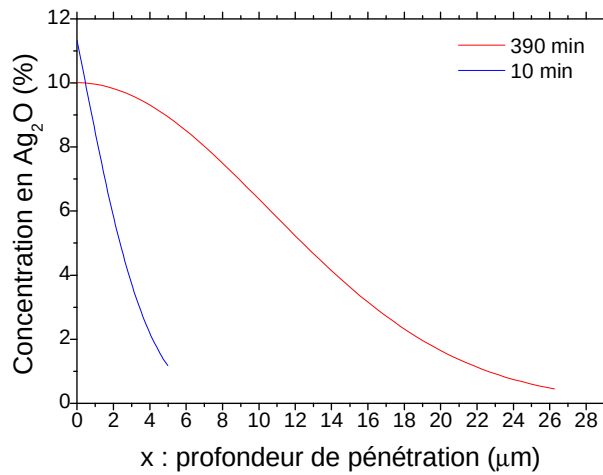


Fig.1 : Evaluation de profils de concentration pour un verre échangé à la température $T=310^{\circ}\text{C}$ pour deux temps d'échange. Les profils ont des formes différentes

La courbe bleue peut ajuster un profil de concentration expérimental conformément à l'équation. La concentration initiale C_0 (typiquement comprise entre 10^{20} et 10^{23} at.cm^{-3} mais évaluée en pourcentage, ici 11%) est un paramètre directement obtenu comme l'est le coefficient de diffusion D . Selon le temps d'échange, les profils peuvent changer en aspect à cause des variations de composition et structurales du verre souvent très importantes en surface, ce qui signifie que les conditions aux limites peuvent varier, par exemple pour un temps plus long d'échange de 390 minutes, le profil ressemble plus à un profil de type (a) de la figure 25 (chapitre 1.4.1), considérant une source plane instantanée l'équation devient [21] :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

Dans ce cas cette équation (4) est préférable à la relation (39) pour des temps plus longs d'échange, on considère une concentration initiale C_0 d'oxyde d'argent incorporée à la surface du verre et formant donc une couche qui impose la diffusion à la place du bain, en d'autres termes on peut déterminer un seuil de saturation potentiel en argent caractérisé par une durée t et une valeur C_0 limite pour un verre à une température donnée. Un autre aspect intéressant de ce franchissement de seuil est que la technique d'échange ionique à l'argent purement thermique peut permettre la fabrication de guides d'onde à gradient d'indice. Une deuxième méthode a consisté à mettre en évidence l'influence de l'équilibre électrochimique et l'ajout d'un champ électrique extérieur sur l'échange ionique, j'ai modélisé la relation par le logiciel « Matlab » dont le programme est joint en annexe 3A. Ce programme prend en compte la résolution d'une équation différentielle (43) faisant intervenir la relation (34) du

chapitre 1.4. La figure 2 représente les simulations d'échange qui ont été effectuées pour des paramètres préréglés et choisis arbitrairement. La valeur de D_{Ag^+} , choisie pour ces courbes, correspond comme nous le verrons plus loin, à une valeur identique à celle obtenue lors d'une expérience réalisée pour le verre A1 (tableau 1). En considérant le rapport de Haven H égal à 1 à $T=315^\circ\text{C}$, un échange de 14 heures purement thermique ($E=0$), les charges $q_{Na^+} = q_{Ag^+} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$, $\gamma = 1$ et $\alpha=0$, dans ce cas, on obtient des mobilités ioniques identiques $\mu_{Ag^+} = \mu_{Na^+} = 3,93 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{Vs}$ et par conséquent des coefficients de diffusion identiques $D_{Ag^+} = D_{Na^+} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$:

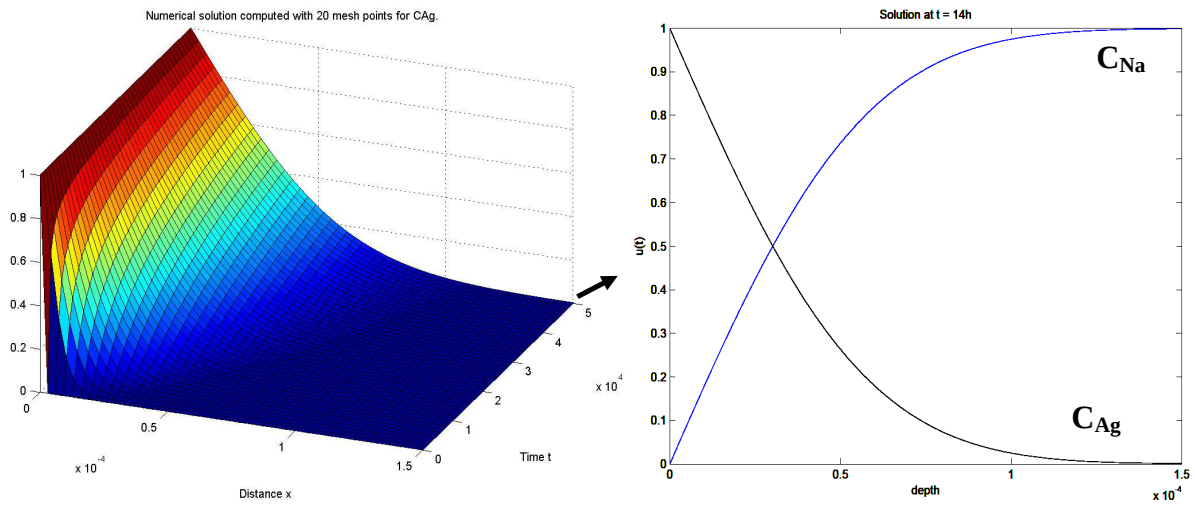


Fig.2 : Modèle de l'échange ionique d'un verre A1 pour la détermination de C_{Ag} et C_{Na} normalisés à 1. Les paramètres choisis sont $\gamma = 1$, $q_{Na^+} = q_{Ag^+} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$, $\alpha=0$, $\mu_{Ag^+} = \mu_{Na^+} = 3,93 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V.s}$, $H=1$, $E=0\text{V}$, $T=590\text{K}$. Résultats : profondeur $\approx 120\mu\text{m}$, $D_{Ag^+} = D_{Na^+} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ pour $t \approx 14\text{h}$.

La valeur de la concentration normalisée à 1 correspond à la valeur d'alcalins pouvant s'échanger, dans le cas de l'aluminosilicate A1, cette valeur serait de 19.34%. La figure 3 représente l'influence d'un champ électrique extérieur $E_{ext} = 80\text{V}$ sur l'échange. Certains des paramètres de la simulation précédente sont modifiés : $\alpha=0,9989$, la mobilité des ions argent est augmentée ($\mu_{Ag^+} = 1,77 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{V.s}$) et celle des ions sodium diminuée ($\mu_{Na^+} = 5,87 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V.s}$), les coefficients de diffusion sont donc directement affectés puisque D_{Ag^+} augmente ($9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) et D_{Na^+} diminue ($2,99 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) pour un même temps d'échange et une même profondeur ciblée.

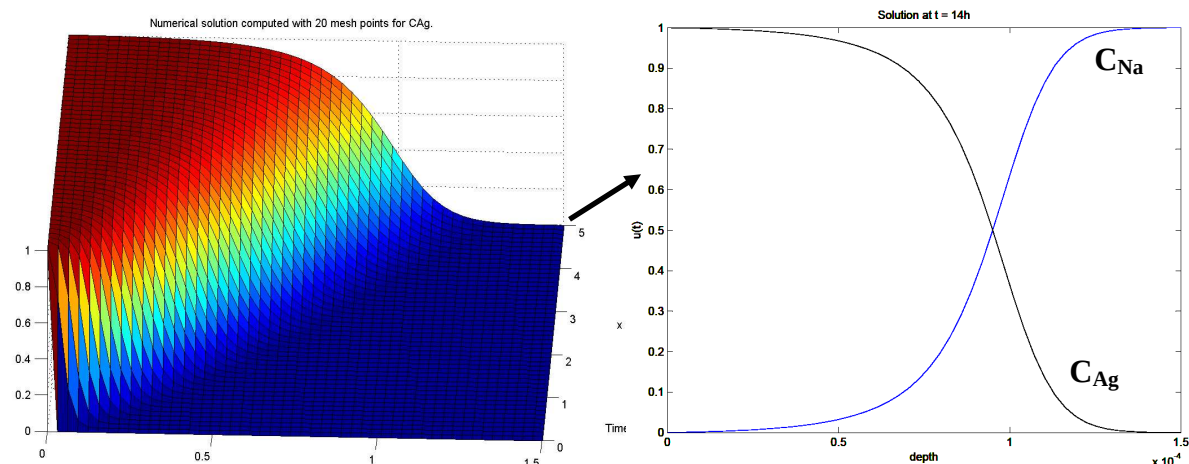


Fig.3 : Modèle de l'échange ionique pour la détermination de C_{Ag} et de C_{Na} . Les paramètres sont : $\gamma=1$, $q_{Na+}=q_{Ag+}=1,6 \cdot 10^{-19}C$, $\alpha=0,9989$, $\mu_{Ag+}=1,77 \cdot 10^{-11}m^2/V.s$, $\mu_{Na+}=5,87 \cdot 10^{-14}m^2/V.s$, $H=1$, $E=80V$, $T=590K$. Résultats : profondeur $\approx 120\mu m$, $D_{Ag+}=9 \cdot 10^{-13}m^2/s$, $D_{Na+}=2,99 \cdot 10^{-15}m^2/s$ pour $t \approx 14h$.

L'application d'un champ électrique augmentera donc la diffusion des ions argent au détriment de celle des ions sodium et devrait permettre ainsi d'obtenir un profil à « saut d'indice », une question sans réponse se pose clairement dans le cas de l'échange purement thermique : s'il y a équilibre électrochimique, finalement quelle propriété amorce l'échange ? L'électronégativité de l'ion argent (1.93) supérieure à celle du sodium (0.93) permettra la substitution ainsi que le gradient de concentration des ions qui provoque le flux J (voir équation 26 chapitre 1.4.1.). A cette modélisation très simplifiée s'ajoute aussi un effet de mixité des ions qui cohabitent au fur et à mesure que l'échange s'effectue. Ces conditions sont idéales, car les équations d'échange ne font aucunement intervenir l'environnement de l'échange c'est-à-dire l'effet des formateurs de réseau, en effet, nous avons vu que la propriété d'électronégativité était un critère fondamental de la formation structurale du verre (voir annexe 1E). Nous mettrons ainsi en évidence l'effet du réseau silicaté non négligeable lors des analyses en spectroscopie infrarouge. Les expériences d'échange ionique que je vais maintenant présenter permettront d'évaluer par la première méthode de modélisation l'évolution du coefficient de diffusion de l'argent en fonction du temps d'échange. Certains auteurs présentent d'autres méthodes de modélisation : Christel Annequin propose une modélisation de l'échange par discrétisation [69], G. Sorbello établit une évaluation de l'indice directement par la variation d'indice, la profondeur, le coefficient de diffusion, la mobilité et le champ électrique [116]. A chaque fois ces modèles font intervenir les équations d'équilibre d'échange entre les deux ions s'échangeant. Dans tous les cas, la difficulté réside dans la détermination des écarts, des paramètres qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

3.1.2 Variation du temps d'échange ionique

Cette campagne a consisté à immerger des lames de microscope dans une solution composée de 10% AgNO_3 dans NaNO_3 portée à la température de $T=320^\circ\text{C}$ pour différents temps d'immersion. A cette température de la solution nous souhaitons limiter la formation de nanoparticules d'argent métallique. La figure ci-dessous montre l'évolution de la coloration obtenue pour différents temps d'échange :

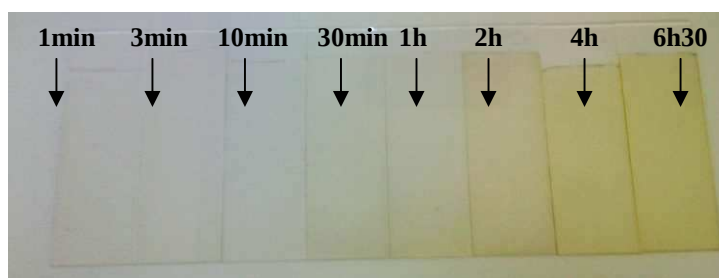


Fig.4 : Evolution de la coloration après échange ionique à l'argent de lames de microscope échangées à $T=320^\circ\text{C}$ dans 10% AgNO_3 - NaNO_3 pour différents temps d'échange.

Dans ces conditions, nous constatons l'apparition d'une coloration jaune graduelle après trente minutes d'échange.

3.1.2.1 Evaluation des profils de concentration

Nous utilisons le MEB en mode EDS pour évaluer les profils de concentration, l'image ci-dessous montre clairement la zone de présence d'argent :

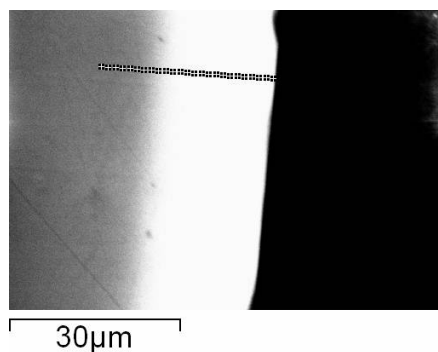


Fig.5 : Image MEB d'une coupe transversale d'une lame de microscope échangée 4h. Une série de 25 points en ligne droite permet d'obtenir toute l'information en chaque point de mesure.

A partir de l'ensemble des informations locales nous pouvons comparer celles-ci entre elles et extraire l'évolution de la stœchiométrie en argent et sodium par rapport à l'oxygène (chapitre 2.2.1.3) : ce mode de représentation est le mieux adapté pour évaluer la cinétique de l'échange et estimer par la suite les modifications structurales dues aux variations de charges d'espace mises en évidence dans la thèse de Christel Annequin :

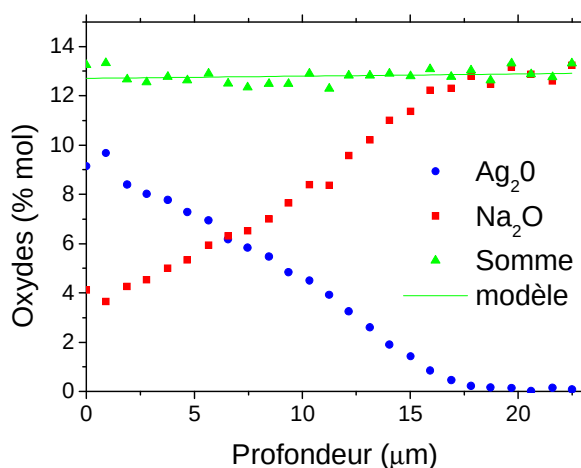


Fig.6 : Profils de concentration des oxydes d'argent et de sodium dans une lame de microscope échangée à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pendant 120min.

De la même manière que Francis Catan [108], Nous remarquons que la règle de l'échange ionique purement thermique à cette température la plus basse de liquéfaction du bain est bien respectée et que pour un ion argent pénétré dans le verre, un ion sodium est échangé conformément à l'équation d'équilibre (23) du chapitre 1.4.1. car la somme est globalement stable à 13%. Tout le sodium n'est pas échangé en surface, il en reste environ 3%. Dans ce type de verre, l'ion sodium est l'alcalin le plus présent et d'après la règle de sélectivité, il est le seul à s'échanger avec l'argent, ce que nous avons vérifié préalablement où les profils des autres éléments sont constants. Le profil de concentration en argent a été identifié pour chaque temps d'échange :

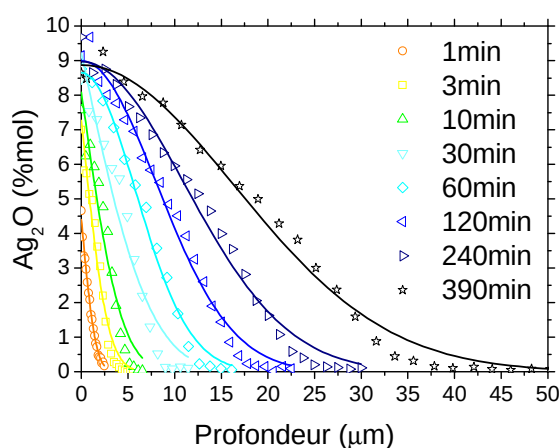


Fig.7 : Profils de concentration d' Ag_2O (Analyse X) de lames de verres échangées dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^{\circ}\text{C}$ pour différents temps d'échange.

La forme du profil varie, pour les temps courts jusqu'à 10 minutes d'échange, le profil correspond bien à celui prévu par la théorie pour un échantillon en contact avec une solution infinie avec une augmentation rapide de la concentration en surface (figure 25(b) chapitre 1.4.1.). Au-delà de ce temps d'échange, le profil s'incurve, la concentration en surface se stabilise, le verre « sature en argent ». Une condition aux limites supplémentaire est à prendre en considération dans l'équation (39) du chapitre 1.4.1., le profil s'apparente plus à celui obtenu lors de la diffusion à partir d'une couche déposée sur le verre (figure 25(a) chapitre 1.4.1.). La concentration en argent est « bloquée » à environ 9% en surface, or ce type de verre contient plus de sodium (en moyenne 14,3% en théorie sur le volume). A partir de ces informations, nous pouvons extraire l'évolution du coefficient de diffusion en utilisant la première méthode d'ajustement décrite au chapitre 3.1.1. :

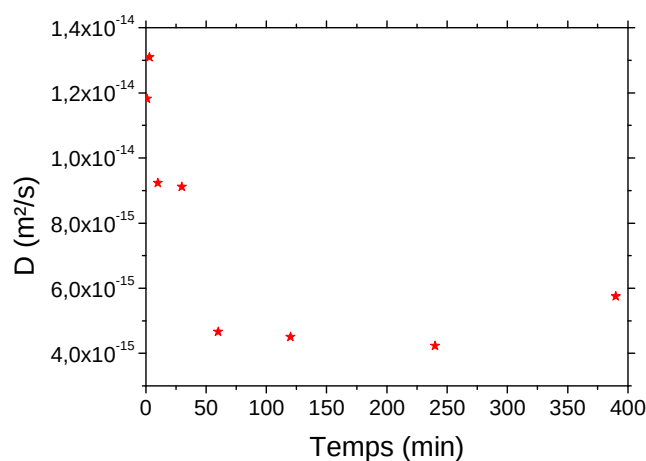


Fig.8 : Evolution du coefficient de diffusion de l'argent dans des échantillons de verre échangés à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$.

Le coefficient de diffusion évolue pour $4.10^{-15} < D < 1,3.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ avec une diminution rapide jusqu'à 60 minutes d'échange puis une stabilisation et une légère remontée à la fin. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur de celles indiquées dans la thèse de Christel Annequin qui évoluent entre 10^{-13} et $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ pour des borates. Les variations indiquent que des facteurs autres que l'argent et le sodium ioniques interviennent dans le processus d'échange pour ce type de verre, ils influent de manière non négligeable sur la cinétique. Ci-dessous est représenté l'évolution des sommes des oxydes contribuant théoriquement à l'échange :

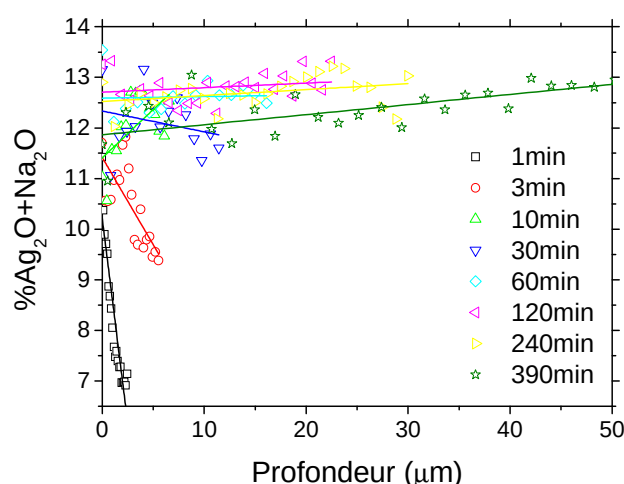


Fig.9 : Evolution de la somme des ions argent et sodium dans des échantillons de verre échangés à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$.

D'un point de vue purement qualitatif, la somme des oxydes tend à se stabiliser après 10 minutes d'échange, même si une légère pente persiste après 390 minutes d'échange. Finalement, la somme des ions contribuant théoriquement à l'échange n'est pas toujours équilibrée et d'autres facteurs doivent être pris en considération du point de vue électrochimique, surtout pour les temps d'échange courts comme une minute où la somme des oxydes présente une variation de près de 4%, c'est-à-dire d'environ 40% de la concentration. Ceci peut s'expliquer soit par une variation naturelle de la composition en sodium du verre ce qui est peu probable si l'on compare ces variations entre elles, soit par des variations de mobilités des ions induites par le milieu environnant. Dans tous les cas, pour les temps plus longs que 10 minutes et dans ces conditions, on peut considérer que le processus est quasi-stabilisé.

3.1.2.2 Mesure en spectrophotométrie UV/Visible et photoluminescence

La première mesure après échange ionique consiste à acquérir le spectre d'absorbance à partir de la transmission obtenue par spectrophotométrie UV/Visible car cette méthode est non destructive (chapitre 2.2.3.1.), et nous informe de la présence de particules d'argent :

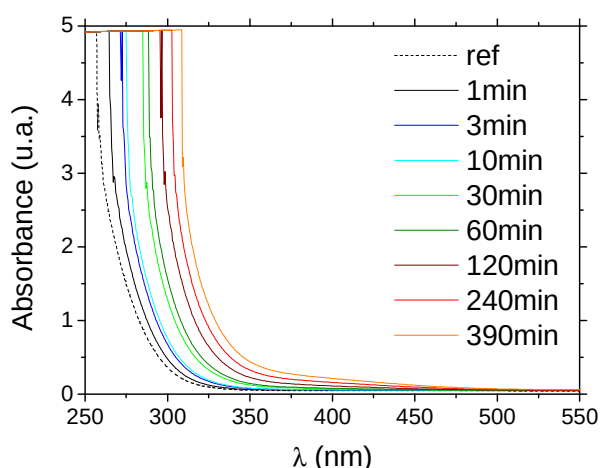


Fig.10 : Spectres UV/Visible de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$.

Les courbes montrent une augmentation significative de l'absorption du verre dans le visible (absorption du bleu et donc coloration apparente en jaune) en fonction du temps d'échange (voir chapitre 1.6.2.). En s'appuyant sur les analyses effectuées au MEB, cette augmentation de l'absorption de 260nm à 310nm est due à la somme de deux contributions : celle d'un verre vierge d'épaisseur approximativement de 1mm (ref) qui absorbe jusqu'à 260nm et celle de couches minces de verre d'épaisseur variée allant de $2\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$ et contenant de plus en plus d'argent. D'après le chapitre 1.6. traitant de la RPS, ce sont potentiellement les transitions interbandes du métal introduit qui contribuent à l'absorption entre 260nm et 310nm. Par contre il n'y a pas apparition d'une résonance plasmon de surface autour de 410nm significative de la présence de nanoparticules absorbantes d'argent métallique [71]. Ce constat ne permet pas d'affirmer que de l'argent est présent sous forme ionique ou sous forme Ag^0 . Pour cette raison, nous avons effectué une mesure de la photoluminescence de ces différents verres pour la longueur d'onde d'excitation est $\lambda_{\text{exc}}=488\text{nm}$ (ou 2.54eV) :

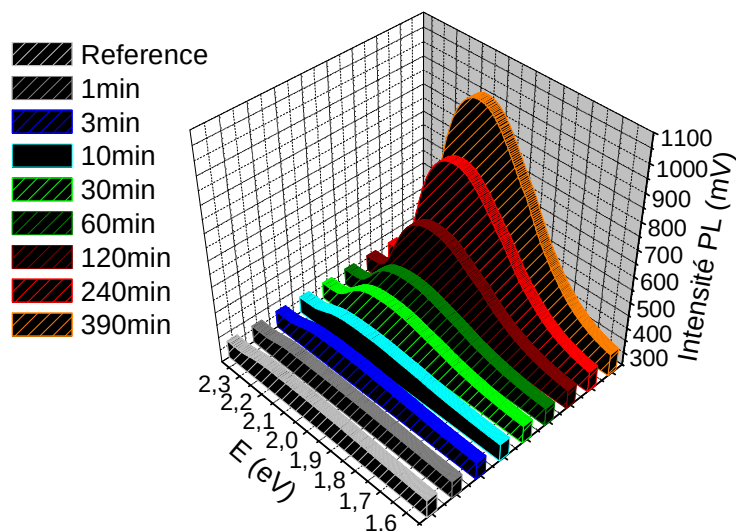


Fig.11 : Spectres de photoluminescence de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$, $\lambda_{\text{exc}}=2.54\text{eV}$.

Cette technique décrite au chapitre 2.2.5. permet d'obtenir les spectres de photoluminescence pour ces mêmes échantillons, ils montrent une augmentation progressive et nette de l'intensité d'espèces lumineuses situées autour de $\lambda_{\text{em}}=590\text{nm}$ (2.1eV). La forme de l'enveloppe couvrant le spectre permet de donner une information globale dont on peut directement extraire l'intensité au maximum de chaque contribution :

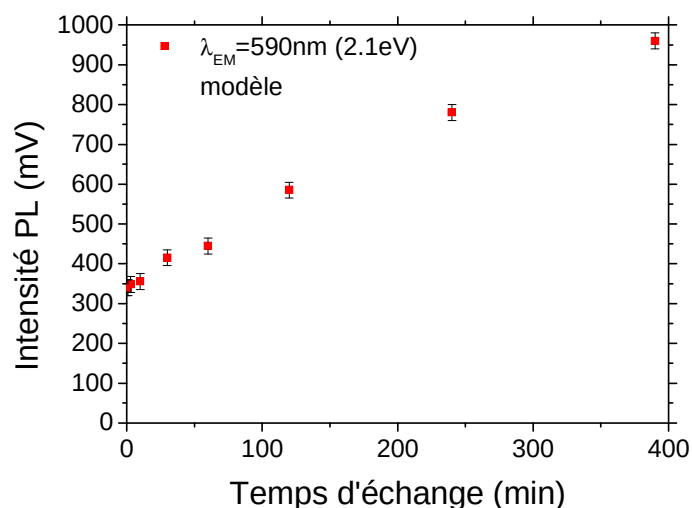


Fig.12 : Evolution de l'intensité de photoluminescence de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour différents temps d'échange.

L'intensité de la bande principale située autour de 2,1eV augmente continuellement en fonction du temps d'échange entre 350 et 1000mV. Cette information est probablement attribuée à des espèces formées essentiellement de quelques atomes d'argent [117 à 119], la quantité d'espèces d'argent luminescentes augmente avec le temps d'échange, afin d'identifier leur nature nous avons ajusté chaque courbe par une somme de trois gaussiennes :

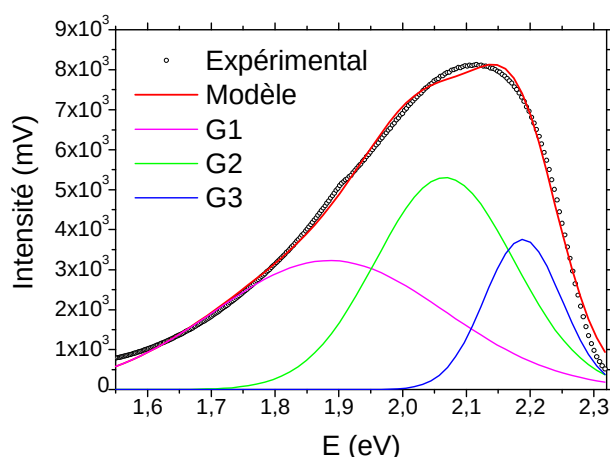


Fig.13 : Identification d'espèces luminescentes dans des lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour différents temps d'échange.

Ces trois gaussiennes ont une évolution identique ce qui implique qu'il n'y a pas de déformation spectrale, pour cette raison nous avons extrait exclusivement l'information globale. Selon certains auteurs comme Paje et Podlipensky [120,121], on peut attribuer les valeurs énergétiques aux espèces suivantes : la contribution G1 à 1.85eV (670nm) est attribuée à Ag_3^{2+} , G2 autour de 2.1 eV (600nm) correspond à Ag_2^{+} et G3 placée à 2.17 eV (570nm) est associée à des espèces de type Ag_2^{2+} . Cette nouvelle information permet de faire l'hypothèse que le temps d'échange favorise la formation de complexes d'argent luminescent dans le visible [22] dans des conditions d'exposition réalisées dans le visible.

3.1.2.3 Mesure en spectroscopie infrarouge

Dans le chapitre 2.2.4., nous avons décrit l'interprétation physique des spectres infrarouge des verres ainsi que la méthode de traitement de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans le but d'identifier les modifications de la structure lors de l'échange. Nous utilisons la spectroscopie infrarouge pour vérifier la présence éventuelle d'espèces de type Ag-O et Na-O au cours de l'échange. Par cette technique il est également possible d'étudier l'évolution de la polymérisation du réseau en identifiant les différentes contributions d'espèces tétraédriques Q^n constituant la structure silicatée Si-O-Si. L'évolution des spectres

de réflectance en fonction du nombre d'onde (ou fréquence caractéristique de vibration) des verres échangés est représentée ci-dessous :

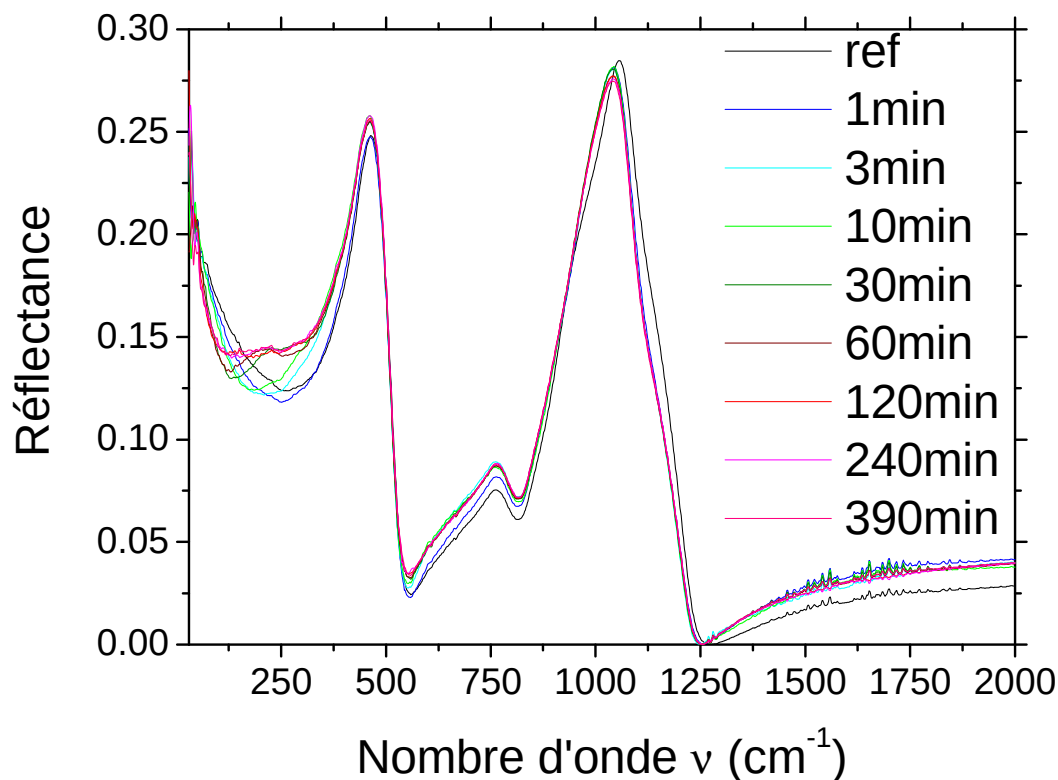


Fig.14 : Spectres de réflectance de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour des temps d'échange croissants.

La région significative de l'influence de l'argent et du sodium ioniques située entre 30cm^{-1} et 350cm^{-1} est considérablement affectée, le massif centré autour de 1000cm^{-1} représentant les modes de vibration de la structure silicatée apparaît déformé au cours de l'échange. La valeur de ε_{∞} présente la plus forte augmentation dès un échange de une minute, pour cette raison il convient d'étudier ces trois effets principaux plus en détail en ajustant les parties imaginaires par une somme de contributions gaussiennes afin de reconstituer au mieux chaque spectre de réflectance par un modèle de réflectivité (voir chapitre 2.2.4.3.). La figure suivante représente les évolutions Ag-O et Na-O :

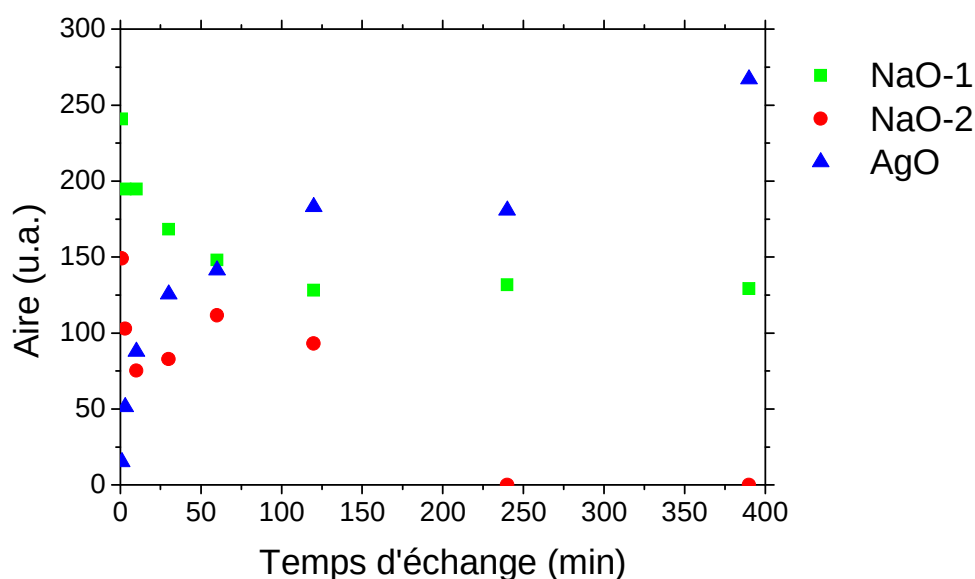


Fig.15 : Evolution des aires des espèces chimiques Ag-O et Na-O de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour des temps d'échange croissants.

Conformément aux résultats obtenus en surface au MEB (figure 7), on peut attribuer deux bandes Na-O (1 et 2) localisées autour de 50 et 150cm^{-1} et une bande Ag-O autour de 220cm^{-1} au spectre de réflectance lors de l'échange, les deux aires Na-O diminuent tout au long du processus d'échange, une espèce (NaO-2) est entièrement échangée au bout de 4h d'échange tandis que l'autre se stabilise, quant à l'aire des espèces Ag-O elle augmente en fonction du temps d'échange. Cette mesure confirme donc bien que l'argent est substitué au sodium et que ce dernier est fortement présent sous forme ionique. On met en évidence également que tout le sodium n'est pas échangé dans le processus. L'espèce Na-O (NaO-2) qui est entièrement échangée est probablement très présente dans les canaux et celle restante (NaO-1) est plus isolée dans des sites où l'argent ionique ne peut accéder. La présence d'argent ionique augmente donc fortement avec la durée d'échange. Nous avons également représenté l'évolution au cours du temps des aires des espèces Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 localisées respectivement autour de 910 , 970 , 1020 et 1100cm^{-1} et formant le réseau silicaté :

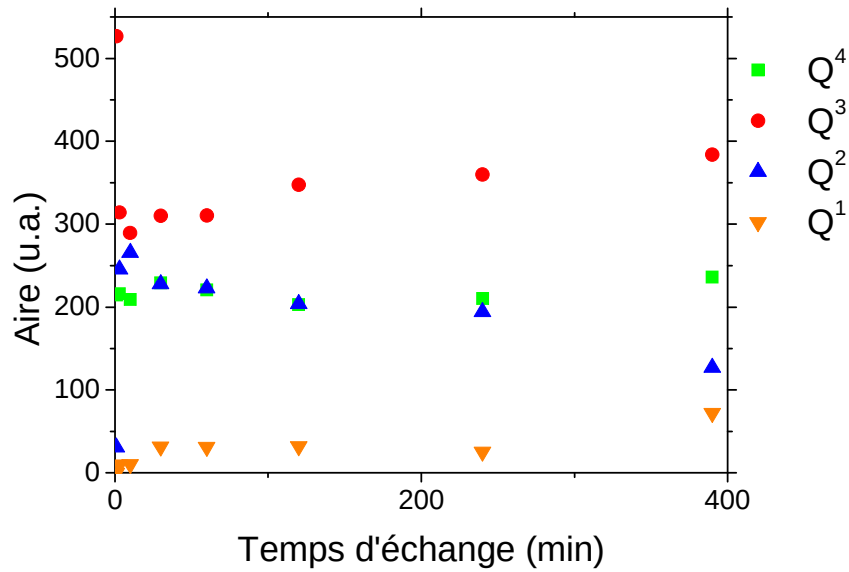
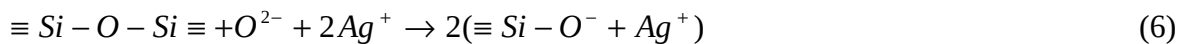


Fig.16 : Evolution des aires des espèces chimiques formant le réseau de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\%\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour des temps d'échange variés.

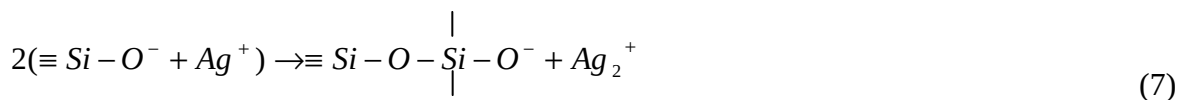
L'aire des modes Q^4 reste globalement stable au cours du temps (entre 200 et 250u.a.) ce qui signifie que les espèces très polymérisées ne sont que peu affectées dans ces conditions d'échange, par contre l'aire des modes Q^1 augmente très lentement. On note ensuite deux effets très prononcés. Le premier est pour les temps courts d'échange jusqu'à 10 minutes où il y a un transfert très net d'espèces Q^3 vers Q^2 ce qui signifie qu'il y a d'abord dépolymérisation. D'après les mesures effectuées au MEB (Figure 7), les premiers temps permettent l'augmentation rapide de la concentration en argent du verre en surface. Pour les temps plus longs jusqu'à 6h30, il y a transfert de Q^2 vers Q^3 et dans ce cas plutôt repolymérisation. Pour résumer : l'échange substitue le sodium par de l'argent ionique dans le verre de cette manière :



Il provoque en même temps une dépolymérisation jusqu'à 10 minutes, ce mécanisme fait intervenir activement l'oxygène et peut être décrit comme suit :



Une repolymérisation est ensuite constatée. Si l'on tient compte des résultats en photoluminescence (figure 13), la formation d'espèces Ag_2^+ est favorisée :



L'excédent d'oxygène peut être capté par d'autres ions Ag^+ car la quantité de liaisons Ag-O augmente, or si ces ions étaient liés aux oxygènes de la silice formant le réseau nous ne constaterions pas de repolymérisation, pour cette raison et aux temps d'échange plus longs, la formation d'oxyde d'argent peut être admise :



A la suite de ces constats, une question se pose : s'il y a formation d'oxyde d'argent, que justifierait la formation d'espèces constatée en photoluminescence ? Un autre facteur est suspecté d'être responsable du processus de nucléation : les impuretés que nous étudierons plus loin dans le cas du verre Planilux. Cette analyse confirme certains effets constatés par Francis Catan dans sa thèse sur le phénomène de polymérisation-dépolymérisation [70,108].

3.1.2.4 Variation d'indice induite par un échange

A partir de la valeur de $\varepsilon_\infty = n^2$ obtenues de l'évaluation des parties imaginaires des spectres infrarouge entre 1250cm^{-1} et 2000cm^{-1} on obtient l'évolution des indices de réfraction des verres échangés :

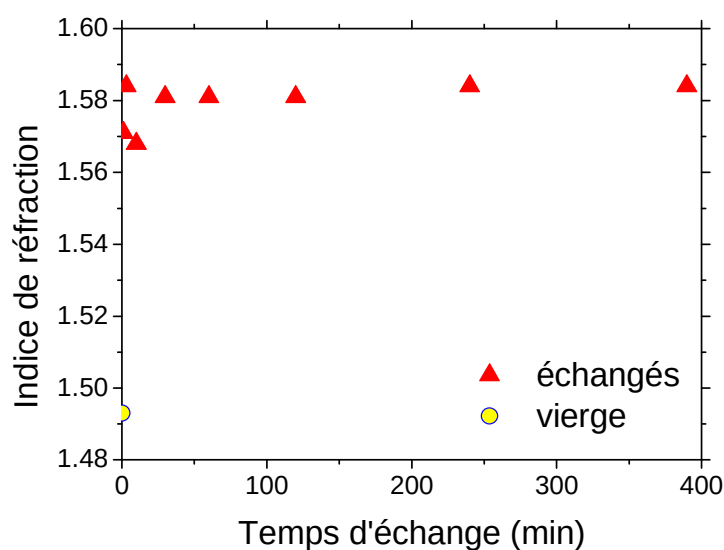


Fig.17 : Evolution de l'indice de réfraction de lames échangées à $T=320^\circ\text{C}$ dans $10\%AgNO_3-NaNO_3$ pour des temps d'échange variés.

Il y a une augmentation nette entre le verre vierge et le premier temps d'échange de l'ordre de $\Delta n=0,08$. On constate des variations de l'ordre de 0,1 jusqu'à 10 minutes d'échange puis la valeur d'indice se stabilise autour de $n=1,58$. Ces variations peu significatives sont attribuées à l'ajustement de la courbe et au fait que le faisceau infrarouge ne sonde que l'extrême surface lors de la mesure (de l'ordre de quelques micromètres).

L'indice de réfraction du verre échangé peut être modifié sous l'action de deux facteurs. Le premier est relatif à la polarisabilité électronique des cations qui s'échangent. En effet, la constante diélectrique relative et la polarisabilité électronique des atomes constituant le matériau sont liés par la relation de Clausius-Mossoti [69]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4}{3} \pi \sum_i C_i \alpha_i \quad (9)$$

Où C_i est le nombre d'ions i par unité de volume dans le verre et α_i la polarisabilité électronique de ces ions. En particulier si un ion de plus grande polarisabilité remplace un ion de plus petite polarisabilité on observe une augmentation de l'indice de réfraction du verre. Le second facteur est relatif aux rayons ioniques des cations qui s'échangent. Selon que l'ion ait respectivement un rayon ionique plus important ou plus faible, la structure sera soit plus dense soit moins dense. Cependant, le tableau ci-dessous montre que les valeurs de la polarisabilité ne dépendent pas uniquement du rayon :

Ion	Li ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Tl ⁺	Cs ⁺
Polarisabilité (Å³)	0.03	0.41	2.4	1.33	1.98	5.2	3.34
Rayon Ionique (Å)	0.65	0.95	1.26	1.33	1.49	1.49	1.65

Tableau 1 : Polarisabilité classée selon le rayon ionique des cations [69].

Ceci conduit à une augmentation ou une diminution de l'indice de réfraction. Christel Annequin introduit dans sa thèse la relation de Clausius-Mossoti et écrit :

$$n = \left(\frac{1 + \frac{8}{3} \pi \sum_i C_i \alpha_i}{1 - \frac{4}{3} \pi \sum_i C_i \alpha_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Elle explique que Fantone s'inspirant des travaux de Huggins a développé un modèle quantitatif permettant d'estimer la variation d'indice Δn induite par un échange donné. Dans l'étude qui suit nous pourrons comparer les valeurs de n et déterminer les Δn des verres entre eux par la méthode infrarouge.

3.1.3 Variation de la composition des verres : application aux guides d'onde

Dans le cadre de cette étude de l'échange ionique à l'argent dans les verres silicatés, une application a consisté à faire varier les compositions de verre en teneur, en nombre d'oxydes et nature d'oxydes, de cette manière nous montrerons que ces trois paramètres influent considérablement à une température fixe d'échange sur le coefficient de diffusion des ions argent dans la matrice et également sur la coloration du verre. Le tableau 1 reporte l'ensemble des compositions étudiées dans ce chapitre. Le rôle structural des composés est décrit dans les paragraphes 1.3.8. et 1.3.11.1. Les verres sont classés de gauche à droite du plus grand pourcentage d'oxydes formateurs de réseau au plus faible sauf pour les verres L1 et L2 qui sont placés en fin de tableau car le mécanisme d'échange ionique fait intervenir le lithium. Les composés modificateurs et intermédiaires sont également listés, on peut donc déduire une teneur résiduelle d'impuretés dont le rôle sera abordé un peu plus loin. Les verres borosilicatés B1 et B2 sont très semblables, le premier possédant plus de sodium, celui-ci devrait favoriser la conduction ionique. Les compositions des verres silicatés S2, Planilux et lame de microscope sont très semblables et très représentatives des produits de grande distribution comme le vitrage, le verre S1 est amagnésien. Pour les verres réalisés par procédé « Float » (voir annexe 1J), la face en contact avec le bain peut contenir une teneur en étain, ce qui est le cas du Planilux. Le verre A1 est le verre contenant le plus d'intermédiaires : il est riche en alumine. Les taux d'impuretés sont estimés par fluorescence X et n'excèdent pas 0.75% et le taux maximum est attribué au verre L2. Les nombres de composés sont également reportés car la mixité des éléments entre eux peut influencer sur la diffusion des ions. Dans cette campagne expérimentale nous avons fait varier également la composition de deux bains : AgNO_3 pur porté à $T=300^\circ\text{C}$ et 10% AgNO_3 dans NaNO_3 porté à $T=315^\circ\text{C}$. De cette manière nous pourrions vérifier l'influence de la composition du bain sur le coefficient de diffusion D de l'argent.

3.1.3.1 Mesure des différents profils au MEB

La mesure des profils de concentration en argent après échange ionique permet de comparer le coefficient de diffusion en argent des verres échangés entre eux :

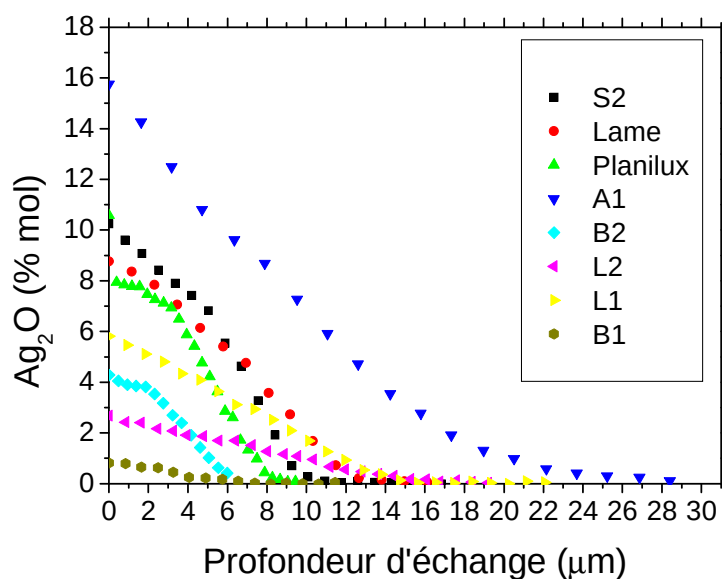


Fig.18 : Profils déterminés au MEB de divers verres échangés dans un mélange composé de 10% AgNO_3 dans NaNO_3 pendant 1 heure à environ 315°C .

Pour un temps d'échange de une heure, tous les verres mesurés permettent l'échange ionique et conservent tous une quantité non négligeable de modificateurs en surface (sodium ou lithium) si l'on compare avec les taux de modificateurs théoriques. Le verre A1 possède les plus grands taux de modificateurs (19%) et d'alumine (intermédiaire à 23%), la quantité d'argent pénétré est la plus importante (aire sous la courbe), de plus ce verre ne semble pas être saturé en surface, le profil correspond à un type de profil de la figure 25a du paragraphe 1.4.1. obtenu lors d'un contact du verre avec le bain. Les verres de type lame de microscope, Planilux, S2, B2 présentent des profils plus conformes à ceux d'un « gradient d'indice ». Le profil du verre Planilux a été obtenu face sans étain. B2 possède environ deux fois moins de sodium que les trois verres sodocalciques, l'aire sous le profil de concentration est moins importante. L2, L1 et B1 ont des profils intermédiaires. B1 est le verre qui possède le moins de modificateurs (3.4%), le plus de formateurs de réseau et présente un profil de concentration apparent le moins significatif. L1 et L2 contiennent du lithium et diffusent profondément l'argent. L1 possède un peu plus de formateur (8% dont 5% de bore) et de lithium (3.5%) que L2. Quelques verres ont été immergés dans une solution de nitrate d'argent pur pendant un temps très long de 14 heures :

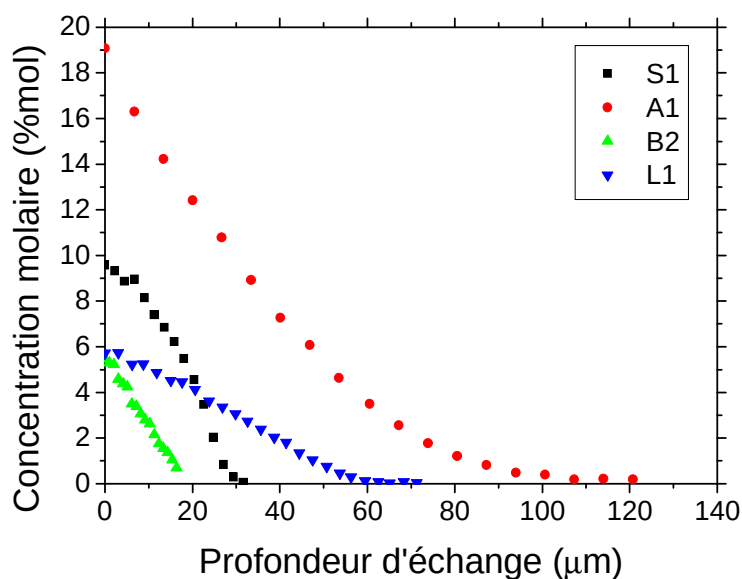


Fig.19 : Profils de Ag₂O déterminés au MEB pour divers verres échangés dans une solution de AgNO₃ pur pendant 14 heures à environ 300°C.

Dans ce type de bain, après 14h d'échange, le verre A1 a échangé tout le sodium en surface et diffuse l'argent très profondément sur 120μm tout en conservant une forme correspondant à la figure 25b du paragraphe 1.4.1. Le verre B2 a un profil également de ce type et il reste seulement environ 1% de sodium en surface. Le profil de L1 est cette fois-ci plus en gradient d'indice. On s'aperçoit que les profils sont très variés pour des temps d'échange relativement longs et fixes de 1h ou de 14h. Cette mesure des profils de concentration en argent après échange ionique permet de déterminer les coefficients de diffusion de l'argent lorsqu'ils sont « stabilisés », deux exemples sont représentés ci-dessous en fonction du type de profil :

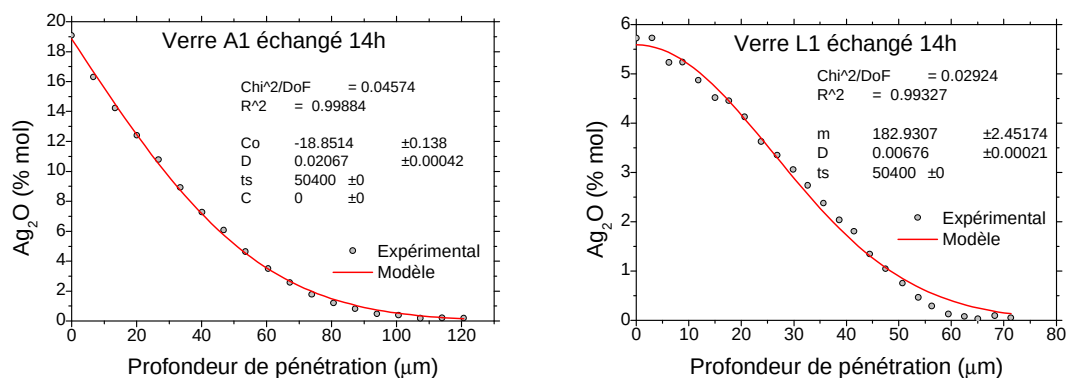


Fig.20 : Paramètres d'ajustement pour deux profils différents, t_s (s) représente le temps d'échange. D est le coefficient de diffusion ($\mu\text{m}^2/\text{s}$). m , C et C_0 sont les paramètres de concentration déterminés par le fit, X^2 et R^2 définissent la fiabilité du modèle choisi.

Afin de sélectionner le bon type de profil pour l'ajustement, les valeurs de R^2 et X^2 sont un indicateur de la fiabilité, notamment si $R^2 \ll 1$, il vaut mieux opter pour l'autre forme de profil. Nous notons qu'un seul verre présente clairement un profil de type identique à celui représenté sur la figure 25b du paragraphe 1.4.1.: le verre A1 un aluminosilicate, ce qui signifie que même au bout de 14h d'échange, ce verre n'est pas saturé d'argent en surface dans ces conditions de bain : cette propriété est très intéressante pour introduire rapidement l'argent dans le volume avec un profil très contrôlé et probablement un ralentissement limité de la mobilité des ions. La valeur du coefficient de diffusion obtenue pour ce verre A1 est : $D=2,067 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ or cette valeur est identique à celle obtenue lors de la modélisation de l'échange purement thermique (figure 2), ce qui signifie que l'équilibre électrochimique de l'échange est contrôlé exclusivement par les ions sodium et argent. L'équation (38) du paragraphe 1.4.1. prévue par la théorie est adaptée à ce verre et dans ces conditions d'échange. Le tableau 2 ci-dessous renseigne des différents coefficients de diffusion obtenus du plus faible au plus important. Notons que le choix du type de bain n'influe que peu sur la valeur du coefficient de diffusion même si le fait d'abaisser à seulement 10% le taux de nitrate d'argent abaisse les coefficients de environ 10% pour le verre B2, 17% pour L1 et 7% pour A1. Cet aspect est intéressant pour le coût de la solution, de plus il faut relativiser ces écarts de D car la variation est considérable entre les verres B1 et A1 puisque ce dernier diffuse 16 fois plus :

Verre mesuré	Temps d'échange (h)	D ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	Taux de sodium ou lithium (%)	Taux de formateur (%)	Classification (ordre croissant)
Borosilicate B1	1	0.00124	3.4	94.65	1
Borosilicate B2	1	0.00138	6.64	91.57	2
Borosilicate B2	14	0.00153	6.64	91.57	3
Planilux	1	0.00212	12.69	71.18	4
Sodocalcique S1	14	0.0022	13.86	73.3	5
Sodocalcique S2	1	0.00329	13.36	71.1	6
Lame micro.	1	0.00466	14.3	72.2	7
L1	1	0.00554	9.88 (lithium)	78.83	8
L1	14	0.006676	9.88 (lithium)	78.3	9
L2	1	0.01383	6.28 (lithium)	71.95	10
A1	1	0.01931	19.34	57.22	11
A1	14	0.02067	19.34	57.22	12

Tableau 2 : Valeurs des coefficients de diffusion D_{Ag} déterminés pour diverses compositions de verres échangés.

L'échange s'effectue soit avec le sodium soit avec le lithium. Nous remarquons que le coefficient de diffusion augmente pour des verres contenant de plus en plus de sodium et de moins en moins de formateurs de réseau. Pour les verres L1 et L2 contenant du lithium, on s'aperçoit que même avec une teneur plus faible en ions s'échangeant que les verres sodocalciques, ces verres diffusent plus que ceux contenant du sodium. L'électronégativité de l'ion lithium (0.98) est pourtant proche de celle de l'ion sodium (0.93) mais les rayons ioniques sont différents puisque 76pm pour le lithium contre 102pm pour le sodium. Même si on constate que ces verres au lithium permettent une diffusion de l'argent plus profonde comparativement à ceux possédant du sodium, les différences de rayon ionique ne justifient pas pour autant l'occupation des ions argent des sites vacants, de plus ces verres présentent des compositions riches faisant intervenir du zirconium et du zinc qui rendent son interprétation compliquée. Il est alors difficile de statuer sur le rôle des composés intermédiaires (voir chapitre 1.3.8.3.). Si l'on néglige pour ces analyses l'influence des taux d'impuretés, on peut estimer que le taux de formateur peut être déduit de la somme des modificateurs et des intermédiaires, dans ce cas on comprend assez bien que le verre A1 diffuse cinq fois plus que la lame de microscope, en plus ce dernier possède moins de sodium (5%). Rien ne suggère que le taux d'alumine élevé pour le verre A1 soit un des responsables de cette forte augmentation du coefficient de diffusion. Maintenant, si on considère l'alumine du verre A1 comme formateur de réseau, le taux qui lui est associé passe alors à environ 77%. Dans ce cas, ce taux est comparable à celui de la lame de microscope qui possède plus de

modificateurs de réseau (environ 7%). L'alumine entre alors dans la composition comme élément structural nécessaire mais qui ne contraint pas la diffusion des ions s'échangeant en se positionnant comme compensateur de charge. Il est même probable qu'il favorise sa diffusion.

3.1.3.2 Spectrophotométrie UV/Visible

La méthode optique décrite dans le paragraphe 2.2.3.1. nous permet d'identifier la présence éventuelle de nanoparticules d'argent métallique. Nous avons vu que dans ces conditions, la théorie prévoyait une absorption très marquée significative de la résonance plasmon de surface localisée autour de 400nm (voir figure 39 au chapitre 1.6.2.). Les spectres UV/visible de chacun des verres échangés sont représentés sur la figure suivante :

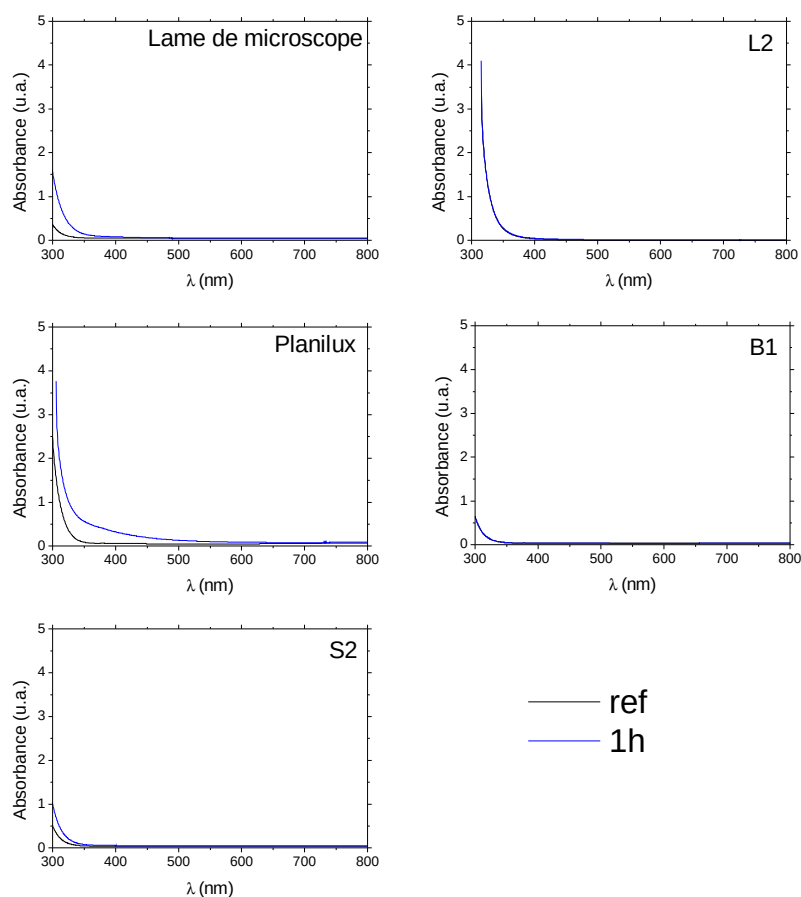


Fig.21 : Spectres d'absorption UV/Visible de verres variés échangés à l'argent dans 10% AgNO_3 -90% NaNO_3 pendant 1 heure à 315°C – Comparaison avec le verre référence (non échangé).

Nous constatons, après échange réalisé pendant une heure dans le mélange de nitrates que les spectres des verres au lithium (L2) et borosilicaté (B1) ne présentent pas de modifications particulières après échange, ils ont des compositions très différentes mais tous deux ne possèdent qu'un faible taux d'alcalin s'échangeant. Le verre L2 est naturellement coloré en jaune clair et le verre B1 ne présente pas de coloration apparente. Les trois autres verres silicatés ont des compositions similaires cependant le verre Planilux, un verre « float » peut contenir de l'étain sur une face, il présente une bande absorbante couvrant de 350 à 450nm qui peut être attribuée à la présence de nanoparticules d'argent métallique. Le verre S2 absorbe de 300 à 350nm, la lame de microscope absorbe un peu plus dans cette région après échange. L'argent est présent pour ces deux derniers verres et cette absorption peut être attribuée aux transitions interbandes seules du métal, en d'autres termes pour ces deux derniers verres, on suppose que les particules métalliques présentes n'ont pas la taille requise pour permettre l'apparition d'une RPS à 400nm. Après échange d'une durée maximale de 14 heures dans le nitrate d'argent pur pour des temps différents, nous observons en spectrophotométrie UV/Visible :

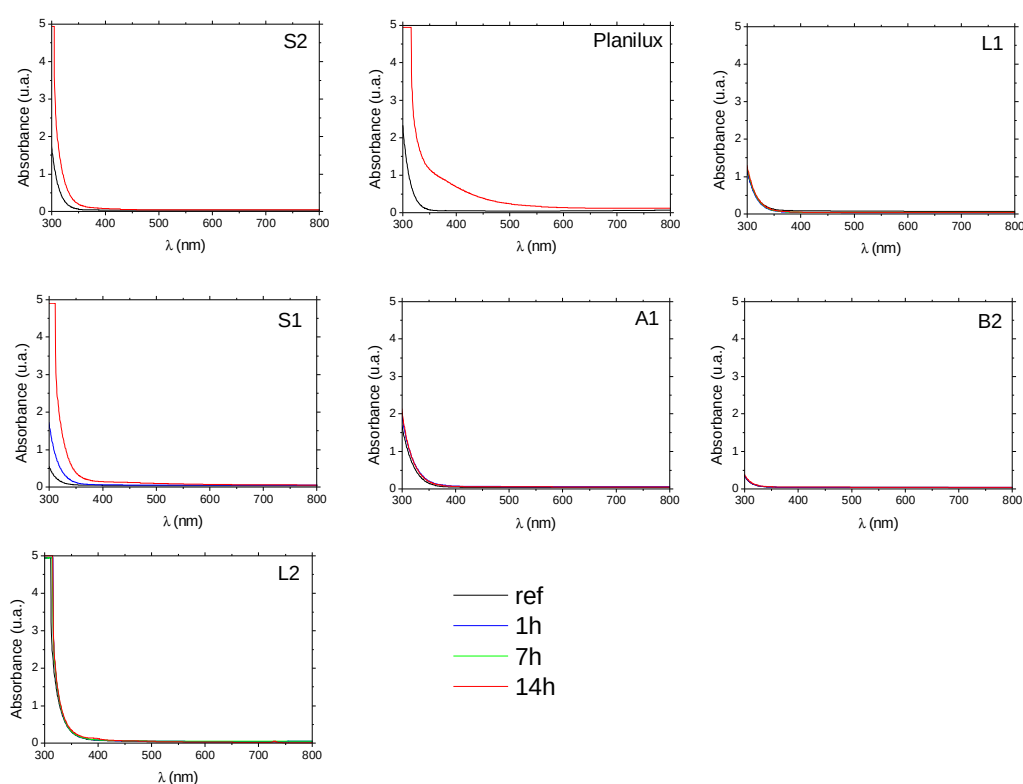


Fig.22 : Spectres d'absorption UV/Visible de verres variés échangés à l'argent dans AgNO_3 pur pendant 1, 7 et 14 heures à 300°C – Comparaison avec le verre référence (non échangé).

Le verre Planilux présente une bande d'absorption étendue de 300 à 450nm qui pourrait être due à la présence d'argent métallique. Les verres au lithium L1 et borosilicaté B2 ne présentent pas de modification spectrale après échange. Les borosilicates B2 comme B1 sont des verres qui possèdent les plus grands taux de formateur pour un minimum de composés (au nombre de quatre). A1 un aluminosilicate et L2 qui contient du lithium sont très légèrement affectés après 14 heures d'échange. L1 contient plus de lithium que L2 mais de tous les verres, L2 est celui qui possède le plus grand taux d'impuretés (0.75% contre 0.43% pour L1) et le plus grand nombre de composés (au nombre de huit). L'aluminosilicate A1 est le deuxième verre après S2 à posséder un minimum d'impuretés avec 0.20% mais c'est aussi celui qui contient le plus d'argent dans sa matrice. Le verre S1 absorbe faiblement et un peu plus que S2 au delà de 350nm et ces deux verres jaunissent au même titre que le verre Planilux. Quelques questions ouvertes restent sans réponses pour le verre S2. Si ce verre possède le moins d'impuretés et qu'il contient un taux d'argent dans la moyenne, que justifierait cette coloration ? Les éléments modificateurs calcium ou magnésium présents dans ce type de verre silicaté peuvent-il influencer ? La nature des impuretés joue un rôle sur les aspects coloration et décoloration, qu'en est-il pour ce type de verre ?

3.1.3.3 Spectroscopie IR-TF

Certains verres étudiés précédemment conservent des caractéristiques de transparence intéressantes lorsque l'on introduit l'argent par échange d'ions, mais qu'en est-il de la structure ? La spectroscopie infrarouge étudiée dans le paragraphe 2.2.4. nous permet d'extraire non seulement les changements structuraux mais surtout pour le besoin de cette étude, une information essentielle : la valeur de ϵ_{∞} essentielle à la réalisation de guides d'onde qui permet d'évaluer l'indice de réfraction entre 1250cm^{-1} ($8\mu\text{m}$) et 2250cm^{-1} ($4.4\mu\text{m}$). Lors de la précédente campagne nous avons montré qu'il était possible par cette technique de mesure d'identifier précisément les espèces responsables des changements structuraux, ici nous ne montrerons que les tendances directement sur les spectres de réflectance (voir paragraphe 3.1.2.3.) : Les deux figures ci-après présentent les effets de l'échange ionique dans le lointain et le moyen infrarouge :

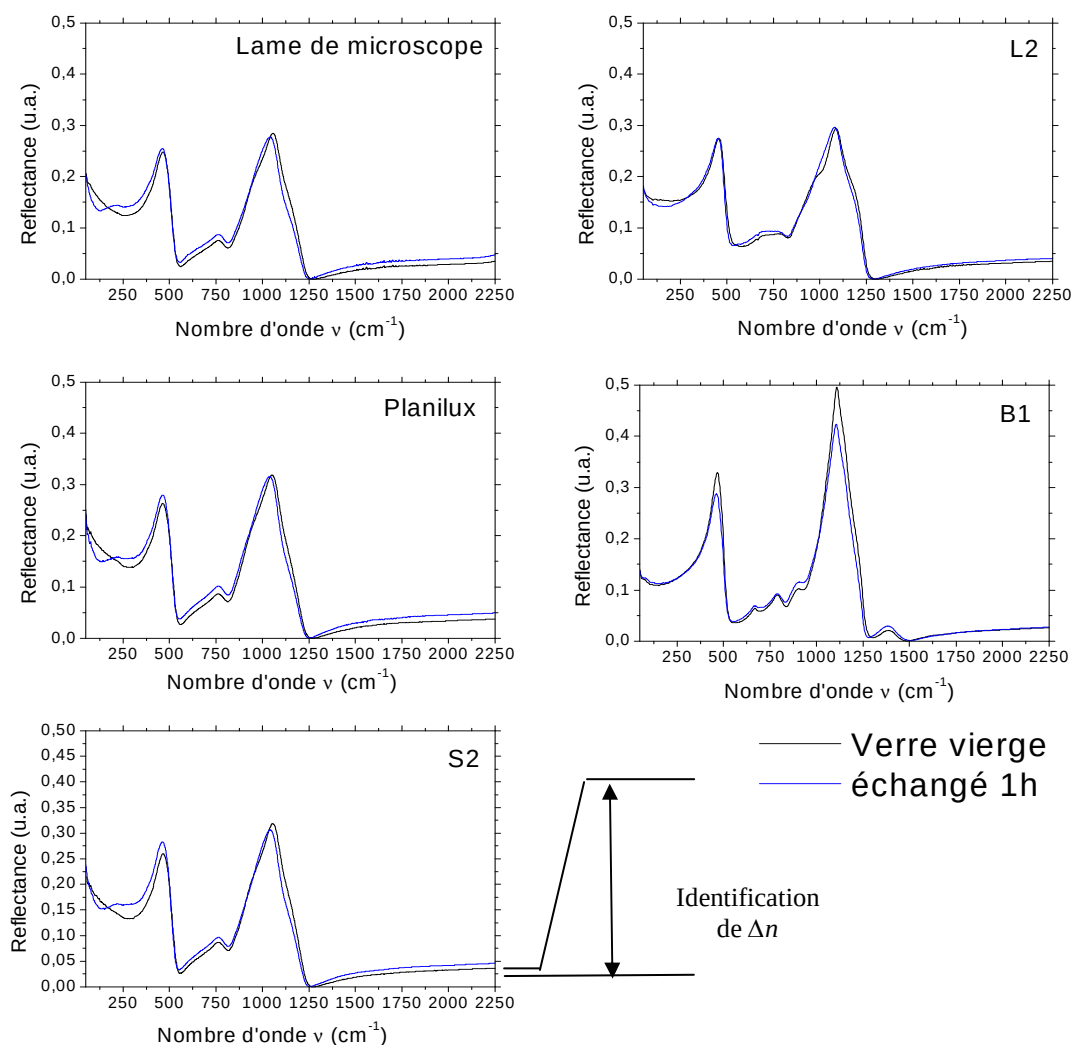


Fig.23 : Spectres de réflectance de verres variés échangés à l'argent dans 10% AgNO_3 -90% NaNO_3 pendant 1 heure à 315°C – Comparaison avec le verre vierge (non échangé).

La figure montre que les modifications spectrales sont assez similaires pour les verres Planilux (face sans étain), S2 et la lame de microscope, l'indice augmente sous l'effet de l'échange. Le comportement pour ce type de verre a été détaillé dans le paragraphe 3.1.2.3. La structure boro-silicatée de B1 est très affectée mais son indice ne varie pas, et il n'y a pas d'affectation significative dans la région des modificateurs de réseau. Les groupements borates peuvent opter pour une structure tétraédrique entre 1000 et 1200 cm^{-1} ou triangulaire entre 1250 et 1500 cm^{-1} (annexe 2N), l'argent pénètre et se loge directement à proximité du bore et lui permet donc une organisation structurale différente, on peut supposer que l'argent est oxydé par un oxygène cédé par un groupe borate ce qui expliquerait une baisse

significative de l'aire du massif principal situé entre 1050cm^{-1} et 1250cm^{-1} et attribué aux espèces tétraédriques et une augmentation des espèces dépolymérisées vers 900cm^{-1} et également de la forme triangulaire du bore à 1375cm^{-1} pour une même valeur de ε_{∞} . Dans ce verre l'argent est essentiellement sous forme ionique ou oxydé. Le verre L2 est affecté dans la région des modificateurs, des intermédiaires et des formateurs de réseau. Son indice est légèrement augmenté après échange ionique. Sa structure est plus complexe à étudier et ce type d'échange met en jeu deux alcalins : le sodium et le lithium. La richesse en intermédiaire (10,9% mol) et le nombre le plus élevé de composés constituant ce verre rend également compliqué son analyse. De ce fait, des erreurs d'identification des contributions gaussiennes composant la partie imaginaire rendent l'analyse structurale très délicate et augmentent l'incertitude du point de vue qualitatif : le nombre de composés augmente les possibilités d'interaction et donc d'influence dans le spectre, nous ne prendrons donc en compte pour ce verre que l'information de ε_{∞} . La figure montre les spectres obtenus après échange dans une solution de nitrate d'argent pur :

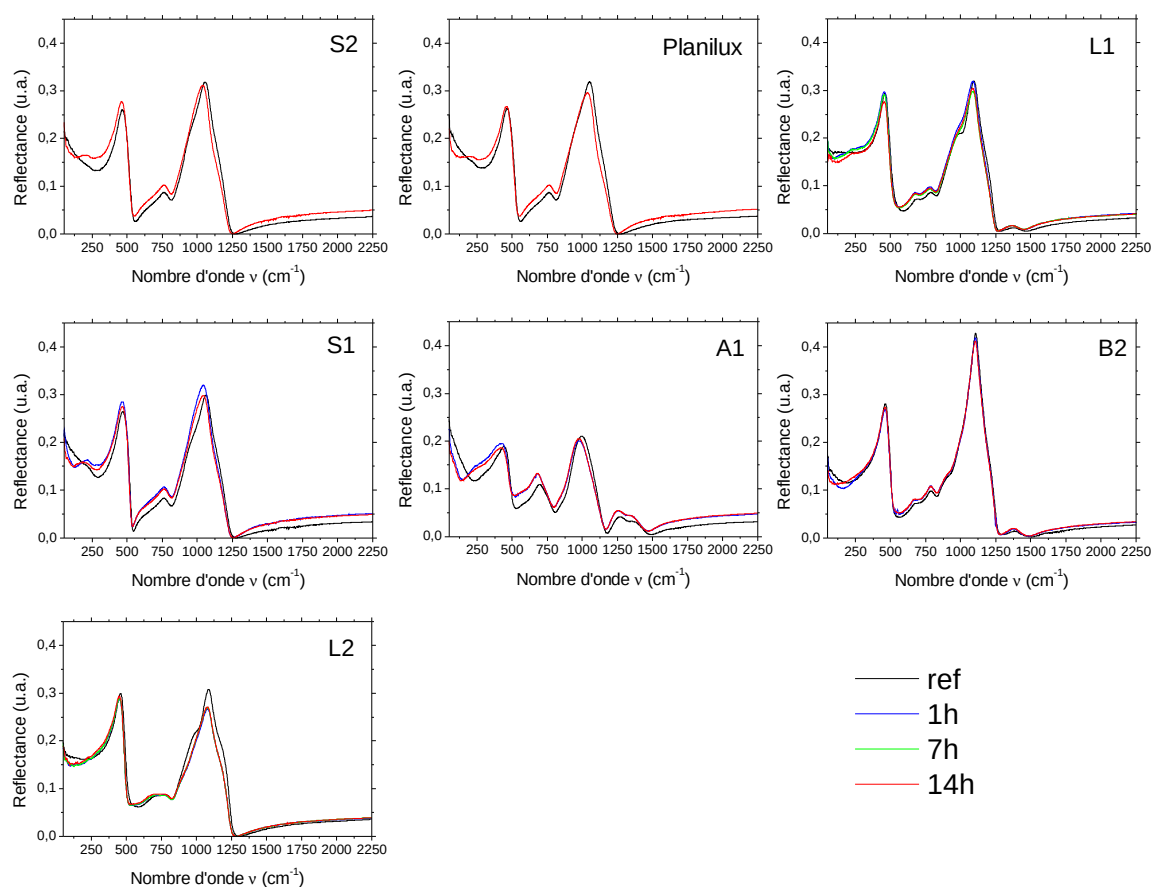


Fig.24 : Spectres de réflectance de verres variés échangés dans AgNO_3 pur à 300°C pendant 1, 7 et 14 heures – Comparaison avec le verre de référence (non échangé).

Après 14 heures d'échange ionique, tous les indices de réfraction augmentent. L'indice le plus faible apparaît pour le verre L2. Le comportement de S1 est un peu différent de celui de S2 ou du verre Planilux. Contrairement à ces deux verres, S1 n'a pas de magnésium, on détermine ainsi sa contribution située autour de 400cm^{-1} (annexe 2N) ce qui le place en intermédiaire, cependant certains auteurs le situent comme modificateur (annexe 1E), il contribue donc indirectement à la diffusion des ions. Les 3 verres L1, A1 et B2 possèdent tous du bore de 1200 à 1300cm^{-1} . Le verre A1 présente la plus grande variation d'indice, ceci est dû à plusieurs effets : il possède la plus faible concentration en éléments formateurs, et il a également un taux important d'éléments modificateurs et la plus grande quantité d'intermédiaires. Ce verre offre donc des possibilités multiples d'organisation de la structure et met au profit de l'argent ses propriétés fortes de l'alumine en compensation de charges. Le verre B2 présente peu d'affectations du réseau qui est très riche en formateurs, sa structure est similaire à celle de B1 mais il possède un peu plus de sodium au détriment de la silice, c'est

principalement la région des modificateurs et des intermédiaires qui est modifiée, l'échange ionique se fait avec le sodium et le bore paraît moins affecté que dans le cas du verre B1. Le verre L1 est une vitrocéramique, il possède cependant un peu plus de lithium que L2. L'ensemble des variations d'indice est classé dans le tableau de synthèse en annexe 3B selon le type de verre. Afin d'avoir une vue claire, nous présentons les résultats par type d'expérience dans trois tableaux rappelant le classement de chaque verre. La variation d'indice est comparée au taux d'alcalin s'échangeant :

Verre mesuré	Δn	Alcalin %mol	Classification (ordre croissant)
Borosilicate B1	0	3.4	1
L2 (lithium)	0.038	6.28	4
Sodocalcique S2	0.076	13.36	9
Planilux	0.082	12.69	10
Lame micro.	0.088	14.3	11

Tableau 3 : Valeurs des variations d'indice de refraction pour la gamme de 4.4 à 8 μ m évalués pour des verres après échange ionique de 1h dans 10% AgNO₃-NaNO₃ à T=315°C.

Verre mesuré	Δn	Alcalin %mol	Classification (ordre croissant)
L2 (lithium)	0.022	6.28	2
Borosilicate B2	0.046	6.64	5
L1 (lithium)	0.060	9.88	8
Sodiocalcic S1	0.115	13.86	15
Aluminosilicate A1	0.120	19.34	16

Tableau 4 : Valeurs des variations d'indice de refraction pour la gamme de 4.4 à 8 μ m évalués pour différents verres silicatés après échange ionique de 1h dans AgNO₃ à T=300°C.

Verre mesuré	Δn	Alcalin %mol	Classification (ordre croissant)
L2 (lithium)	0.029	6.28	3
L1 (lithium)	0.051	9.88	6
Borosilicate B2	0.052	6.64	7
Sodiocalcic S2	0.100	13.36	12
Planilux	0.106	12.69	13
Aluminosilicate A1	0.111	19.34	14
Sodiocalcic S1	0.120	13.86	16

Tableau 5 : Valeurs des variations d'indice de refraction pour la gamme de 4.4 à 8 μ m évalués pour différents verres silicatés après échange ionique de 14h dans AgNO₃ à T=300°C.

L'erreur d'ajustement est de ± 0.005 pour ε_{∞} et par conséquent de ± 0.0035 pour Δn . Cette erreur n'influe pas l'ordre des verres sauf pour B2 et L1 (tableau 5) qui ont des valeurs très proches et si on admet que le verre Planilux a une variation d'indice assimilable à celles de la lame de microscope et du verre S2 du fait des faibles différences de composition. Après comparaison des variations d'indice en fonction du taux d'alcalin permettant l'échange pour chacune des trois expériences réalisées, nous constatons que globalement la valeur de Δn augmente avec ce taux d'alcalin. Si l'on observe le tableau 5, il y a deux exceptions pour les verres A1 et L1 ou L2, la comparaison est donc moins significative pour un temps très long d'échange. Ces verres A1, L1 et L2 possèdent tous les trois un taux significatif d'alumine et les écarts observés de ces verres dans leur classement peuvent être dus aux changements de configuration de cet élément intermédiaire. Une autre explication pourrait être la présence de motifs à base d'oxyde d'argent indépendants du réseau silicaté qui abaisserait significativement l'indice de réfraction du verre. Il faut cependant rester vigilant quant à l'interprétation car la méthode infrarouge sonde l'extrême surface du verre à quelques micromètres de profondeur.

Pour résumer cette étude sur les guides d'ondes, d'après les différentes mesures réalisées pour diverses compositions de verre, nous pouvons conclure que les verres L1, L2, B1, B2 et A1 sont de bons candidats pour conserver les propriétés optiques après l'effet de l'échange, ces verres ne favorisent pas la formation de nanoparticules d'argent, cependant B1 et B2 n'ont pas un coefficient de diffusion élevé, ils ne favorisent pas la pénétration de l'argent. D'après les analyses infrarouge, il ressort donc que c'est la composition du verre A1 qui possède les meilleures propriétés pour la réalisation d'un guide d'onde dans la région de 4.4 à 8 μm avec la plus grande valeur de Δn , cependant la diffusion des ions doit être contrôlée pour obtenir les types de profils classiques.

3.1.4 Effet du champ électrique : application aux guides d'onde

Il est donc possible de réaliser des guides d'onde plans grâce à la technique d'échange ionique et sous réserve qu'il n'y a pas de particules de taille trop importante ou d'impuretés favorisant les pertes linéiques par absorption. Si cet échange est purement thermique on peut obtenir des profils en gradient d'indice pour des temps d'échange globalement supérieurs à 30 minutes pour un verre de type Planilux. Si maintenant l'on applique un champ électrique le profil sera plutôt du type saut d'indice comme le prévoit la relation (43) du paragraphe 1.4.2. :

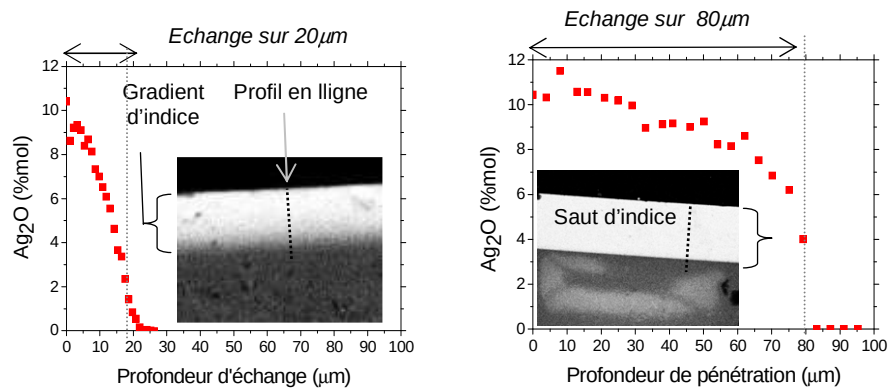


Fig.25 : Profils de concentration en oxyde d'argent pour un verre de type Planilux. A gauche : gradient d'indice, à droite, profil à saut d'indice obtenu avec le champ électrique pour des conditions d'échange identiques : $t=6h30$ à $T=300^{\circ}C$ dans $AgNO_3$ pur (Images MEB obtenues par contraste chimique).

On peut contrôler par cette technique la profondeur d'échange, le risque est que si le champ électrique est trop important la structure peut être altérée, la valeur doit donc être ajustée au type de verre. Podlipensky et al expliquent qu'il est possible de dissoudre les particules présentes sous l'effet d'un champ électrique intense [122]. Différentes méthodes existent pour la réalisation de guides d'onde et elles font intervenir principalement la méthode d'échange ionique [123,124].

3.1.5 Conclusion

Dans cette partie expérimentale d'échange ionique à l'argent, nous utilisons deux méthodes déterministes de modélisation. La première permet à partir des profils de concentration théoriques solutions de l'équation (39) du paragraphe 1.4.1. ou de l'équation (4) d'évaluer l'évolution du coefficient de diffusion de l'argent dans un verre réalisé expérimentalement en fonction du temps d'échange. La deuxième méthode consiste à traiter l'équation différentielle et permet de prédire la théorie de l'échange dans le cas idéal, où ce sont les ions Na^+ et Ag^+ seuls qui régissent l'échange par leurs propriétés de mobilité, le verre aluminosilicate A1 répond à ce critère même pour un temps long de 14h. L'expérience de variation du temps d'échange ionique est effectuée pour la lame de microscope. Nous montrons par le MEB l'évolution du coefficient de diffusion pour ce type de verre silicaté. Son coefficient diminue dès lors que le verre est saturé en argent, on peut obtenir ainsi des profils en gradient d'indice. La somme stoechiométrique des ions s'échangeant est globalement stable et il reste du sodium en surface. La spectrophotométrie UV/Visible ne montre pas de résonance plasmon de surface à $\lambda=410nm$ après échange ionique, la photoluminescence indique qu'il y a une augmentation de complexes ioniques d'argent Ag_3^+ ,

Ag_2^{2+} et Ag_2^+ avec le temps d'échange. La méthode infrarouge informe que des liaisons Ag-O sont créées et que le verre dépolymérise pour des temps courts et repolymérise ensuite, la formation d'oxyde d'argent isolé du réseau est alors suspectée. Par conséquent, les responsables de la coloration jaune croissante sont les complexes ioniques d'argent très nombreux : nous montrerons que les impuretés en éléments de transition favorisent leur formation. Par cette méthode il est possible d'évaluer la valeur de ε_∞ de $4.4\mu\text{m}$ à $8\mu\text{m}$ permettant l'obtention de guides d'onde plans. Nous utilisons cette dernière donnée pour évaluer les variations d'indice Δn de verres de compositions variées immergés dans différents bains de nitrates d'argent. Lors de cette étude des compositions, nous constatons que les coefficients de diffusion des verres augmentent avec le taux d'alcalin s'échangeant, que la présence d'alumine favorise la diffusion, que le lithium permet une diffusion plus profonde des ions argent que le sodium. Après échange, les verres silicatés de type S1, S2 et Planilux jaunissent. Cette cause de coloration est probablement due à la présence de nanoparticules d'argent métallique de taille insuffisante pour permettre la RPS. Les valeurs de Δn peuvent être évaluées pour des temps longs d'échange (14h) et dépendent du taux d'alcalin s'échangeant. Nous vérifions l'influence du champ électrique sur l'échange ionique, ce dernier permet la réalisation de guides d'onde à saut d'indice.

3.2 Influence du recuit sur la précipitation

Une fois l'échange ionique effectué, il est possible de provoquer l'agrégation en nanoparticules en vue de révéler une couleur significative du verre. Dans sa thèse, Francis Catan a montré que la précipitation en particules d'argent augmentait avec la température de recuit aussi nous montrerons l'effet à une température fixe du facteur de remplissage lorsque l'on fait varier le temps d'échange, et nous vérifierons également l'incidence pour des variations de température de recuit proches de la transition vitreuse. Nous aborderons également l'effet des impuretés présentes en s'appuyant sur l'étude de l'étain présent sur une face du verre Planilux. Toutes les études en recuit thermique qui font appel au dispositif expérimental décrit au paragraphe 2.1.3., ont été effectuées sur des verres de compositions quasi-identiques : les lames de microscope et le verre Planilux.

3.2.1 Variation du temps d'échange, même température de recuit

La microscopie électronique à balayage nous informe des profils de concentration. Sous l'effet du recuit, on constate que pour une température de 300°C proche de celle de

l'échange et après un temps très long de 24 heures, il y a rediffusion des ions argent vers l'intérieur du verre et une diminution de la concentration en surface :

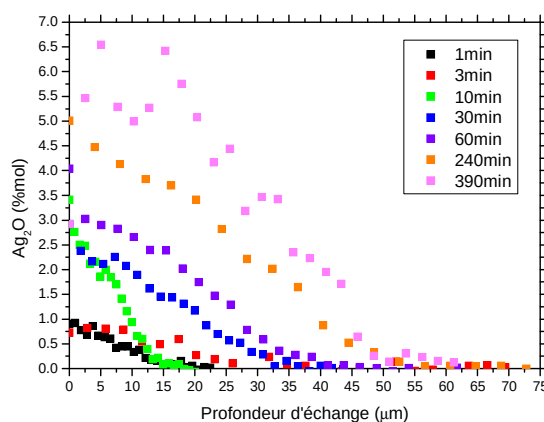


Fig.26 : Profils de concentration de lames de microscope échangées à 320°C dans 10% AgNO₃-NaNO₃ puis recuites 24h à 300°C.

Les lames de microscope échangées et étudiées dans le chapitre 3.1.2. permettent de mettre en évidence les effets thermiques sur la précipitation en particules d'argent. Ces lames ont été recuites à 450°C pendant 2h30, à ce stade des variations nettes de coloration apparaissent selon le temps d'échange :

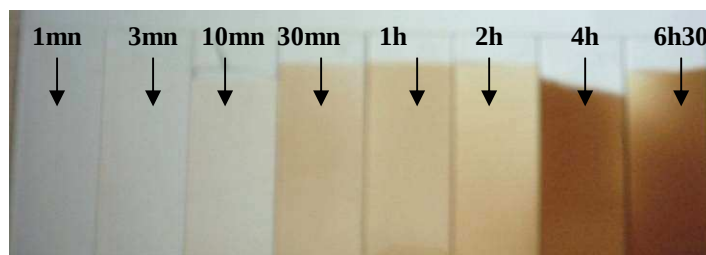


Fig.27 : Evolution de la coloration après échange ionique à l'argent puis recuit 2h30 à 450°C de lames de microscope échangées à T=320°C dans 10% AgNO₃-NaNO₃ pour différents temps d'échange.

Si l'on recuit les verres à une température de 450°C, l'évolution des oxydes ne contribuant pas directement à l'échange est globalement stable, la composition en ces éléments n'est pas affectée :

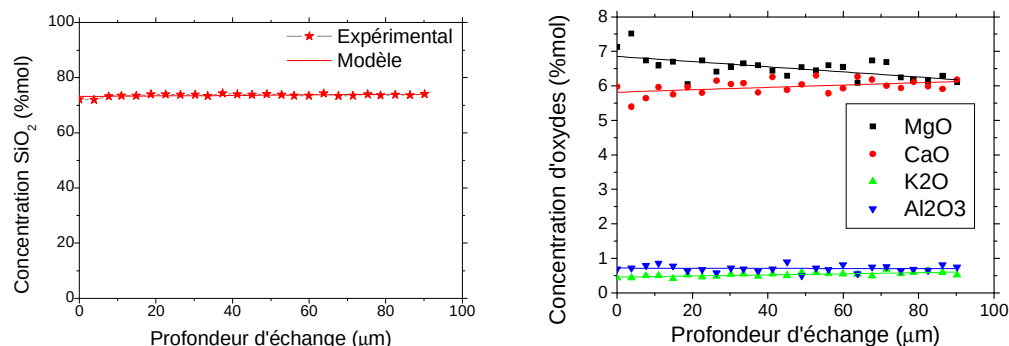


Fig.28 : Profils pour une lame échangée 6h30 à 320°C puis recuite 2h30 à 450°C. A gauche : profil de concentration de SiO_2 formant la structure principale du verre. L'équation finale obtenue est : $y=0,0964x + 73,2$. A droite : évolution des autres oxydes ne contribuant pas directement à la rediffusion des ions.

Pour les ions Ag^+ et Na^+ contribuant à l'échange, des différences nettes apparaissent par rapport aux verres échangés examinés dans le précédent paragraphe 3.1.2.1 :

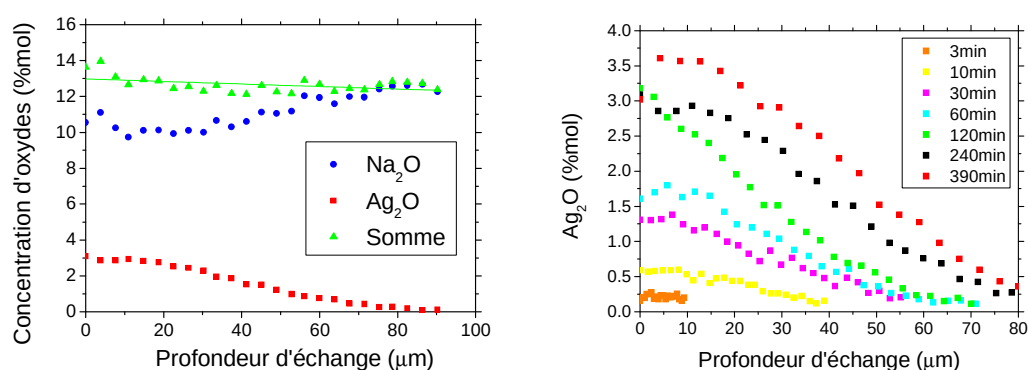


Fig.29 : A gauche la somme des ions rediffusants pour un échange de 6h30, à droite les profils de concentration d'argent pour les temps d'échange différents. Les lames de microscope sont échangées dans 10% AgNO_3 – 90% NaNO_3 à $T=320^\circ\text{C}$ puis recuites 2h30 à 450°C (profils obtenus au MEB).

La somme des ions Ag^+ et Na^+ est relativement stable avec une légère augmentation en surface du verre. Comparativement avec les profils après échange seul, nous remarquons que la concentration diminue en surface pour chaque profil en même temps que la profondeur d'échange. Le verre tend à « s'homogénéiser » en sodium, avec une rediffusion des ions argent vers l'intérieur du verre et des ions sodium vers la surface. Ce mécanisme est assimilable à un échange ionique au sein même du verre mais sans apport nouveau d'argent en surface de la matrice : il y a donc migration des ions argent vers l'intérieur du verre. Un recuit à 450°C pendant 2h30 favorise la diffusion des ions par rapport à un recuit réalisé à 300°C pour un temps pourtant dix fois supérieur, nous vérifions ainsi l'influence dominante

de la température dans l'équation (27) de Doremus posée au chapitre 1.4.1. Si l'on s'intéresse aux propriétés d'absorption optique obtenues par spectrophotométrie UV/Visible, qu'en est-il de la résonance de plasmon de surface de l'argent ?

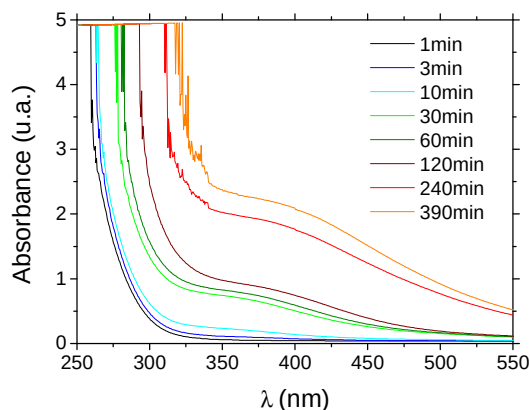


Fig.30 : Spectres UV-Visible d'échantillons échangés dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C pour des temps variés d'échange puis recuits 2h30 à 450°C.

Les spectres de la figure 30 montrent une augmentation progressive de l'absorption autour de 400nm qui est la région correspondant à l'absorption de particules métalliques (RPS) en fonction du temps d'échange [125], on modélise alors chaque spectre de cette manière :

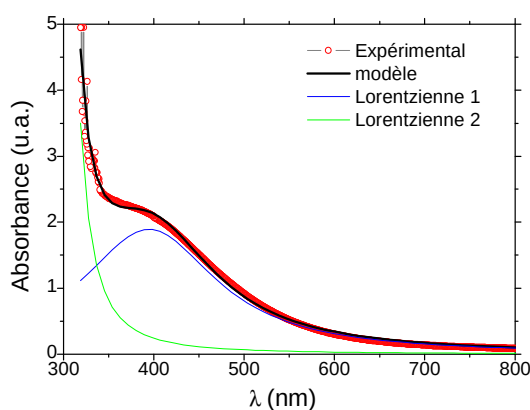


Fig.31 : Exemple de modélisation (fit) d'un spectre d'absorption UV-Visible (échantillon échangé 6h30 dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C puis recuit 2h30 à 450°C).

Une première loi lorentzienne 1 représente la somme de l'absorption du verre et de la contribution interbande du métal. La deuxième loi localisée à $\lambda=400\text{nm}$ est significative d'une

RPS. A partir des données de la deuxième loi lorentzienne, on peut évaluer les évolutions pour la position du pic, la largeur à mi-hauteur, l'aire et l'intensité à la résonance :

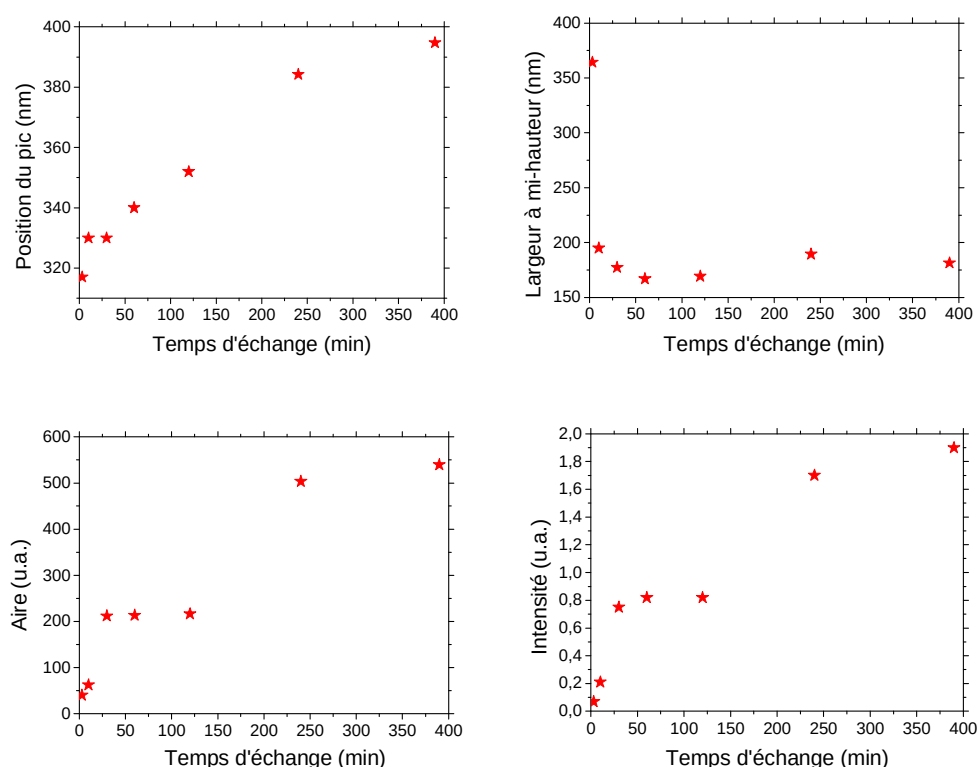


Fig.32 : Evolution des paramètres de la résonance plasmon de surface (échantillons échangés dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C puis recuits 2h30 à 450°C, pour différents temps d'échange).

On remarque une augmentation de l'aire (ou densité optique) significative du taux de remplissage en argent. La position du pic débute très bas vers 320nm et augmente rapidement vers la valeur de 400nm en même temps que l'intensité, la largeur à mi-hauteur que l'on pourrait associer au coefficient de collision Γ diminue rapidement puis se stabilise. Bien entendu ces informations concernent une population de particules centrée autour d'une taille, ces populations seront indentifiées par la microscopie électronique en transmission dans l'expérience faite pour le verre Planilux lors de l'étude de la face sans étain. A ce stade nous ne sommes pas certain de devoir associer toutes ces caractéristiques d'absorption à la formation exclusive de nanoparticules liées à la présence d'une RPS significative cependant nous montrerons dans la modélisation de la section efficace d'absorption que ces propriétés d'évolution concordent assez bien avec les effets théoriques. De la même manière que pour les expériences d'échange ionique, nous nous sommes intéressés aux propriétés de photoluminescence de ces verres recuits (voir chapitre 3.1.2.2) :

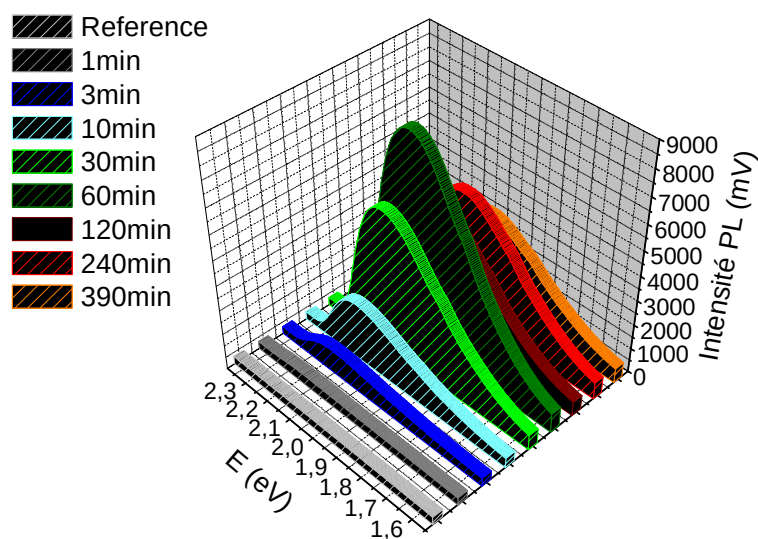


Fig.33 : Spectres de photoluminescence après échange ionique à l'argent puis recuit thermique 2h30 à 450°C de lames de microscope échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour différents temps d'échange. Comparaison avec le verre vierge.

Nous observons des variations de l'intensité PL autour de 2.1eV (590nm). D'après l'ajustement à trois gaussiennes (figure 13), les évolutions concernent des espèces de type $\text{Ag}_2 - \text{Ag}^+$, $\text{Ag}^0 - \text{Ag}^+$ et $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ [120, 121]. L'évolution globale d'intensité PL est représentée sur la figure suivante :

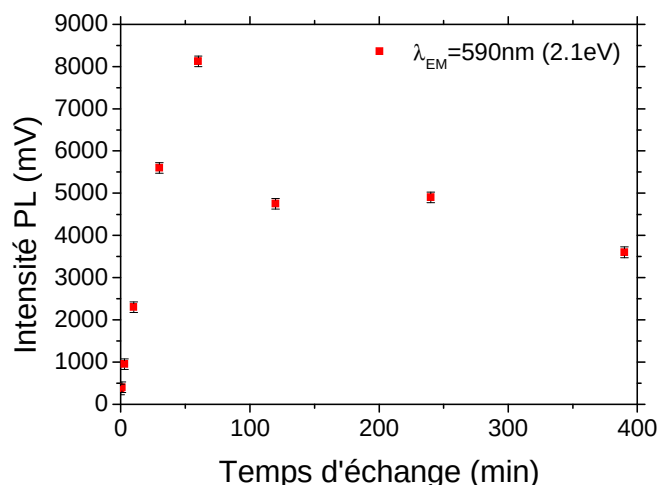


Fig.34 : Evolution de l'intensité de photoluminescence de lames échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour différents temps d'échange après recuit 2h30 à 450°C.

Si l'on compare cette évolution avec celle obtenue après l'échange seul (voir figure 12), on note deux tendances remarquables : en premier lieu, une augmentation globale de l'intensité très importante, d'environ neuf fois supérieure à celle obtenue après échange. L'autre aspect est lié à une augmentation puis une diminution en fonction du temps d'échange après recuit : la quantité d'argent mesurée augmentant en même temps que la durée d'échange (voir profils sur la figure 29). On pourrait s'attendre à une évolution similaire à celle obtenue lors de l'échange, ce qui n'est pas le cas, il y a création de nombreuses espèces formées de quelques atomes d'argent puisque l'intensité PL augmente rapidement jusqu'à 60 minutes d'échange mais elle diminue ensuite. A ce stade cela signifie que la précipitation est beaucoup plus avancée que pour les verres échangés moins longtemps et que l'on a dépassé le stade de la formation des complexes d'argent, il y a transformation de complexes en nanoparticules après 60 minutes d'échange. La spectroscopie infrarouge de ces verres peut nous aider à la compréhension des mécanismes et révéler certaines informations manquantes concernant l'influence de la structure silicatée sur la précipitation :

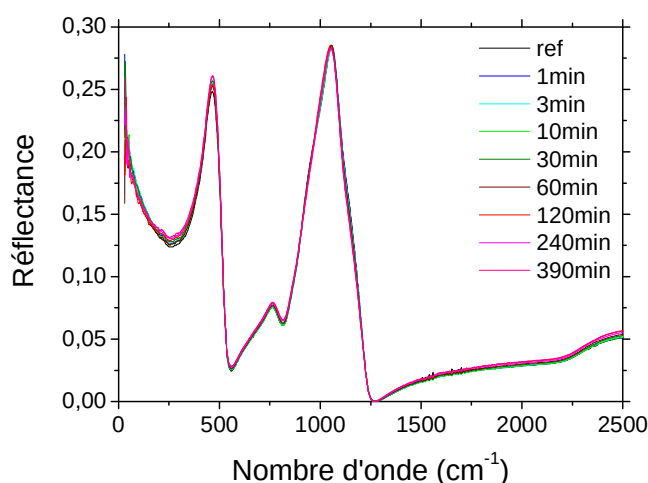


Fig.35 : Spectres infrarouge de lames échangées dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C puis recuites 2h30 à 450°C pour différents temps d'échange.

L'influence de l'argent ionique est nettement moins importante qu'observée dans le cas de l'échange seul. Cette technique n'est pas en mesure d'identifier les liaisons de type Ag-Ag, aussi nous n'observons pas l'influence des particules métalliques d'argent qui est présente à ce stade de préparation des échantillons. Même si la structure tend à être identique à celle du verre vierge, la spectroscopie infrarouge est très sensible et l'on note des légères variations des spectres de Réflectance. Il devient délicat de déterminer les différentes contributions constituant la partie imaginaire de chacun de ces spectres, les erreurs

d'ajustement pourraient devenir trop importantes devant l'ampleur des variations. En première approximation, l'indice de réfraction ne variant que peu, nous pouvons donner quelques tendances à ces variations directement sur les 2 régions principalement affectées :

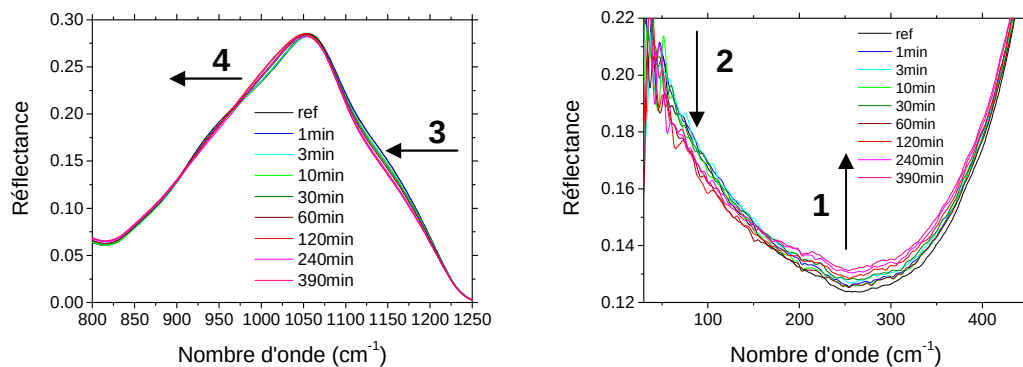


Fig.36 : Spectres infrarouge de lames échangées dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C puis recuites 2h30 à 450°C pour différents temps d'échange. A droite : zone d'affectation des modificateurs de réseau, (1) représente l'augmentation de Ag-O et (2) la diminution de liaisons Na-O. A gauche : massif représentant les variations des modes Qⁿ des tétraèdres SiO₄, (3) représente une diminution des espèces Q⁴ et (4) une augmentation des espèces Q³ ou Q².

L'augmentation du temps d'échange après recuit accroît la présence d'espèces Ag-O au détriment d'espèces Na-O. L'observation de l'évolution de la structure silicatée confirme cette tendance puisque les verres échangés longtemps sont plus dépolymérisés que les verres échangés pendant des temps courts. S'il y a présence de liaisons Ag-O il est très probable que l'ion Ag⁺ soit proche d'un oxygène non pontant avec une liaison de type Ag-O-Si (et non Ag₂O isolé). Ceci n'explique cependant pas l'effet du recuit sur la structure entre un verre échangé et un verre recuit. La figure suivante montre l'influence directe du recuit pour un temps d'échange :

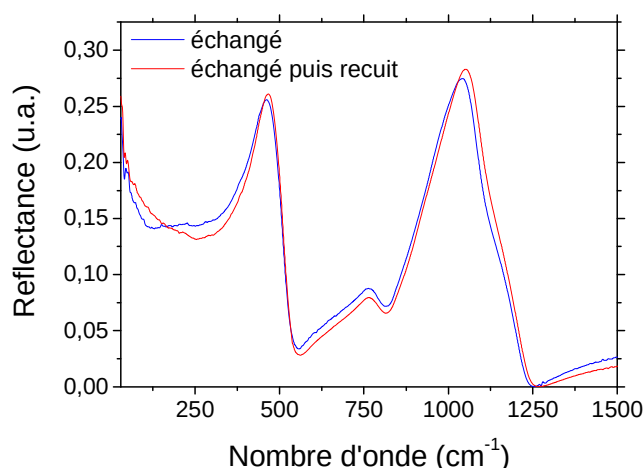


Fig.37 : Comparaison des spectres infrarouge entre une lame échangée 6h30 dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C et échangée 6h30 puis recuite 2h30 à 450°C.

Le verre recuit possède des espèces Ag-Ag indétectables et donc la polarisabilité du verre après recuit diminue dans la région de ϵ_{∞} . Par conséquent, l'indice de réfraction du verre recuit est plus faible ($n=1.523$) que celui du verre échangé ($n=1.584$). Les différentes contributions d'espèces sont observées à partir des parties imaginaires des deux verres (voir chapitre 2.2.4.3.), on déduit les évolutions :

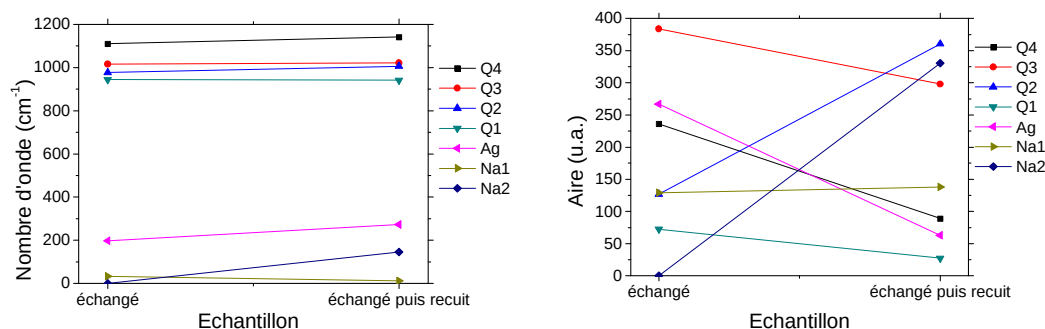


Fig.38 : Evolution des espèces déterminées à partir des spectres de réflectance entre le verre échangé 6h30 dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C et échangé puis recuit 2h30 à 450°C.

L'influence du recuit sur le nombre d'onde est stable, on note cependant un léger shift des modes Q^n (entre 900 et 1200cm⁻¹) vers les plus hautes fréquences qui peut correspondre à une rigidification globale du réseau silicaté. Après recuit la population Ag-O (200 à 250cm⁻¹) restante est également plus rigide et l'on ajoute une nouvelle population Na-O (150cm⁻¹) à celle déjà existante située autour 20cm⁻¹. Il faut rappeler que d'après les études réalisées au MEB, il reste du sodium en surface non échangé en surface (Na1) et que le recuit a provoqué

une rediffusion d'ions Na^+ (Na_2). D'après l'évolution des aires, le verre échangé contient plus d'espèces de type Ag-O et moins d'espèces de type Na-O (de 30 à 125cm^{-1}) que le verre recuit. En faisant l'hypothèse que l'argent est conservé dans le verre, l'argent a soit rediffusé vers l'intérieur soit précipité en particules. Si maintenant on observe l'évolution des aires des espèces Q^n , le recuit provoque pour ce verre une diminution importante de Q^4 accompagnée d'une diminution de Q^3 , une forte augmentation de Q^2 et une légère baisse de Q^1 . Globalement on peut donc dire que ce verre échangé 6h30 dépolymérise sous l'action de ce recuit : on peut estimer le taux de polymérisation pour ces deux verres en utilisant les aires des espèces Q^n :

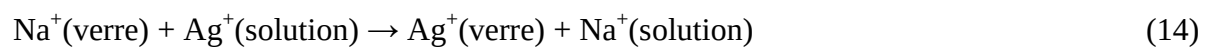
$$BO = 4Q^4 + 3Q^3 + 2Q^2 + Q^1 \quad (11)$$

$$BO + NBO = 4 \times (Q^4 + Q^3 + Q^2 + Q^1) \quad (12)$$

$$\%P = \frac{BO}{BO + NBO} \times 100 \quad (13)$$

Si l'on applique la relation (13), on estime que le verre échangé seul est polymérisé à $P=73.9\%$ (en surface) et le verre recuit à 64.49% , donc pour ce verre échangé 6h30 le recuit a pour effet de dépolymériser la surface du verre de approximativement 9% . A quoi est due donc cette dépolymérisation ? Ce verre échangé 6h30 étant très riche en argent, les mécanismes mis en jeu sont nombreux : rediffusion des ions argent vers l'intérieur, précipitation de l'argent, rediffusion des ions sodium vers la surface, perte d'oxygène du réseau forçant la création d'oxyde d'argent, dépolymérisation du réseau sous l'effet de la rediffusion et de l'accession à de nouveaux sites. Les hypothèses sont les suivantes :

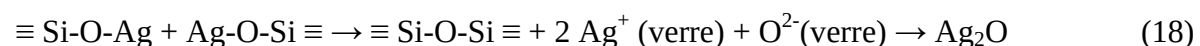
Après échange ionique :



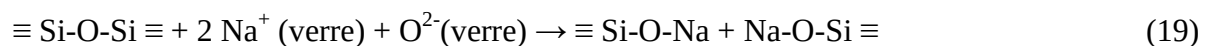
Effet du recuit (apport d'énergie) :



Ou encore :



Rediffusion des ions sodium au sein du verre :



D'après ces équations on comprend que lors de la précipitation sous l'effet du recuit, le verre ne devrait pas être plus dépolymérisé sauf si les particules agissent mécaniquement sur le réseau. Pour cela il faudrait des particules de taille importante, nous verrons que ce n'est pas le cas pour ce type de verre. S'il y a création d'oxyde d'argent, il y a alors capture d'un oxygène du réseau silicaté par la nouvelle espèce Ag_2O , par conséquent le taux d'oxygène contribuant à la formation du réseau SiO_2 lors du recuit va diminuer : en divisant les relations (12) appliquées aux deux verres échangé et échangé puis recuit, d'après les courbes de la figure 38, il y a une perte de 5,5% d'oxygène entre ces deux verres. Les mécanismes sont donc plus complexes : pour ce verre riche en argent la principale cause de dépolymérisation du verre en surface ne peut être due qu'à la rediffusion des ions sodium qui dégradent le verre en surface ce qui justifierait l'augmentation de la somme des oxydes en surface constatée au MEB (voir figure 29). Il y a cohabitation d'argent métallique et d'argent ionique très probablement sous forme oxydée. Il faut préciser que l'argent peut être également neutralisé par une impureté. Nous effectuons l'étude pour le verre échangé 30 minutes. La comparaison des spectres de réflectance donne :

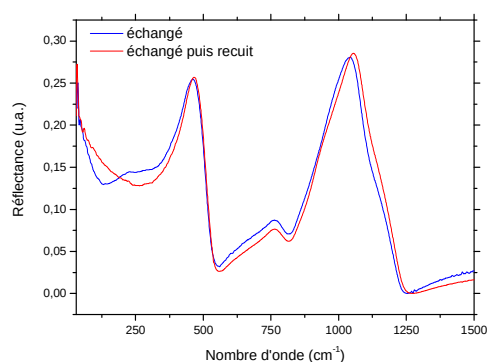


Fig.39 : Comparaison des spectres infrarouge de lames échangée 30min dans 10% AgNO_3 - NaNO_3 à 320°C et échangée puis recuite 2h30 à 450°C.

En première approximation, le comportement est semblable aux verres étudiés précédemment, l'étude des contributions d'espèces tétraédriques Q^n des deux parties imaginaires donne :

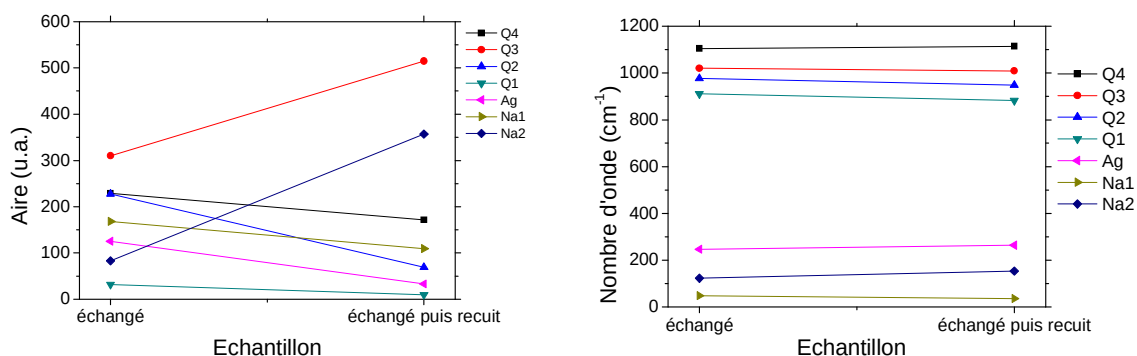


Fig.40 : Evolution des espèces déterminées à partir des spectres de réflectance entre le verre échangé 30min dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C et échangé puis recuit 2h30 à 450°C.

Dans ce cas le recuit provoque une légère diminution de Q^4 et Q^2 et une forte augmentation de Q^3 , il est donc difficile de conclure sur la dépolymérisation du réseau cependant, ce verre échangé 30 minutes est polymérisé à 73% (en surface) et ce même verre recuit à 77,7%. Pour ce verre échangé 30 minutes, le recuit aura pour effet de polymériser la surface du verre de approximativement 4.7%. On peut évaluer la variation du taux d'oxygène des espèces tétraédriques entre ces deux verres en divisant les relations (12), dans ce cas on note une perte de 4.2% d'oxygène. Par conséquent l'oxygène est fourni pour créer de l'oxyde d'argent et pour permettre la précipitation de particules. Maintenant, si on compare l'effet de la quantité d'argent après recuit entre le verre échangé 6h30 et celui échangé 30 minutes :

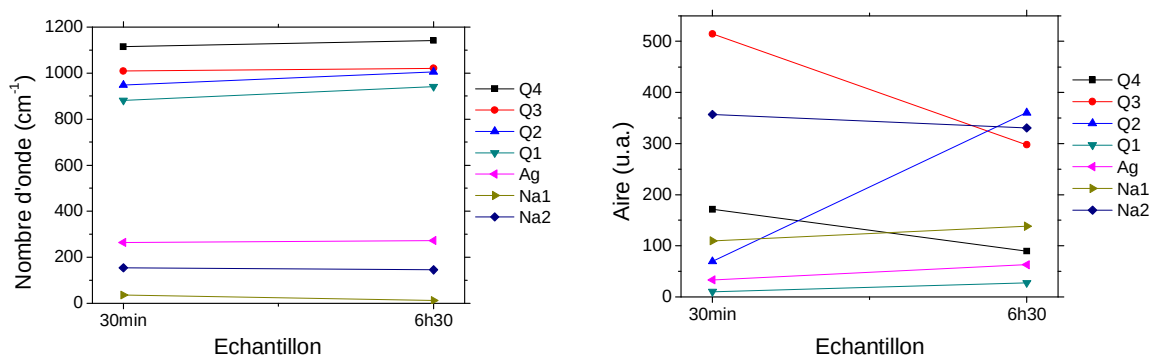


Fig.41 : Comparaison des deux verres recuits 2h30 à 450°C : évolution des espèces déterminées à partir des spectres de réflectance entre le verre échangé 30min dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 320°C et échangé 6h30.

Après recuit, on constate que le temps d'échange ionique aura pour effet de dépolymériser avec une diminution de Q^4 et Q^3 et une augmentation de Q^2 . Le taux de Ag-O augmentant, la formation d'oxyde d'argent repolymérise, c'est donc la rediffusion du sodium

qui dépolymérise. Ces informations confirmeraient les hypothèses émises précédemment et appuyées par les équations (14) à (19). Ces mécanismes sont possibles si l'oxygène participe à la diffusion et la recombinaison des espèces.

A ce stade, nous supposons qu'il y a formation de nanoparticules d'argent mais nous ne connaissons pas leur morphologie. La méthode optique la plus directe pour l'observation des particules est la microscopie électronique en transmission (TEM) décrite dans le chapitre 2.2.2. Lors de sa thèse, Francis Catan avait observé la structure des particules, elles sont formées d'argent métallique [70]. Les verres Planilux échangés de 3 min à 390min, puis recuits une heure à 450°C ont été observés face sans étain (figure 42), dans ces conditions à une heure de recuit, la formation de particules devrait être moins favorisée que dans le cas du recuit de 2h30 des lames de microscope pour une même température de 450°C, nous constatons tout de même leur présence :

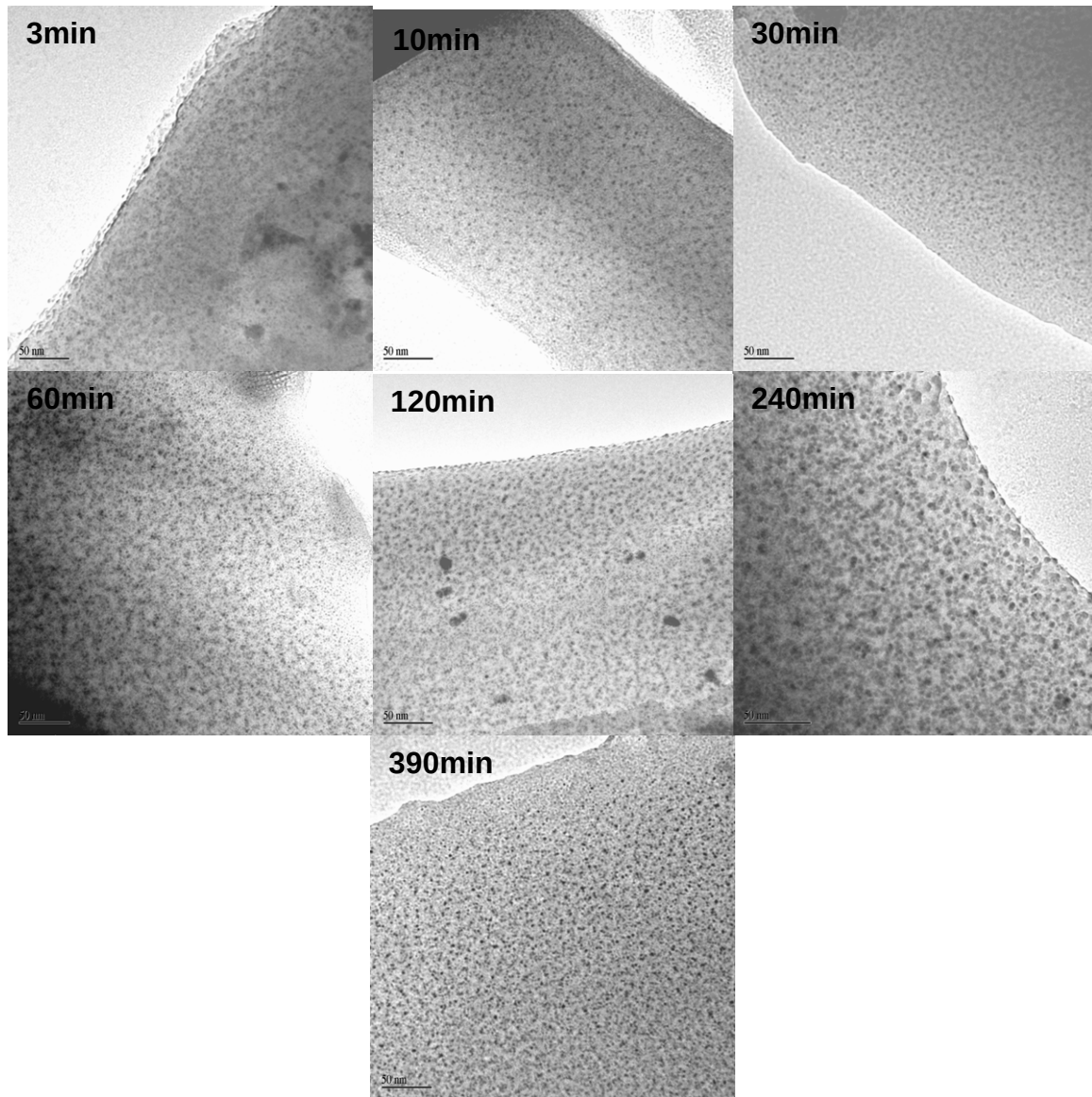


Fig.42 : Images TEM de verres Planilux (face sans étain) échangés dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 315°C puis recuits 1h à 450°C pour des temps d'échange variables : de 3, 10, 30min, 1h, 2h, 4h, 6h30. L'échelle indiquée est 50nm.

Chacun des verres présente des populations de particules de forme sphérique. L'évaluation du diamètre D des particules peut être directement donnée par une loi log normal où x_c le centre correspond au diamètre moyen $\bar{D}$ dans la loi de distribution avec un « offset » $y_0=0$ [84] :

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left\{ -\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2 \ln^2 \sigma} \right\} \quad (20)$$

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi \cdot w \cdot x}} \exp \left\{ -\frac{\left(\ln \frac{x}{x_c} \right)^2}{2w^2} \right\} \quad (21)$$

Avec : $\sigma = e^w$, l'écart type et A , la densité de population. Les particules étant très petites et plongées dans du verre, la valeur du diamètre moyen obtenue représente une évaluation du diamètre optique moyen $\langle D_{opt} \rangle$:

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\langle D_{opt} \rangle}{2r_s} \right)^3 \quad (22)$$

Où N représente le nombre d'atomes formant l'agrégat avec pour l'argent le rayon de Wigner-Seitz $r_s = 3.02$ u.a. avec une unité atomique u.a. = 0.529Å (annexe 1O). De cette manière on peut estimer les populations de taille des particules présentes dans le verre :

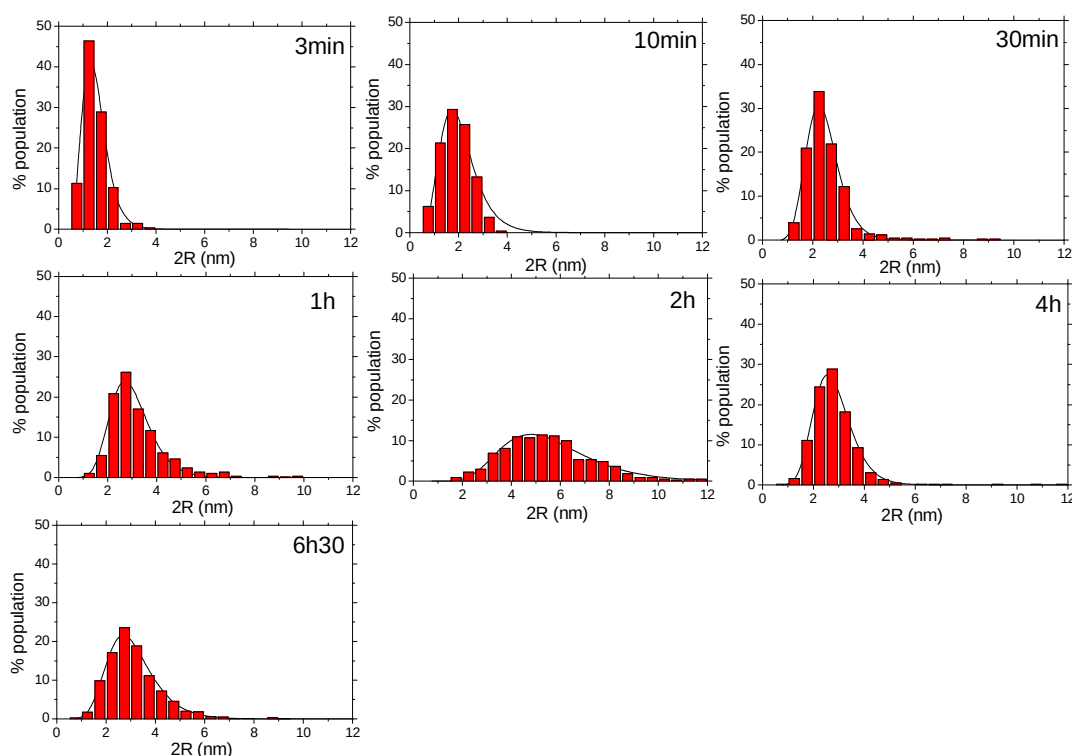


Fig.43 : Populations de particules d'argent obtenues à partir d'images TEM de verres Planilux (face sans étain) échangés dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 315°C puis recuits 1h à 450°C pour des temps d'échange variables : de 3, 10, 30min, 1h, 2h, 4h, 6h30.

Les tailles moyennes sont nanométriques, les caractéristiques de ces différentes courbes sont contenues dans les deux figures représentées ci-dessous :

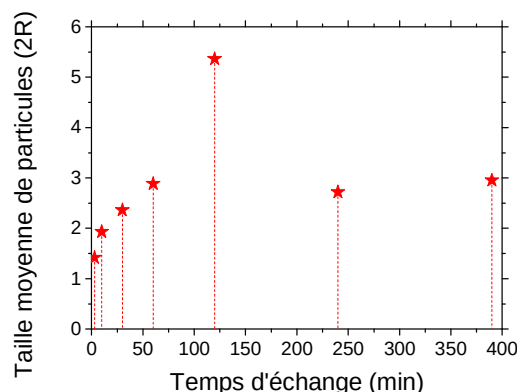


Fig.44 : Evaluation de la taille moyenne de particules d'argent obtenues à partir d'images TEM de verres Planilux (face sans étain) échangés dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 315°C puis recuits 1h à 450°C pour des temps d'échange variables.

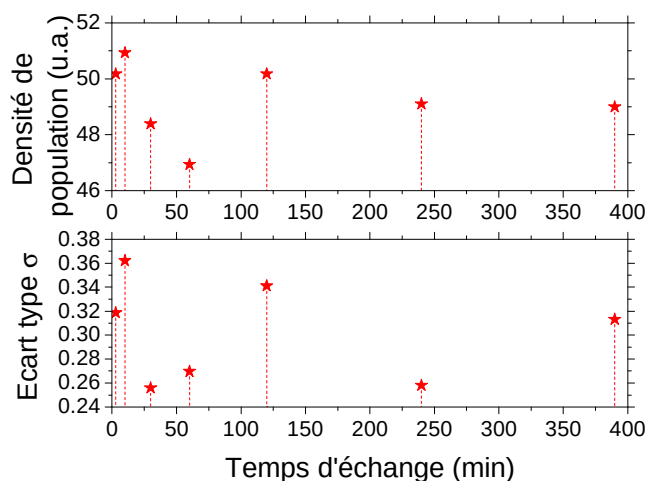


Fig.45 : Evaluation de la densité et de l'écart type de population de particules d'argent obtenues à partir d'images TEM de verres Planilux (face sans étain) échangés dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 315°C puis recuits 1h à 450°C pour des temps d'échange variables.

L'évaluation du diamètre $\bar{D} = 2R$ dans la loi de distribution nous donne des informations très importantes : tout d'abord les particules sont très petites entre 1 et 5,5nm de diamètre. Lors de l'augmentation du temps d'échange et donc de la quantité d'argent, cette dernière favorise la croissance de particules de 3 minutes à 120 minutes, puis à partir d'un seuil entre 120 et 240 minutes, ce facteur semble limiter la croissance autour d'une taille de 3 nm de diamètre. Il est très probable que les particules de 1nm ne soient pas composées exclusivement d'argent car le contraste n'est pas très marqué, de plus à ces dimensions et dans le verre il devient difficile d'obtenir une image nette de la structure cristalline. L'évolution en densité de population est très variable et est à peu près similaire à celle de

l'écart type. Cependant les écarts en densité sont relativement faibles de 46 à 52 (u.a.). Par conséquent, on peut conclure pour ce type de composition de verre (Planilux ou lame de microscope), dans ces conditions de réalisation et du fait que les particules formées sont très petites et très indépendantes finalement du temps d'échange, que ces particules ne sont pas à un stade de maturation mais seulement à un stade de migration-coalescence, phénomène détaillé au chapitre 1.5. A cela s'ajoute un effet de la matrice (verre) non négligeable à ces dimensions.

3.2.2 Variation des conditions de recuit

D'autres expériences d'échange réalisées à $T=320^{\circ}\text{C}$ ont été réalisées dans le but ensuite de vérifier en spectrophotométrie UV/Visible les effets du recuit sur la précipitation lorsque l'on fait varier principalement la température de recuit, la figure ci-dessous montre pour les différents temps d'échange :

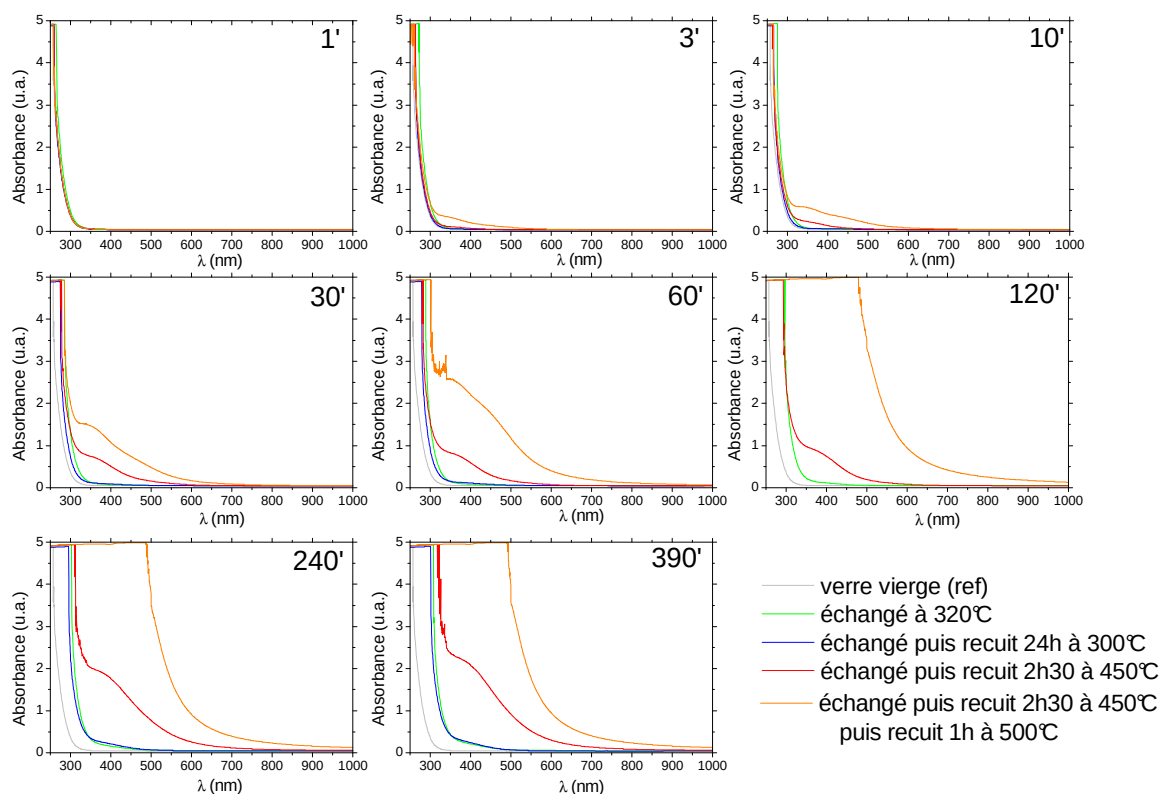


Fig.46 : Spectres UV/Visible après échange ionique à l'argent puis recuit thermique dans différentes conditions de lames de microscope échangées à $T=320^{\circ}\text{C}$ dans $10\% \text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pour différents temps d'échange. Comparaison avec le verre vierge.

On constate de nombreux points : les spectres obtenus après recuit 24h à 300°C sont quasi-identiques à ceux obtenus après échange seul, quelque soit le temps d'échange, ce qui signifie que l'énergie nécessaire à la précipitation est insuffisante. Comparativement, un recuit à 450°C moins long de 2h30 permet d'initier la formation de particules dès un temps d'échange de 10 minutes, la densité de la contribution située autour de 400nm augmente alors avec le temps d'échange (ou la quantité d'argent introduit). L'ajout d'un recuit à 500°C permet la formation de particules dès 3 minutes d'échange, cette contribution d'absorption est nettement plus importante pour les verres 10, 30 et 60 minutes et présente des déformations, de plus, l'absorption est saturée pour les verres échangés plus longtemps. On comprend dès lors que la température de recuit permet l'activation du processus d'agrégation en nanoparticules d'argent mais qu'un taux de remplissage du verre peut influencer sur cette précipitation selon le choix des conditions de recuit. Le temps de recuit est un paramètre moins significatif de la précipitation, il permet l'homogénéisation des espèces.

3.2.3 Echange à T=400°C, variation des conditions de recuit

Dans le but d'amplifier l'effet du recuit sur le processus de précipitation en particules d'argent métallique, nous avons sélectionné une autre température d'échange afin de favoriser la diffusion notamment aux temps courts. Au cours de cette étude nous avons fait varier les temps d'échange de lames de microscope pour une température de 400°C dans un bain composé de 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ puis les conditions de température. La figure ci-dessous compare la fluorescence d'échantillons échangés avec ceux échangés puis recuits (voir chapitre 2.2.5.) :

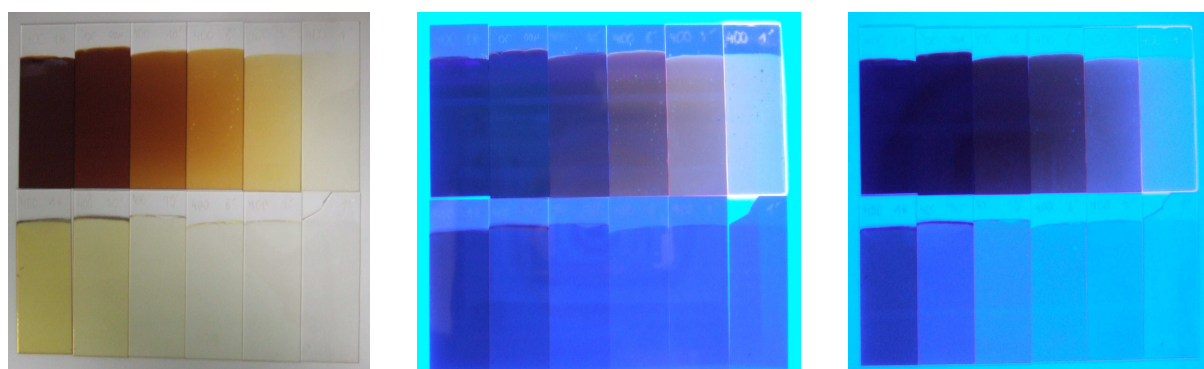


Fig.47 : Exposition à la lampe UV : à gauche : photo classique ; milieu : 254nm ; à droite : 355nm. Echantillons du bas, de droite à gauche : lames échangées à 400°C dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ pendant 1', 3', 6', 10', 30', 60'. Echantillons du haut, de droite à gauche : mêmes conditions d'échange mais recuit 1h à 450°C.

Nous constatons que les verres recuits et peu colorés fluorescent très bien à la longueur d'onde d'excitation de 254nm, et plus particulièrement le verre échangé une minute. La fluorescence est de moins en moins intense quand le temps d'échange augmente et la coloration apparente va du jaune très intense au bleu très profond en passant par une teinte rose ou beige clair. Les verres qui possèdent une faible quantité d'argent favorisent la présence de puissants émetteurs au détriment de nanoparticules absorbantes (RPS), les responsables sont probablement les complexes ioniques d'argent que nous avons étudié en photoluminescence. Pour les temps d'échange plus longs, la présence de nanoparticules absorbantes semble atténuer la fluorescence. A cette longueur d'onde d'excitation de 254nm, la palette de coloration peut être alors parcourue (chapitre 1.6.2. figure 35). La spectrophotométrie UV/Visible montre l'influence des différents temps de recuit sur l'absorbance pour chacun des verres échangés :

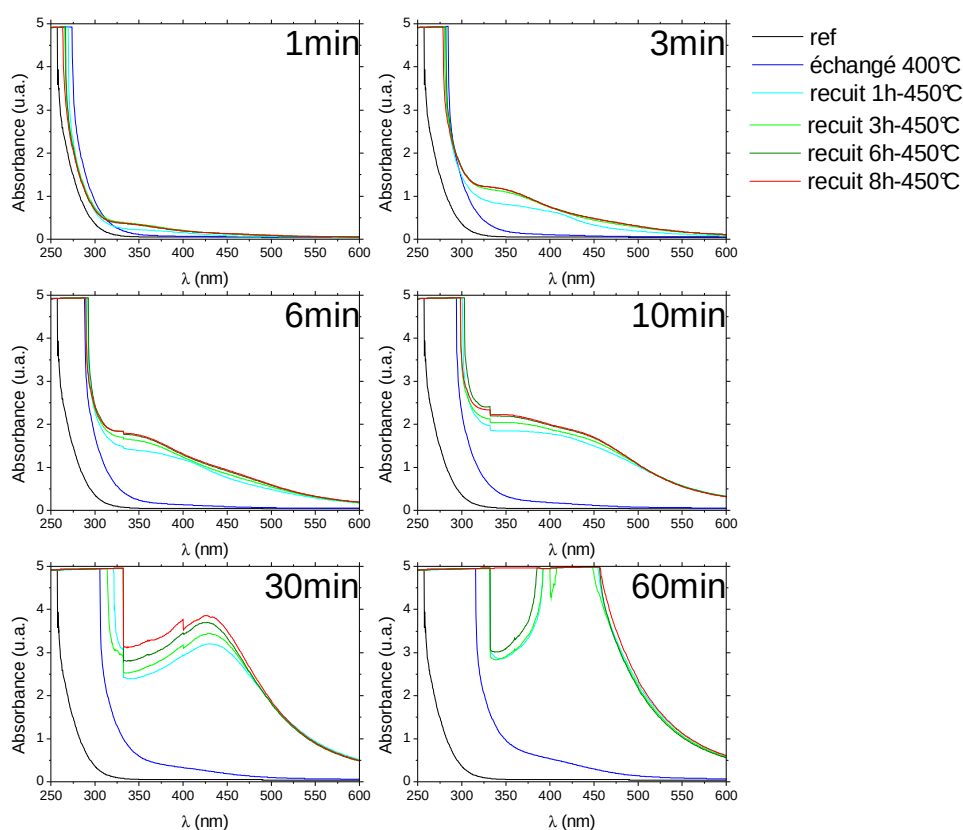


Fig.48 : Lames échangées à 400°C dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ puis recuites à 450°C pour des temps variés.

Les verres échangés jusqu'à 6 minutes ne présentent pas d'absorption significative autour de 400nm, puis une contribution apparaît qui pourrait être due à la présence de particules métalliques peu absorbantes, peu nombreuses et très petites. Dès que les verres sont recuits 1h à 450°C, la résonance de plasmon de surface est présente dans tous les verres (excepté pour le verre échangé 1 minute) et son intensité augmente de manière très significative avec le temps d'échange. Le verre échangé 10 minutes présente la particularité de posséder deux contributions, cet aspect est très intéressant, car après ce temps les contributions deviennent très étroites. Avec l'augmentation du temps de recuit pour cette même température de 450°C, les différentes contributions augmentent plus lentement et semblent approcher un seuil de saturation tout en présentant des déformations importantes, surtout pour les temps courts de 1 minute à 10 minutes. Nous avons ensuite renouvelé cette expérience de variation de temps de recuit mais cette fois-ci pour une température plus élevée de 500°C. A ce stade, nous sommes en dessous mais très proches de la température de transition vitreuse située autour de 520°C, aussi, un possible abaissement de la viscosité du verre et donc de la matrice peut être à prendre en considération (chapitre 1.3.3.). Les mesures sont toujours faites à température ambiante, aussi cet abaissement de viscosité lors du recuit n'implique pas forcément un changement d'indice de la matrice lors de la mesure :

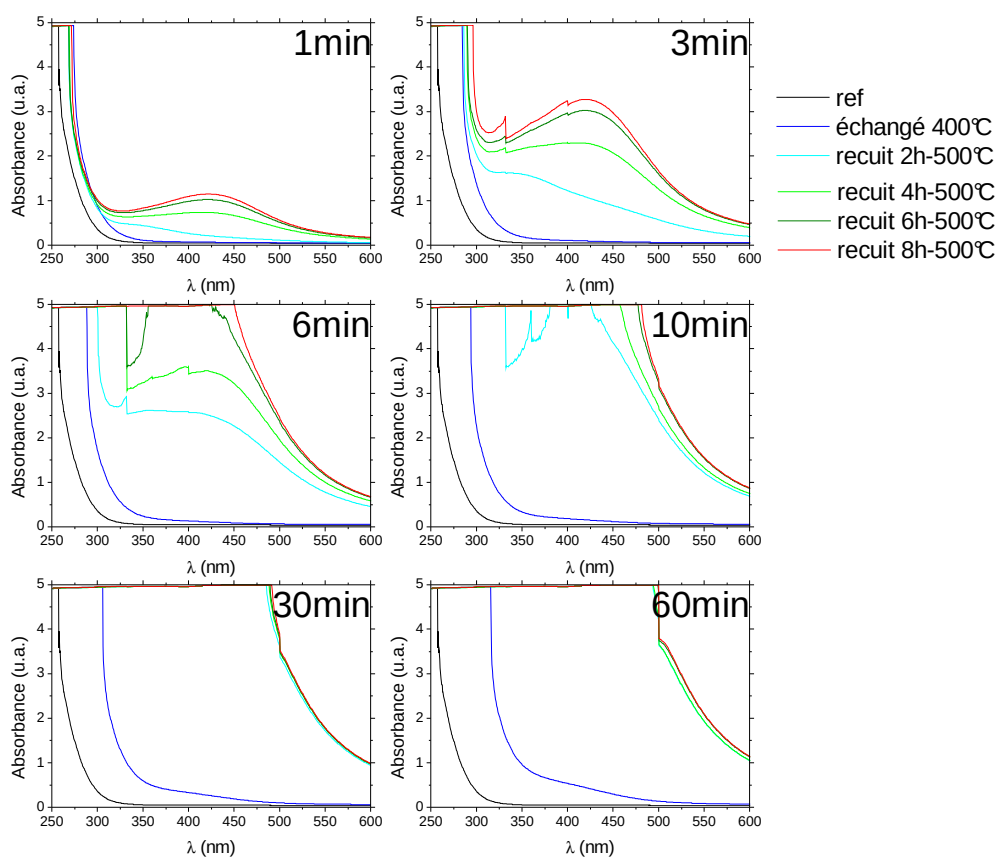


Fig.49 : Lames échangées à 400°C dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ puis recuites à 500°C pour des temps variés.

Pour la première fois nous notons l'apparition d'une résonance de plasmon de surface très marquée pour le verre échangé une minute après quatre heures de recuit. La résonance est à chaque fois située entre 400 et 450nm. L'absorption pour les verres échangés 30 minutes et 60 minutes est immédiatement saturée dès le recuit. Des déformations de spectres au cours du recuit apparaissent en même temps que l'augmentation de la densité optique pour les verres échangés de une minute à 10 minutes. Comparativement avec les verres recuits à 450°C, la précipitation est nettement favorisée à 500°C et la RPS est très marquée au-delà de 410nm.

3.2.4 Influence des éléments réducteurs sur la précipitation

Dans cette partie je traiterais de l'effet des éléments réducteurs sur la précipitation en particules d'argent métallique. Pour montrer cet effet, un échantillon bien adapté est le verre « float » Planilux que nous avons déjà largement utilisé dans les expériences précédentes. Effectivement, après échange ionique et recuit, la seule distinction des deux faces viendra du

fait que la face contenant de l'étain sera plus colorée que l'autre. La figure ci-dessous représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la quantité d'argent (assimilable au temps d'échange), ainsi que l'influence de l'étain sur le profil de concentration :

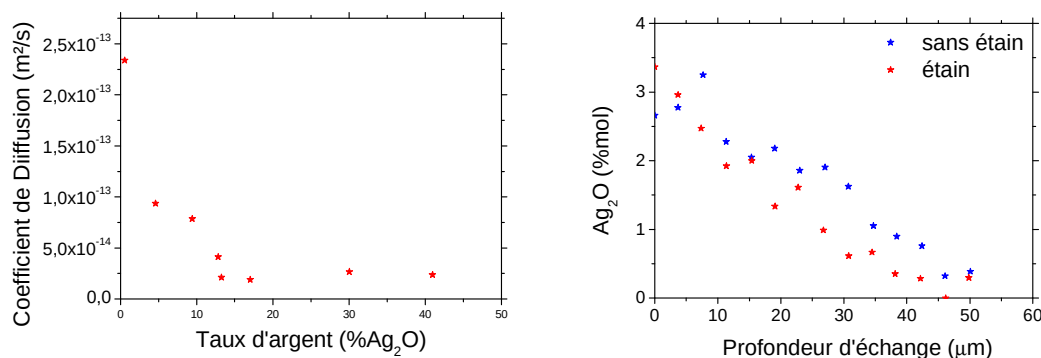


Fig.50 : A gauche : évolution du coefficient de diffusion pour les verres échangés seuls face sans étain en fonction du taux d'argent. A droite : comparaison des profils de concentration d'argent pour les faces étain et sans étain d'un verre échangé 4h dans 10% AgNO₃-NaNO₃ puis recuit 1h à 450°C.

L'évolution de D ressemble étroitement à celle obtenue sur la figure 8 pour les lames de microscope, en effet les compositions pour ces deux verres sont quasi-identiques (pour la face sans étain). Après recuit, la présence d'étain sur une face n'affecte pas clairement les profils de concentration en argent, autrement dit : l'étain ne modifie pas d'un point de vue « macroscopique » significativement la cinétique de l'argent lors de l'échange ou du recuit. De cette manière il est aisé de montrer l'incidence sur les populations de particules. Les trois figures ci-dessous représentent les images réalisées au MET et les histogrammes de taille de particules pour chacune des deux faces en question, ces populations suivent une loi log normal connue :

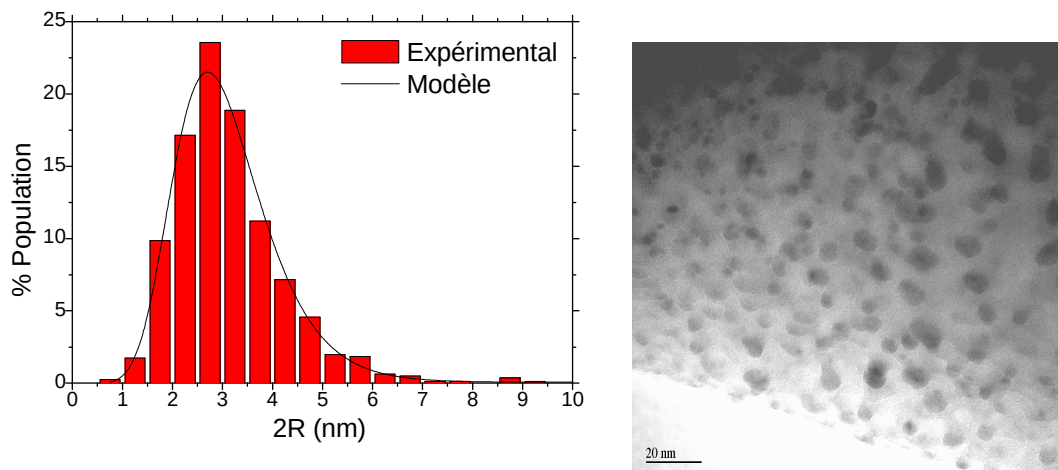


Fig.51 : Histogramme de taille de particules représentant l'Influence de la face sans étain d'un verre Planilux échangé 6h30 puis recuit sur la précipitation en particules d'argent. Les paramètres obtenus sont : Aire =48,7; $\sigma=0,312$; $\mu=2,9\text{nm}$ (2R). La fiabilité est de 0,924. L'échelle de l'image TEM est 20nm.

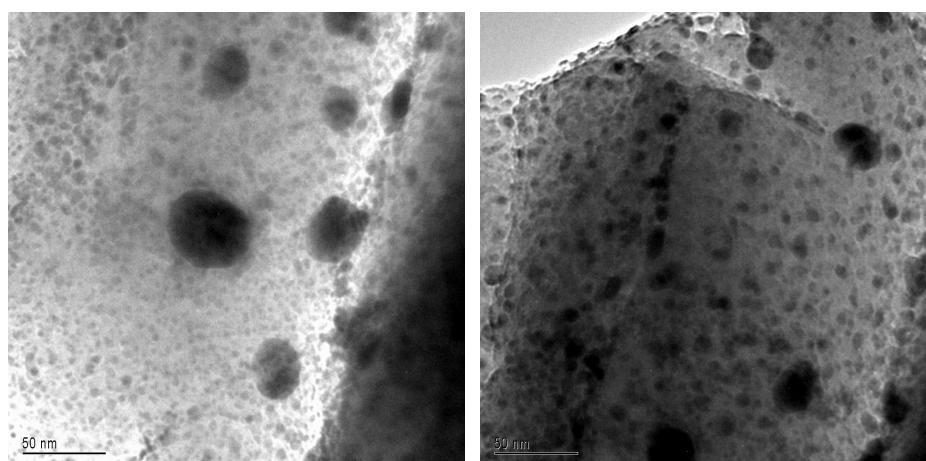


Fig.52 : Les 2 images utilisées pour l'identification des populations de l'échantillon Planilux échangé 6h30 puis recuit face étain.

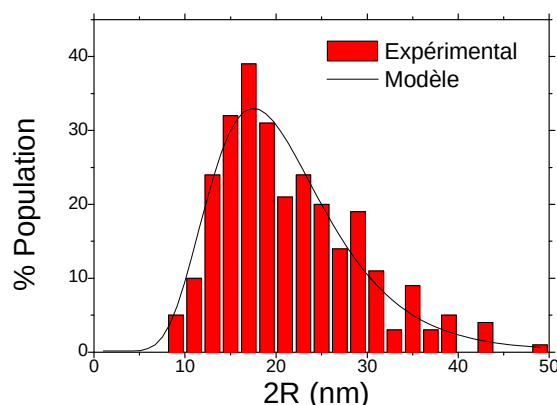


Fig.53 : Histogramme de taille montrant l'Influence de la face étain d'un verre Planilux échangé 6h30 puis recuit sur la précipitation en particules d'argent. Les paramètres obtenus sont : Aire = 544,6 ; $\sigma=1.426$; $\mu=19,8\text{nm}$ (2R). $N_{\text{part}} = 276$. Le graphe est normalisé à 100%. La fiabilité est de 0,933.

Les particules sont sphériques et les tailles moyennes sont incontestablement différentes puisque les particules d'argent de la face étain sont 6,7 fois plus grandes que celles contenues dans l'autre face et la densité en particules est onze fois supérieure. Il faut également noter une coalescence statistique (la queue de distribution croît avec la concentration) plus importante pour la face contenant de l'étain. On peut également évaluer le nombre d'atomes d'argent présent dans ces particules de 20nm de diamètre optique moyen en utilisant la relation (22), dans notre cas $\langle N \rangle \approx 2,45.10^5$. On peut également estimer avec une meilleure fiabilité qu'il y a non plus une population mais deux populations présentes dans le cas de l'étude de la face étain :

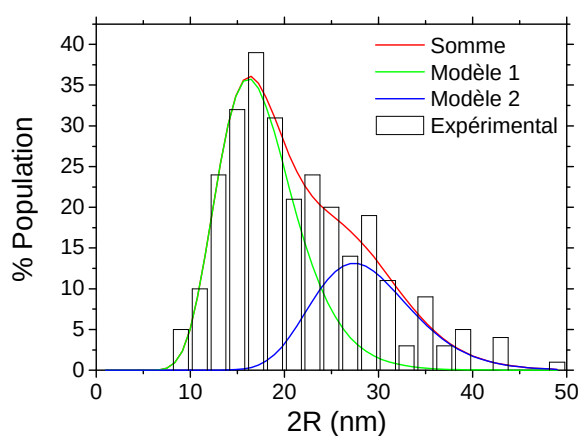


Fig.54 : Influence de la face étain d'un verre Planilux sur la précipitation en particules d'argent. Les paramètres obtenus sont : $A_1= 366,4$; $\sigma_1=0,244$; $\mu_1=17,2\text{nm}$ (2R) ; $A_2= 172,6$; $\sigma_2=0,188$; $\mu_2=28,4\text{nm}$. La fiabilité est de 0,958.

Cet histogramme nous révèle ainsi qu'il y a des particules de taille moyenne respectivement d'environ 17nm et 28nm de diamètre. Ces dernières sont cependant deux fois moins présentes, sur une autre image prélevée sur cet échantillon, on peut observer une coalescence pour les plus grosses particules :

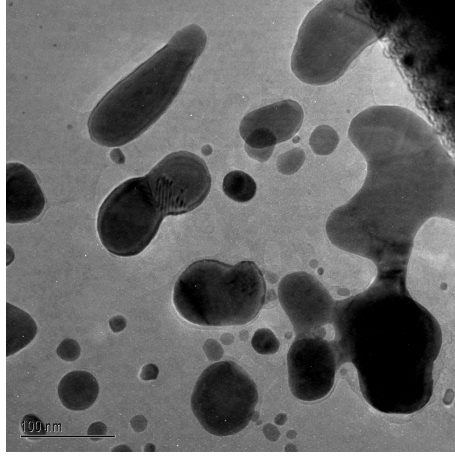


Fig.55 : Image TEM montrant la coalescence de particules d'argent pour le verre Planilux (face étain) échangé 6h30 puis recuit 1h à 450°C.

Cette image montre que pour ce verre échangé 6h30 face étain, le mécanisme de précipitation est avancé : des particules plus grosses migrent pour coalescer entre elles par conséquent l'histogramme des populations de taille représenté sur la figure 54 est plus représentatif du mécanisme de précipitation. Dans ce cas le mécanisme d'agrégation d'Ostwald Ripening décrit au chapitre 1.5 se prête bien. L'impureté d'étain est donc favorable à la précipitation. Pour prendre en compte d'un point de vue théorique la déformation de la particule dans l'absorption on introduit dans le terme de polarisabilité un facteur de dépolarisation. On considère la particule ellipsoïdale avec ses trois axes principaux a , b et c . L_i est le facteur de dépolarisation. On a alors [126] :

$$\alpha_i(\omega) = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + L_i[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)]} \quad (23)$$

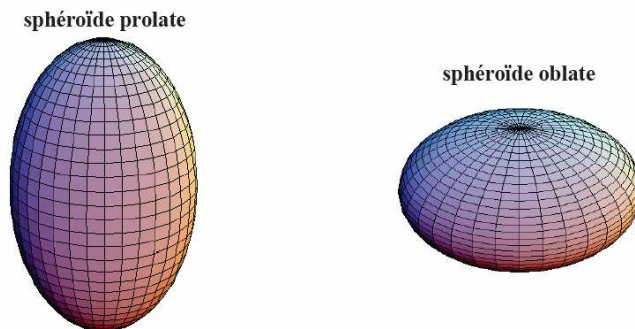


Fig.56 : A gauche ($a > b = c$) et à droite ($a < b = c$)

Ce mécanisme est possible si le diamètre de la particule est très inférieur à la longueur d'onde. Quelle est l'influence sur la coloration de ces verres ?

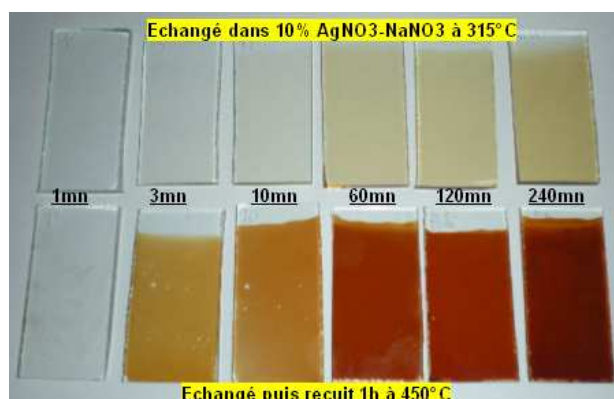


Fig.57 : Verres Planilux après échange (Haut) et après recuit (Bas)

Après recuit tous les verres colorent, les deux figures ci-dessous (Comparatif échangés-recuits) montrent les résultats obtenus en spectrophotométrie UV/Visible dans le cas de verres de type planilux échangés pour des durées comprises entre 1 minute et 6h30 ayant tous subis ensuite un recuit de 1 heure à 450°C. La mesure tient compte dans ce cas des différences des deux faces (Reconnaissables en éclairage UV) :

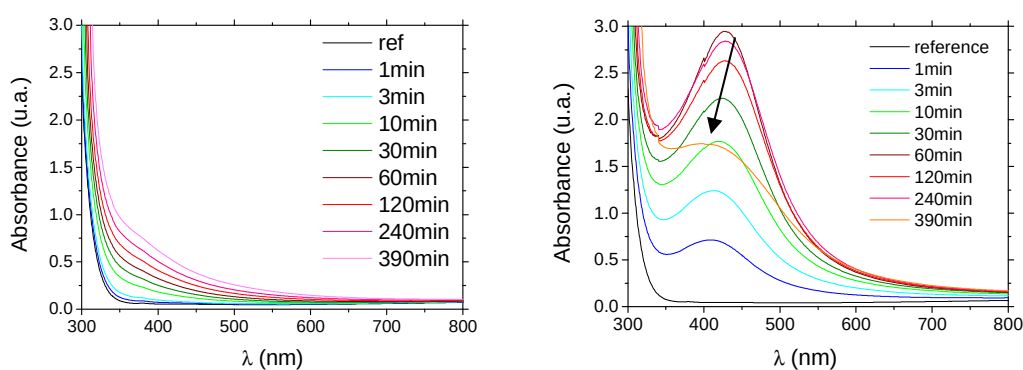


Fig.58 : A gauche : spectre d'absorbance de verres Planilux échangés dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=312^\circ\text{C}$ pour différents temps d'échange. A droite : ces mêmes verres recuits une heure à 450°C . Comparaison avec le verre vierge (référence).

Une absorption apparaît entre 350 et 400nm pour les verres Planilux échangés seuls, contrairement aux lames de microscope étudiées au chapitre 3.1.2.2, la précipitation est favorisée dès l'échange et la densité d'absorption augmente avec le temps d'échange. Pour les verres recuits, on constate que la résonance plasmon apparaît dès une minute d'échange et subit d'abord un red-shift puis un blue-shift avec une augmentation de l'intensité jusqu'à une

heure puis une décroissance ensuite. De ces spectres, on extrait l'évolution de la position du pic et l'intensité de la RPS :

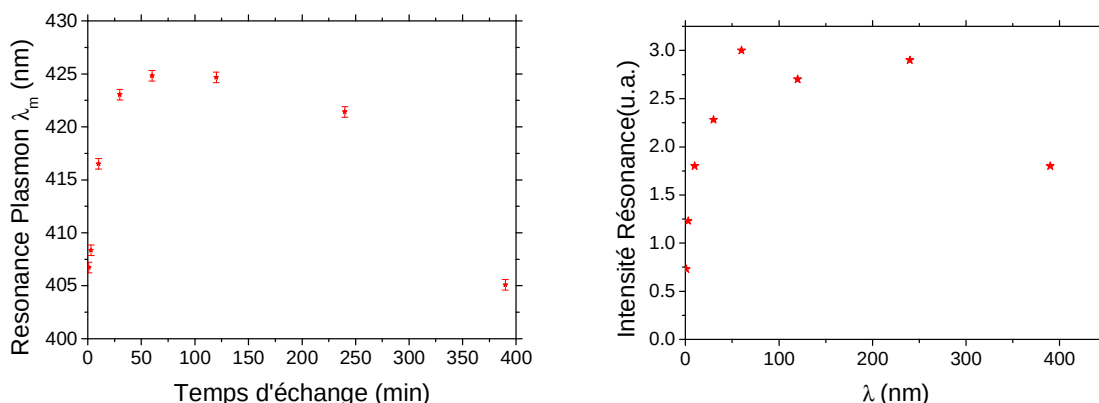


Fig.59 : Evolution de la position du pic et de l'intensité de la résonance des verres Planilux échangés puis recuits 1h à 450°C.

Ces évolutions montrent une augmentation de la position du pic de 400 à 425nm jusqu'à 60 minutes d'échange et une diminution jusqu'à 405nm ensuite. L'intensité augmente jusqu'à 60 minutes d'échange puis fluctue tout en diminuant. Ce phénomène est attribué à une croissance des particules puis à un changement de régime soit lié à l'évolution de l'indice de la matrice soit lié à l'évolution de la forme comme l'illustre l'image TEM de la figure 55 pour l'échantillon échangé durant 6h30. De plus, l'influence de l'autre face n'est pas négligeable aux temps plus longs. Une représentation utilisée est celle de la colorimétrie qui donne des renseignements sur la tendance des particules à l'évolution en chrominance et luminance (voir chapitre 2.2.3.2.) lors d'une acquisition en transmission :

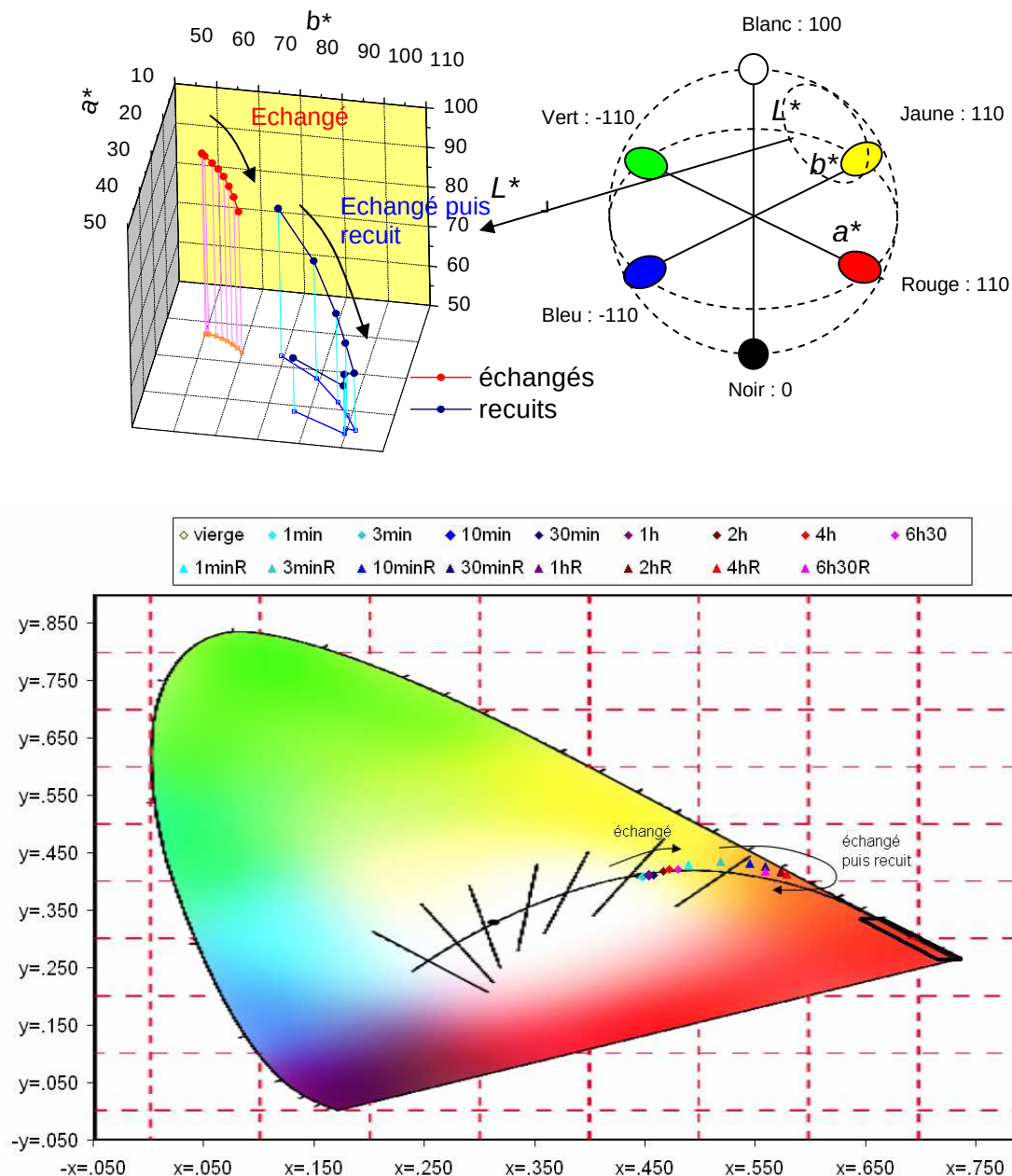


Fig.60 : En haut : représentation dans le diagramme $L^*a^*b^*$ des verres Planilux après échange et après recuit. En bas : représentation de ces mêmes verres dans le diagramme xyY CIE 1931.

Dans le cas des verres échangés seuls, la clarté L^* très forte diminue de 10% en fonction du temps d'échange, les paramètres a^* et b^* dérivent respectivement dans les couleurs rouge et surtout jaune. La clarté diminue également continuellement de 20% pour les verres recuits et le rouge augmente également en fonction du temps d'échange. Le jaune, lui, augmente puis diminue à partir d'une heure d'échange. On peut également avoir une représentation plane par le diagramme xy à Y fixe qui renseigne directement de la coloration. Afin de vérifier l'influence des faces sur l'absorption, nous avons effectué des mesures en

diffraction des rayons X de la surface des échantillons côté face étain afin d'évaluer la taille des cristallites (voir chapitre 2.2.6.). La seule déformation significative apparaît pour le verre échangé 6h30 :

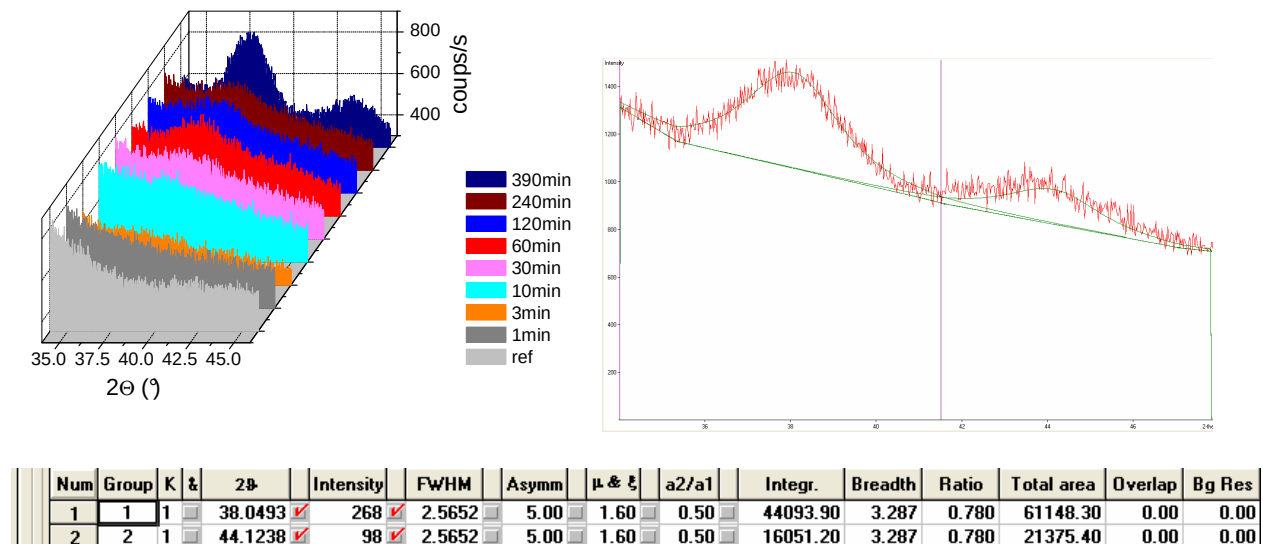


Fig.61 : A gauche : spectres de diffraction de la face étain pour différents temps d'échange après recuit. A droite : recherche de pics par le logiciel « Profit » pour le verre échangé 6h30. En bas : paramètres obtenus.

Les variations pour ce verre échangé 6h30 ne présentent pas des raies significatives, mais les valeurs 2θ des gaussiennes utilisées pour le fit correspondent à des pics de l'argent (tableau 3 chapitre 2.2.6.), de cette manière nous pouvons estimer une taille maximale de cristallite obtenue dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire pour le verre échangé 6h30, en utilisant la formule de Scherrer directement dans le logiciel « Highscore plus » avec le pic situé à $2\theta = 38.05$:

$$d = \frac{\lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (24)$$

Où d représente la taille de particule en nm, λ la longueur d'onde incidente (nm), w la largeur à mi-hauteur de la contribution lorentzienne, θ (en degré) est l'angle de diffraction obtenu à l'aide de la relation (22) de Bragg en annexe 2Q. Ainsi avec les paramètres de l'argent et en tenant compte de la résolution instrumentale ici de 0.18, nous obtenons une taille $3,5\text{nm} < d < 3,6\text{nm}$ selon l'orientation préférentielle [1 1 1]. Cela signifie que selon l'orientation préférentielle, les particules de ce verre typiquement de 20nm de diamètre comme observées au TEM sont principalement formées de cristallites de 3.5nm de diamètre. Attention cependant dans l'interprétation car cela ne signifie pas que les cristallites sont plus grosses pour ce verre, mais plutôt qu'elles sont nombreuses à diffracter (une fois de plus il

faut tenir compte de la quantité d'argent). Un peu plus haut, nous avons noté un affaissement ou une déformation du spectre UV/visible pour ce verre échangé 6h30, cet effet peut être induit par l'autre face comme le montre la figure ci-dessous :

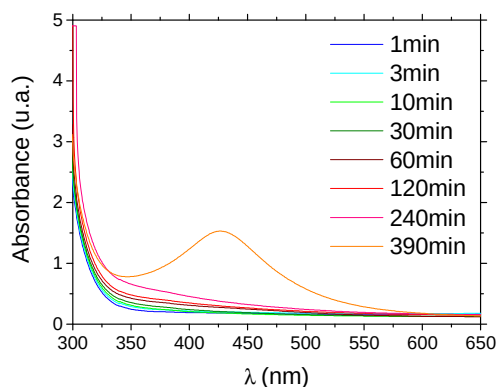


Fig.62 : Spectres d'absorption UV/Visible de la face sans étain après recuit (la face étain a été supprimée par polissage).

On voit nettement que pour les verres échangés de une minute à deux heures, la contribution de cette face ne contenant pas d'étain est faible, c'est pour cette raison que nous ne notions pas ou peu d'influence lors de l'augmentation d'intensité et de position du pic de résonance (voir figure 58), ensuite l'absorbance devient plus significative et surtout pour le verre échangé 6h30 où un pic est situé aux environs de 430nm. Ce pic modifie en conséquence la contribution globale d'absorption des deux faces du verre.

Une autre expérience intéressante réalisée pour le verre Planilux a consisté à favoriser la diffusion des ions argent après échange le plus profondément dans le verre tout en limitant la précipitation en particules. Les profils MEB, les conditions thermiques de recuit et les spectres d'absorption sont représentés ci-dessous :

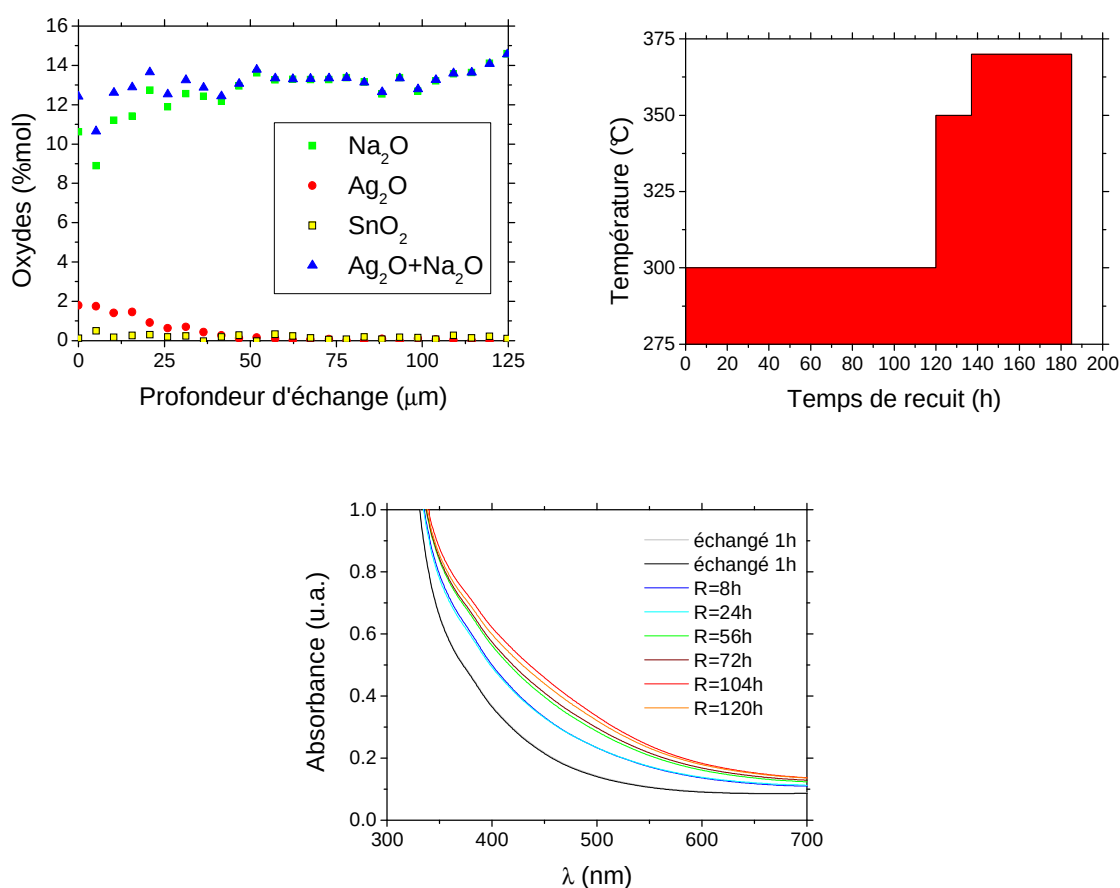


Fig.63 : En haut à gauche : profils de concentration pour un planilux (face étain) de 3mm échangé 1h dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à 320°C après le dernier recuit pour différents recuit. En haut à droite : conditions thermiques du recuit. En bas : spectres d'absorption UV/Visible.

De cette expérience, nous constatons plusieurs éléments. Après 187h de recuit en dessous de 375°C, l'argent n'est plus qu'à 2% en surface et n'a diffusé que jusqu'à 50μm. Il est cependant possible que l'argent diffuse après cette profondeur, cependant la quantité est trop faible pour pouvoir l'affirmer. La concentration de SnO_2 , inférieure à 0.5% est plus forte en surface. La somme argent et sodium n'est plus du tout constante et est plus faible lorsque l'on se rapproche de la surface. Les spectres d'absorption UV/Visible montrent une augmentation de l'absorption faible de l'ordre de 0,2u.a. à $\lambda=420\text{nm}$ et l'approche d'un seuil de saturation après recuit 120h à 300°C. Le processus tend à s'arrêter si aucune autre énergie n'est apportée au processus. Au bout d'un temps important, le déséquilibre électrochimique n'est pas assez significatif pour permettre de prolonger la diffusion des ions ou encore la précipitation : la structure intervient donc pour compenser ce déséquilibre. Une autre expérience du même type a été réalisée sur le verre Planilux mais cette fois-ci, pour un verre plus épais de 8mm pour lequel l'étain est plus présent. Dans ce cas nous cherchons à faire

précipiter en particules. Les spectres d'absorption ont été mesurés pour trois temps d'échange différents avant et après recuit thermique :

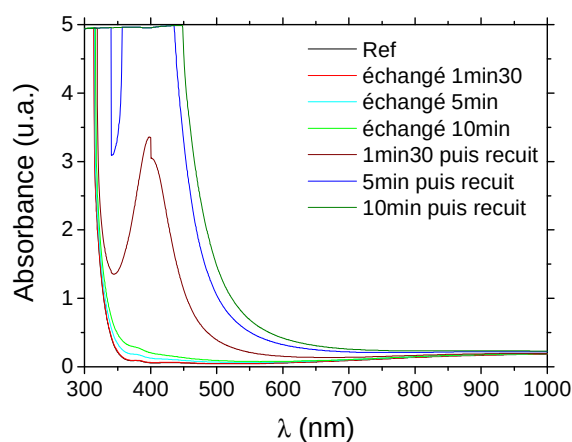


Fig.64 : Spectres UV/Visible de verres Planilux de 8mm d'épaisseur après échange ionique dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^\circ\text{C}$ puis recuit thermique 44h à 450°C pour différents temps d'échange. Le saut à 400nm est produit par le changement de lampe.

Nous constatons que, pour un temps relativement court d'échange même très faible (une minute et trente secondes), un verre recuit 44 heures à 450°C permet la précipitation en particules d'argent. Il présente un pic de résonance plasmon très marqué aux environs de 400nm. Pour des temps d'échange plus importants, l'absorption est immédiatement saturée. Ceci signifie qu'il est possible d'obtenir des résonances de plasmon de surface très importantes tout en restant dans des conditions thermiques acceptables, c'est-à-dire à une température inférieure à la transition vitreuse et pour des temps d'échange relativement courts. Ces deux derniers aspects sont très importants. L'ajustement de la quantité d'étain permet alors soit l'obtention d'une population constituée de nombreuses nanoparticules de taille très homogène, soit une population également homogène mais conduisant à des particules cette fois-ci de tailles importantes.

3.2.5 Conclusion

Dans cette partie traitant de l'influence d'un recuit thermique après échange ionique de verres de type Planilux ou lame de microscope, nous montrons que : le verre s'homogénéise en composition. Les ions Ag^+ rediffusent vers l'intérieur du verre et les ions sodium vers la surface. Des populations de particules d'argent métallique sont formées et absorbent de 350 à 400nm. Ces mécanismes sont corrélés à la migration-coalescence des ions argent pour former les nanoparticules. Pour un recuit de 450°C pendant une heure, la taille des particules

nanométriques comprises entre 1 et 5.5nm de diamètre, apparaît instable. Dans ces conditions, une résonance apparaît pour des temps d'échange plutôt longs. La spectroscopie IR-TF informe que la structure silicatée du verre intervient dans le processus de diffusion des ions et de précipitation en particules d'argent métallique. Cependant l'étude au TEM de l'influence de l'étain considéré comme une impureté montre que la précipitation en particules est favorisée, ceci permet de poser les équations suivantes [127] :



Si le verre possède de l'étain, ce qui est le cas du Planilux, cette impureté va donc favoriser la précipitation et permettre la coalescence de particules plus grosses entre elles par un mécanisme d'Ostwald-Ripening, des nanoparticules sphériques de 15nm vont s'agréger pour former des nouvelles particules de 30nm. Ce mécanisme va déformer les nouvelles particules et ainsi introduire un facteur de forme dans le terme de polarisabilité. L'absorbance du verre recuit contenant de l'étain et une grande quantité d'argent va alors être déformée [128]. Les lames de microscope (type soda-lime) contiennent des impuretés typiquement 0.03% de Fe_2O_3 et 0.3% de SO_3 . D'après le chapitre 1.3.9. le fer pourrait être responsable de la coloration de ce type de verre [58]. Nous constatons pour ce type de verre contenant une faible quantité de fer, des déformations des spectres d'absorption mais pour des conditions d'exposition plus énergétiques. Un recuit à $T=500^\circ\text{C}$ proche de la valeur de T_g permet d'obtenir efficacement une RPS marquée. Francis Catan avait observé l'influence de la température sur la précipitation, il me paraissait important de vérifier cet aspect dans ces conditions d'échange afin de comprendre la cinétique. La température de recuit et le taux d'impuretés sont donc deux critères fondamentaux permettant d'obtenir une RPS très significative autour de 410nm. Une remarque est faite pour la recombinaison du verre : un temps utile de recuit semble favoriser l'homogénéisation en tailles de particules dès lors que l'étape de migration-coalescence est achevée.

3.3 Modélisation de la RPS

Dans cette partie vous trouverez les résultats obtenus pour la compilation des sections efficaces d'absorption (équation 68 du chapitre 1.6.3.3..) : elles ont été déterminées théoriquement à partir des données de «Palik» pour l'argent massif [129] dont on a pu extraire $\mathcal{E}(\omega)_{\text{bulk}}$ comme indiqué sur la figure 66 :

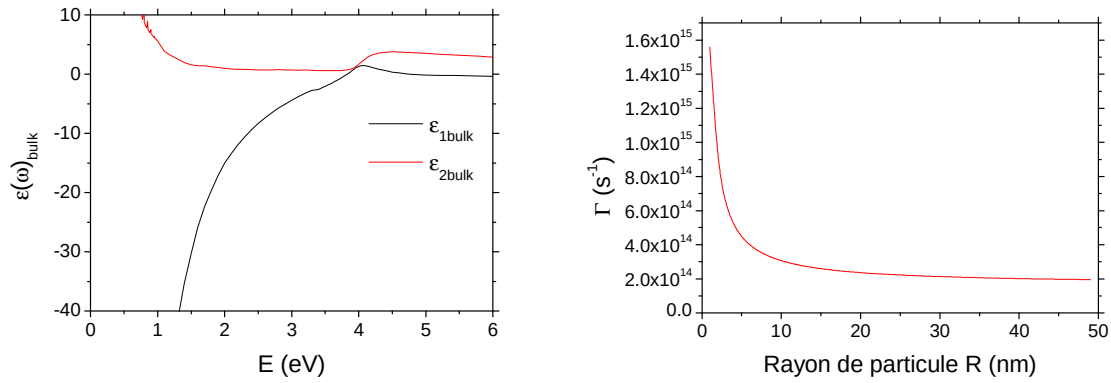


Fig.66 : A gauche : données du Palik, le seuil des transitions interbandes est situé à environ 3,9eV. A droite : évolution de $\Gamma(R)$ pour différentes valeurs de rayon.

Les données permettent d'obtenir $\varepsilon_1(\omega)_{bulk}$ et $\varepsilon_2(\omega)_{bulk}$ en fonction de l'énergie, ces évolutions correspondent bien à la littérature [130,84].

3.3.1 Modèle de Mie

Nous avons déterminé les sections efficaces d'absorption des particules d'argent en introduisant les paramètres suivants : $V_f = 1,39 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$; $A=1$, $\omega_p=9,02\text{eV}$, $\hbar/t_0=0,11\text{eV}$ et extraits de l'annexe 10. De cette manière nous vérifions que la fréquence de collision des électrons $\Gamma(R)$ augmente de manière critique lorsque la particule devient très petite (équations 60 et 61 du chapitre 1.6.3.2.). La figure 67 représente la courbe compilée sans lissage de la section efficace d'absorption, pour une particule d'argent métallique de 20nm de rayon et un indice de verre $n=1,5$:

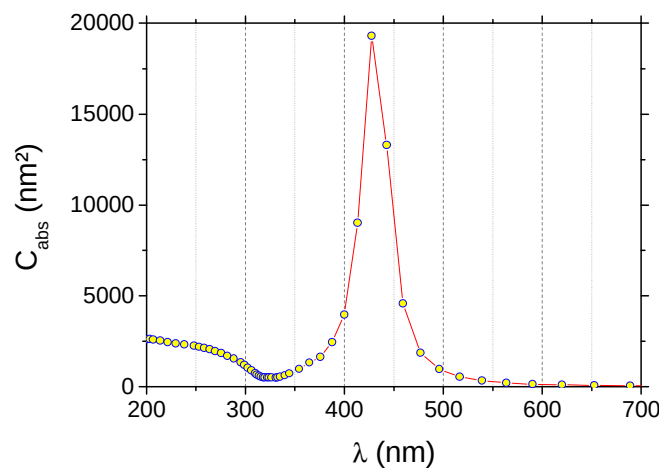


Fig.67 : Modélisation de la section efficace d'absorption en tenant compte des données de Palik pour l'argent massif, pour $n=1.5$, $r=20\text{nm}$.

En général, les auteurs [131,132] font apparaître des évolutions pour le cuivre et l'argent en énergie dans les publications, pour le besoin de l'étude de la coloration nous les représenterons en longueur d'onde. La résonance se situe donc théoriquement à 430nm et la région de 200 à 325nm correspond aux transitions interbandes du métal. La forme rappelle bien la littérature (figure 39 chapitre 1.6.2.). Nous notons que le nombre de données de Palik ne permet pas d'obtenir précisément les valeurs d'intensité à la résonance. Si maintenant on fait varier les paramètres, la figure 68 montre que l'intensité augmente en fonction de la taille des particules et que la résonance se décale vers les courtes longueurs d'ondes quand l'indice du milieu environnant diminue :

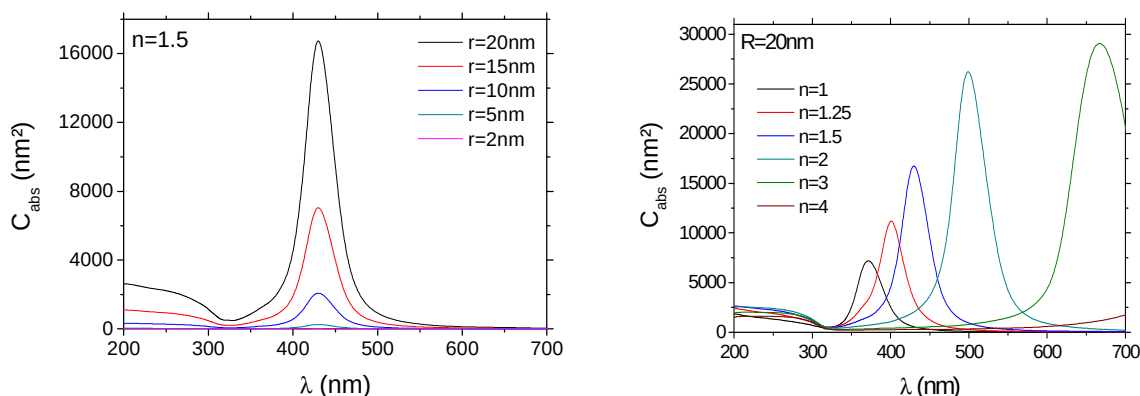


Fig.68 : A gauche : modélisation des sections efficaces d'absorption pour différentes valeurs de rayons de particules d'argent avec $n=1,5$. Les courbes sont lissées. A droite : modélisation des sections efficaces d'absorption pour différentes valeurs d'indice n pour des particules d'argent de rayon $r=20\text{nm}$. Les courbes sont lissées.

D'après ces deux évolutions en taille de particules et en indice de la matrice, les transitions intrabandes du métal peuvent donc intervenir dans le processus d'absorption sur une région étendue de 350nm à 500nm voire plus si l'on considère des variations de l'indice applicables à nos verres (approximativement $1 < n < 2$). L'influence des transitions interbandes est localisée entre 200 et 325nm pour une taille définie et varie peu avec l'indice. Les particules sont ici supposées sphériques, un facteur de forme comme supposé au chapitre 3.2.4. peut en outre modifier ces conditions. Nous verrons dans la suite de l'étude qui présente les résultats obtenus lors des différents apports d'énergie au laser que ces compilations nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'agrégation. Nous avons également compilé les sections efficaces d'absorption pour le cuivre lorsque l'on fait varier la taille de particules et même remarque que pour l'argent, l'intensité augmente, il faut noter que la

résonance est moins marquée que pour l'argent car la contribution des transitions interbandes est beaucoup plus importante dans ce cas :

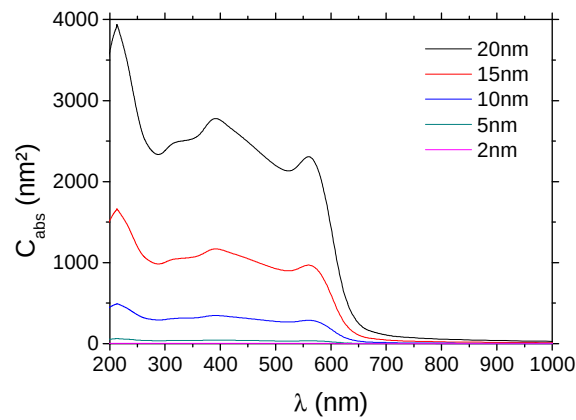


Fig.69 : Modélisation des sections efficaces d'absorption pour différentes valeurs de rayons de particules de Cuivre avec $n=1,5$. Les courbes sont lissées. Les paramètres sont les suivants : $V_f = 1,57 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$; $A=1, \omega_p=10,8\text{eV}$, $\hbar/t_0=0,15\text{eV}$.

Ce modèle de la résonance du cuivre pourra être utilisé pour une étude future de verres contenant directement des oxydes de cuivre dans la masse.

3.3.2 Modèle de Maxwell-Garnett

Si maintenant l'on s'intéresse à l'influence d'un facteur de remplissage f par la théorie du milieu effectif (chapitre 1.6.3.4.), il est possible de déterminer les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique totale connaissant la valeur de $\Gamma(R)$ (indirectement la valeur de rayon), on déduit alors les paramètres X et Y en introduisant la constante diélectrique effective. Pour cette étude, nous considérerons que la valeur est réelle et constante avec $\epsilon_b = 4,2$ choisit arbitrairement en première approximation, le but étant, ici de montrer l'influence du facteur de remplissage :

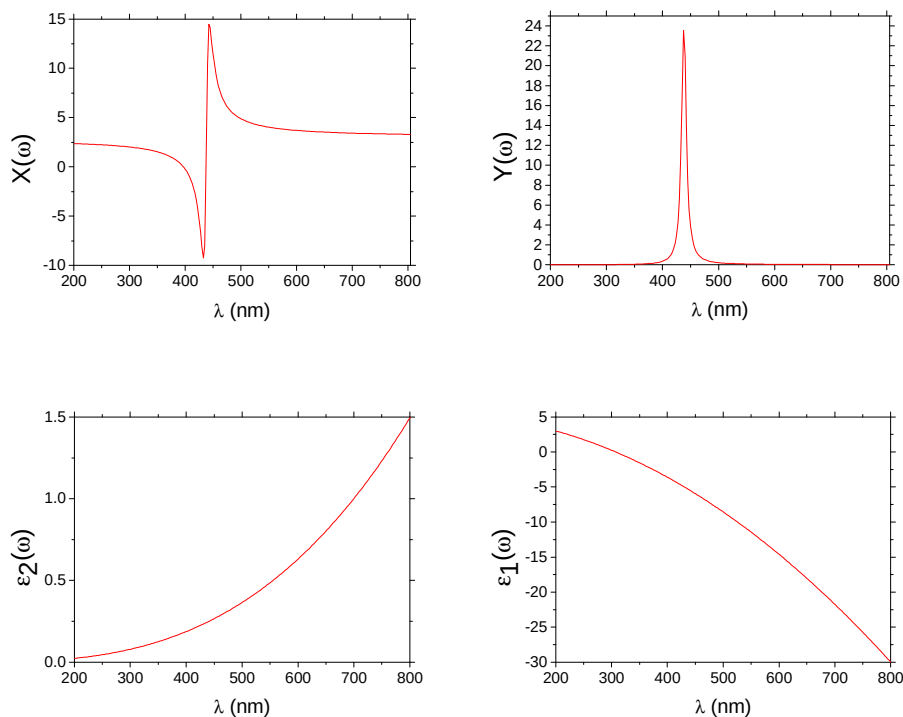


Fig.70 : Détermination des paramètres du coefficient d'absorption pour $\Gamma(R)=10^{14}$, $\epsilon_h = 2,3$, $\epsilon_b = 4,2$ et $f=0,1$. En haut : paramètres de calcul X et Y . En bas : parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique totale $\epsilon_i(\omega)$.

D'après les équations (73) et (74) du chapitre 1.6.3.4., la RPS se situe approximativement à 440nm pour une petite particule si l'on considère 10% d'argent contenu dans le volume du verre (fig.74). Une légère déformation de la résonance apparaît (attention cependant car ϵ_b dans ce cas est choisi arbitrairement afin de simplifier le problème et d'avoir suffisamment de données pour la représentation graphique).

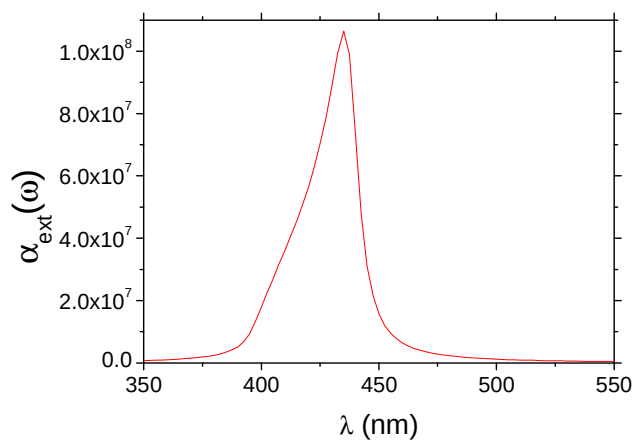


Fig.71 : Détermination de alpha avec $\Gamma(R)=10^{14}$ et $\epsilon_h = 2,3$ et $f=0,1$.

Si maintenant l'on fait varier $\varepsilon_h = n^2$ et donc l'indice de la matrice (fig.75), on note un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (red-shift) de la résonance ce qui confirme la tendance prévue par la théorie de Mie :

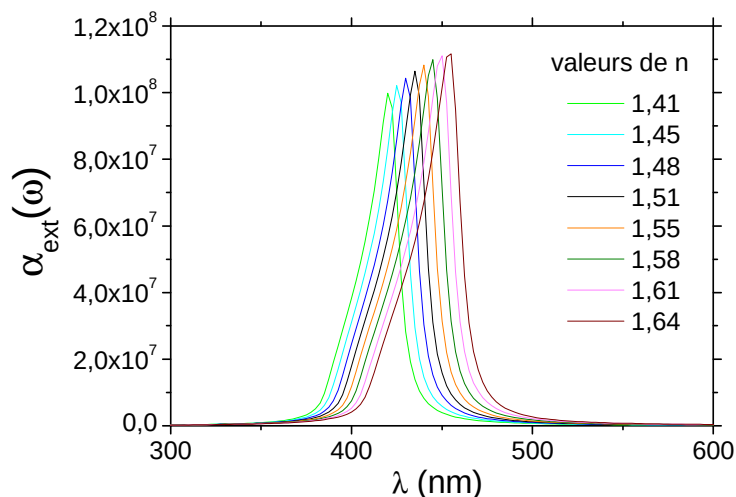


Fig.72 : Spectres d'absorption d'un verre contenant des particules Ag calculées avec la théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett) en variant $\varepsilon_h = n^2$, avec : $\Gamma(R) = 10^{14}$ et $f = 0,1$.

Tout l'intérêt réside cependant dans l'évolution obtenue lorsque l'on agit sur le facteur de remplissage, on voit nettement qu'une déformation significative de la courbe est causée en même temps qu'un red-shift et une augmentation de l'intensité pour des concentrations allant de 5% à 30% :

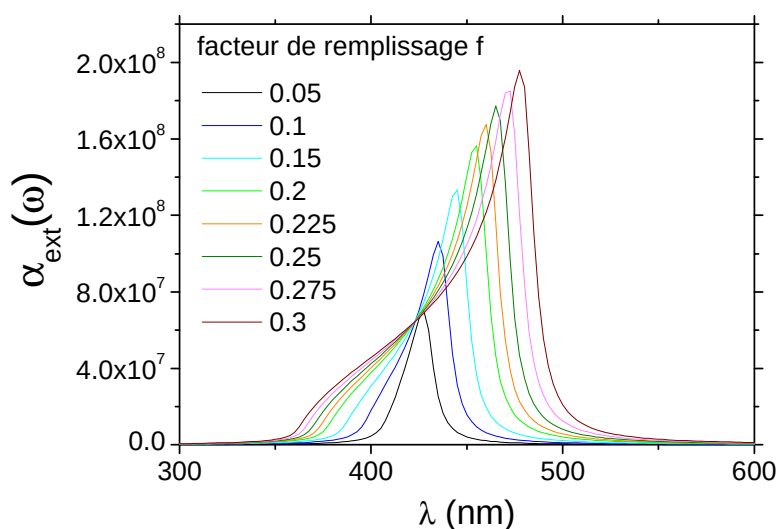


Fig.73 : Spectres d'absorption d'un verre contenant des particules Ag calculées avec la théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett) en variant f avec : $\Gamma(R) = 10^{14}$ et $\varepsilon_h = 2,3$.

Ces nouvelles données doivent être prises en considération et permettent l'interprétation des analyses des échantillons dont on aura fait varier le temps d'échange ionique. Plus le taux d'argent augmente, et plus l'absorption est étendue vers les courtes longueurs d'onde, en même temps la résonance fait un red-shift. Une dernière information non négligeable que l'on peut extraire de ce modèle est l'influence indirecte de la taille par le paramètre $\Gamma(R)$ car inversement proportionnel à R :

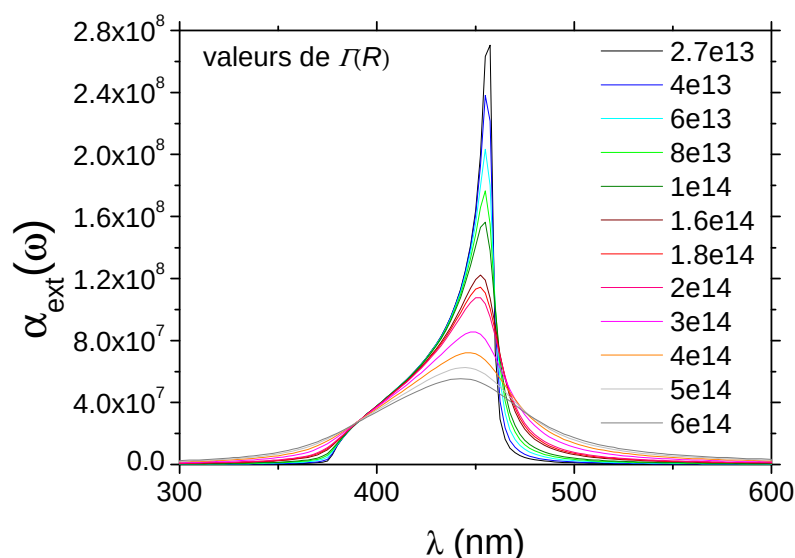


Fig.74 : Spectres d'absorption d'un verre contenant des particules Ag calculées avec la théorie du milieu effectif (Maxwell-Garnett) en variant $\Gamma(R)$ avec : $f=0,1$ et $\epsilon_h=2,3$.

La résonance sera d'autant plus marquée si les particules sont grosses, ce qui ne représente pas de réelle surprise finalement puisque c'est ce que nous avons déjà remarqué avec le modèle de Drude, cependant la contribution de déformation augmente l'élargissement pour les faibles tailles, en d'autres termes plus il y aura d'argent pour une petite taille de particules et plus il sera difficile d'identifier la nature des éléments absorbants. On remarque que la densité optique reste relativement proportionnelle aux variations de concentration pour une même taille :

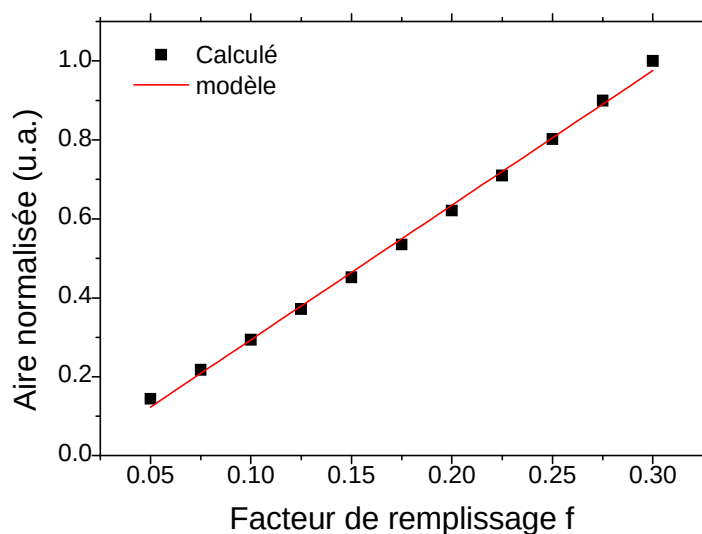


Fig.75 : Evolution de l'aire normalisée en fonction du facteur de remplissage. $R^2=0,99764$; $X^2=0,00021$; Aire= $3,41045+0,01387f$

Peu de publications abordent l'influence du facteur de remplissage de Maxwell-Garnet, cependant on retrouve le même type d'évolution que [133] mais pour des positions spectrales beaucoup plus élevées (entre 800 et 1000nm). Si maintenant l'on tient compte des variations de ε_b :

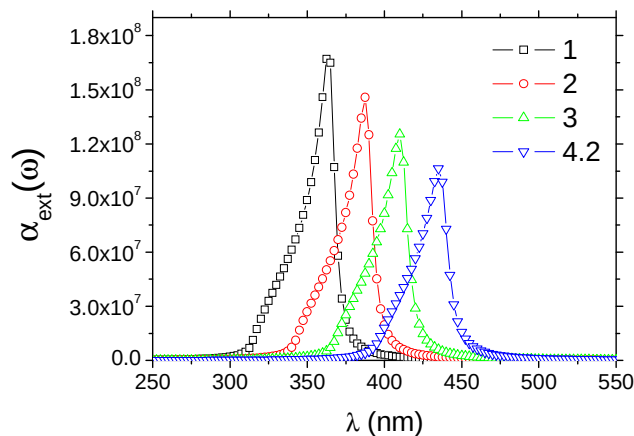


Fig.76 : Influence de ε_b dans la détermination du coefficient d'absorption pour $f=0,1$, $\varepsilon_h=2,3$ et $\Gamma(R)=10^{14}$.

Ces variations sont conséquentes sur le poids spectral et la position, par contre l'allure générale du spectre est peu changeante et il y a notamment toujours présence de la déformation vers les courtes longueurs d'onde.

Pour résumer, la modélisation de la résonance permet de mieux appréhender les résultats obtenus lors des études d'échange ionique et surtout de recuit effectuées aux chapitres 3.1 et 3.2. Elle permet en outre de montrer que dans certains cas la taille des particules devenant trop petite, l'effet du coefficient de collision devient très important et induit un élargissement de la résonance pouvant atteindre 150nm sans affecter pour autant la position de la résonance. L'augmentation de la taille n'est pas le critère le plus probant de la l'augmentation d'intensité des RPS après recuit d'après la modélisation par le modèle de Drude. Par contre, l'augmentation du facteur de remplissage induit une déformation vers les courts λ et provoque un red-shift constaté dans de nombreux cas étudiés en même temps que l'augmentation de l'intensité. Un autre facteur malheureusement est à prendre en considération ce qui rend compliqué l'interprétation : le facteur de remplissage est variable pour chaque profil étudié, les études effectuées au MEB montrent que la concentration varie en fonction de la profondeur surtout pour les temps longs d'échange dès l'apparition de profils en gradient d'indice. L'idéal pour étudier l'effet du facteur de remplissage serait d'obtenir des verres contenant des répartitions homogènes en argent sur la profondeur sondée après recuit. Une première solution consisterait à appliquer un champ électrique dans des verres dont on fait varier la teneur en sodium, pour lesquels on applique ensuite un recuit contrôlé et légèrement inférieur à T_g pendant un temps le plus court possible afin de limiter la rediffusion des ions. Une deuxième solution consisterait à étudier essentiellement les temps courts d'échange purement thermique et d'appliquer un premier recuit long à 300°C permettant l'homogénéisation et ensuite un recuit à 450°C pour précipiter les particules. Enfin une autre solution serait d'utiliser directement des verres d'oxydes d'argent de teneurs variées.

3.4 Irradiation laser

La technique d'irradiation laser pulsé est décrite au chapitre 2.1.4. Dans cette partie, je présenterais la campagne d'irradiation nanoseconde réalisée à Chartres dans le but de faire précipiter directement l'argent contenu dans les verres échangés en particules métalliques. Dans ce cas le régime est thermique et l'interaction avec le faisceau laser se produit en surface du verre. D'autres expérimentations ont été réalisées à Lille sur la ligne d'irradiation femtoseconde dans le but de modifier les particules déjà contenues dans les verres recuits ou de générer des défauts dans les verres échangés pour ensuite favoriser la précipitation lors d'un recuit complémentaire. Le régime d'irradiation dans ce cas est athermique et l'interaction avec le faisceau se fait dans le volume du verre.

3.4.1 Irradiation laser nanoseconde

Jean-Philippe Blondeau et al. avaient réalisé des expérimentations avec ce type de laser à la longueur d'onde $\lambda=532\text{nm}$, ils montrent pour un échantillon échangé trois minutes que ce régime d'irradiation favorise la croissance de nanoparticules d'argent en fonction de la fluence déposée et que l'ablation est également provoquée avec redéposition de matière à la périphérie de l'impact [134] :

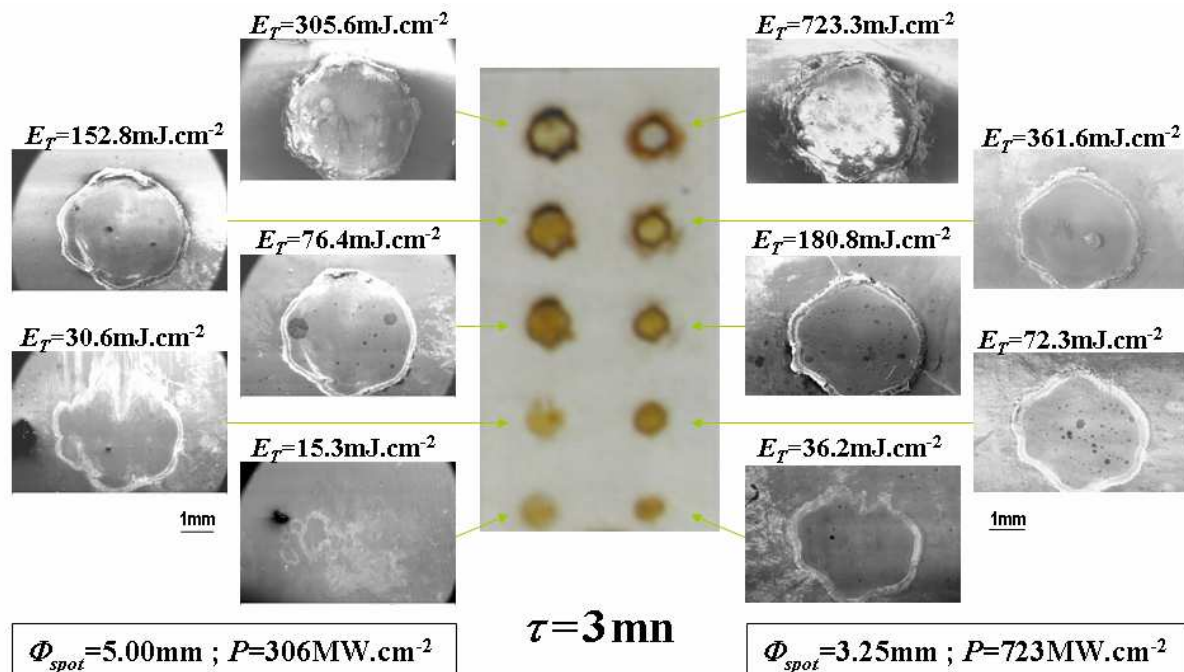


Fig.77: Lame irradiée vue de dessus pour différentes fluences [134].

Pour cette campagne expérimentale réalisée à Chartres en collaboration avec l'entreprise Quantel (voir chapitre 2.1.4.1.), nous avons utilisé le laser Nd:YAG dans le but de faire précipiter directement en nanoparticules. Pour cette étude nous avons utilisé les verres de type lame de microscope échangés à 400°C , ci-dessous sont représentés les spectres d'absorption UV/Visible :

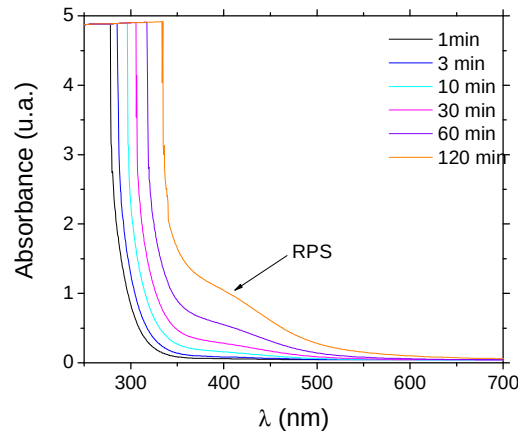
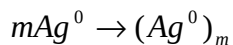
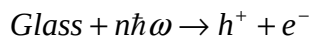


Fig.78 : Spectres UV-Visible d'échantillons échangés dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à 400°C pour des temps variés.

Les transitions interbandes du métal situées entre 200 et 325nm favorisent cette augmentation. La résonance apparaît après 10 minutes d'échange. Nous avons irradié ces échantillons avec le deuxième et le quatrième harmonique du laser (annexe 2D), respectivement à $\lambda=532\text{nm}$ (2.33eV) et $\lambda=266\text{nm}$ (4.66eV). La gamme d'acquisition est située entre 250 et 700nm. L'absorption augmente dans le bleu à cause de l'introduction des ions argent et la formation de liaisons Ag-O. Le laser utilisé délivre 150mJ à 1064nm pendant 4ns avec un taux de répétition de 10Hz et une section transversale gaussienne. Trois principaux paramètres varient durant nos investigations (voir chapitre 2.1.4.3.) : le temps d'immersion τ , la fluence d'un tir laser seul E et le nombre Nb de tirs lasers qui déterminent la fluence totale E_T déposée sur l'échantillon. I représente l'intensité. A 532nm, le laser est directement injecté sur le verre avec une fluence de 0.55J/cm² et une taille de faisceau de 12.6mm² où il traverse une lentille de focale 50cm, dans ce cas la fluence est 1.6J/cm² pour une taille de faisceau de 4mm². A 266nm, le faisceau est injecté directement sur le verre avec une fluence de 0.12J/cm² et une taille de faisceau de 12.6mm². L'augmentation du nombre de tirs typiquement entre 10 et 400 permet de faire varier l'énergie totale déposée sur l'échantillon. Dans tous les cas la formation de nanoparticules d'argent peut être décrite comme suit [54, 84] :



Où n est le nombre de photons ; h est un trou ; e^- est un électron et m le nombre d'atomes Ag formant la particule. L'irradiation laser induit une large bande d'absorption

autour de 425nm qui est assignée à l'argent métallique (RPS). Les figures 79, 81 et 82 ci-dessous montrent l'évolution des spectres d'absorption sous l'effet de l'irradiation (la croissance de la fluence totale E_T est due à l'accroissement du nombre de tirs de 10 à 200) pour un temps fixé d'échange $\tau=60\text{min}$ respectivement pour $\lambda=532\text{nm}$ ($E=1.6\text{J}/\text{cm}^2$ et $E=0.55\text{J}/\text{cm}^2$) et $\lambda=266\text{nm}$, $E=0.12\text{J}/\text{cm}^2$. Le changement de coloration de jaune à marron est visible sur la figure 80 et en accord avec l'augmentation du nombre de tirs.

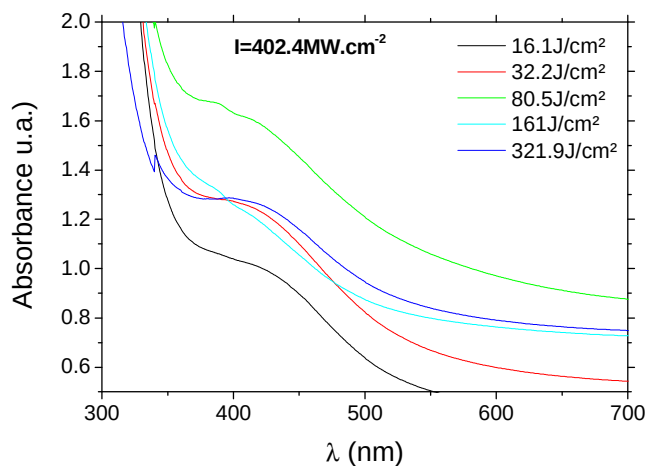


Fig.79 : Echantillon échangé à $\tau=60\text{min}$ après irradiation à $\lambda=532\text{nm}$ avec une énergie de pulse $\approx 64\text{mJ}$, $E=1.6\text{J}/\text{cm}^2$ par tir (10 à 200 tirs).

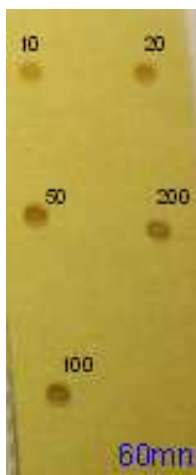


Fig.80 : Echantillon échangé après irradiation avec un laser nanoseconde YAG à 532nm ; $E=1.6\text{J}/\text{cm}^2$ de 10 à 200 tirs.

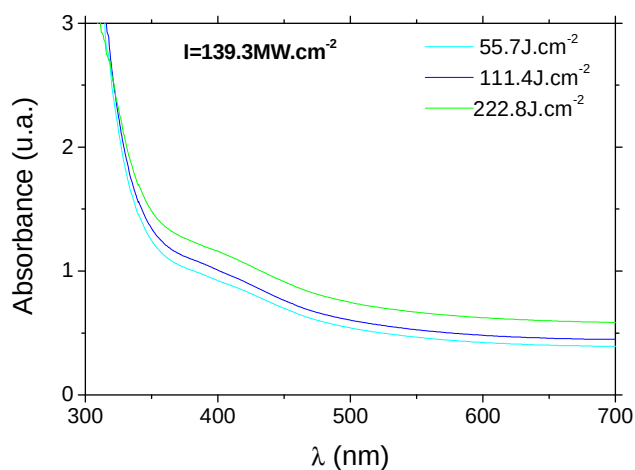


Fig.81 : Echantillon échangé après irradiation avec un laser nanoseconde YAG à 532nm avec une énergie de pulse ≈ 70 mJ ; $E=0.55$ J/cm² par tir.

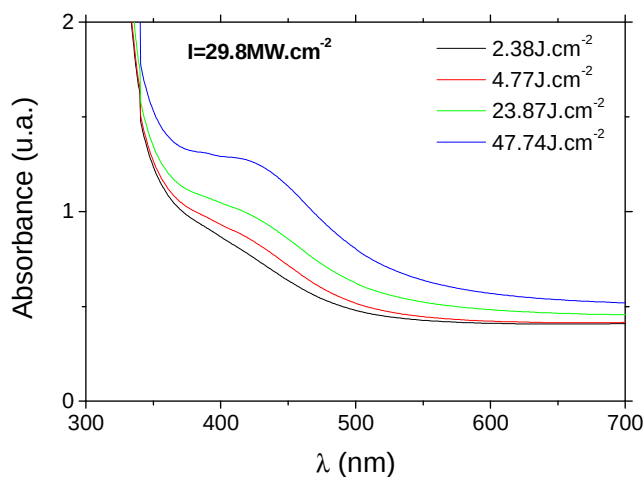


Fig.82 : Echantillon échangé après irradiation avec un laser nanoseconde YAG à 266nm avec une énergie de pulse ≈ 15 mJ ; $E=0.12$ J/cm² par tir.

Nous observons une augmentation de l'intensité d'absorption pour une fluence totale en dessous de $E_T=80$ J/cm² (voir figure 79 pour $\lambda=532$ nm et $E=1.6$ J/cm²) et une baisse au dessus qui est corrélée à un mécanisme de croissance de particules puis de dissolution ou de disparition du champ de mesure pour les plus hautes énergies. La figure ci-dessous montre une proposition de modélisation de la résonance de plasmon de surface :

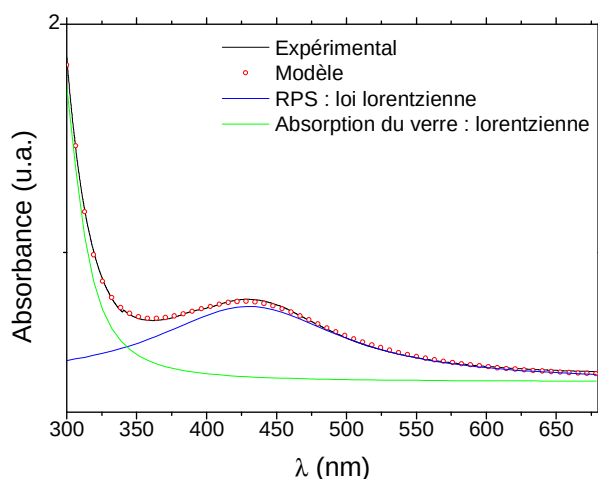


Fig.83 : Exemple de modélisation du spectre d'absorption par des lois lorentziennes.

Chaque spectre a été identifié par deux lois lorentziennes dans chaque configuration d'irradiation, on représente ainsi l'évolution du pic de la RPS en fonction du temps d'échange :

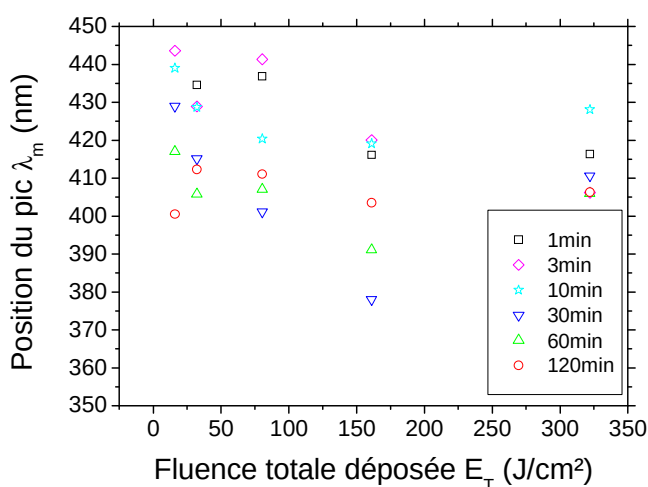


Fig.84 : Evolution de la position du pic de RPS après irradiation au YAG à $\lambda=532\text{nm}$, énergie par pulse $\approx 64\text{mJ}$, taille du faisceau $\approx 4\text{mm}^2$, $E=1.61\text{J/cm}^2$, $I=402.4\text{MW/cm}^2$.

Quelque soit le temps d'échange, on note un blue-shift pour les faibles fluences totales déposées jusqu'à 161 J/cm^2 puis un red-shift, ceci s'explique par le fait qu'il y a en premier lieu précipitation en particules puis un effet de matrice à considérer du à l'ablation du verre (et donc diminution de l'argent dans le champ d'observation). L'ajustement du modèle devient dans ce cas plus difficile à obtenir car l'intensité est abaissée et des déformations sont

à considérer. Cette tendance au blue-shift est observée dans la figure pour $\lambda=532\text{nm}$ et $E=0.55\text{J/cm}^2$, ainsi la fluence diminue globalement de 55.7 à 222.8 J/cm^2 :

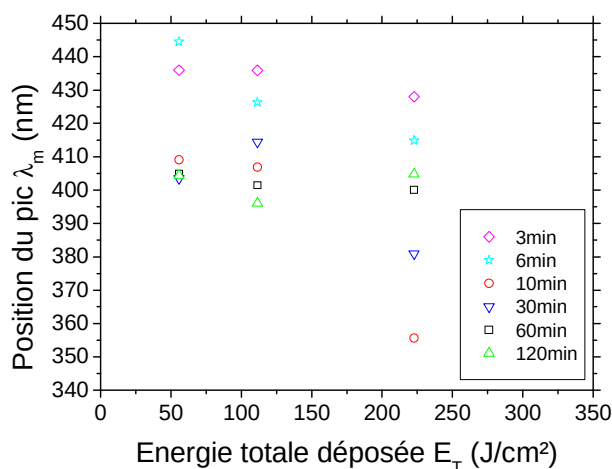


Fig.85 : Evolution de la position du pic de RPS après irradiation au YAG à $\lambda=532\text{nm}$, énergie du pulse $\approx 70\text{mJ}$, taille du spot $\approx 12.6\text{mm}^2$, $E=0.55\text{J/cm}^2$, $I=139.3\text{MW/cm}^2$.

Des variations moins nettes sont cependant à considérer pour les verres échangés 60 et 120 minutes, l'irradiation à $\lambda=266\text{nm}$ et $E=0.12\text{J/cm}^2$ montre cette fois-ci un comportement différent :

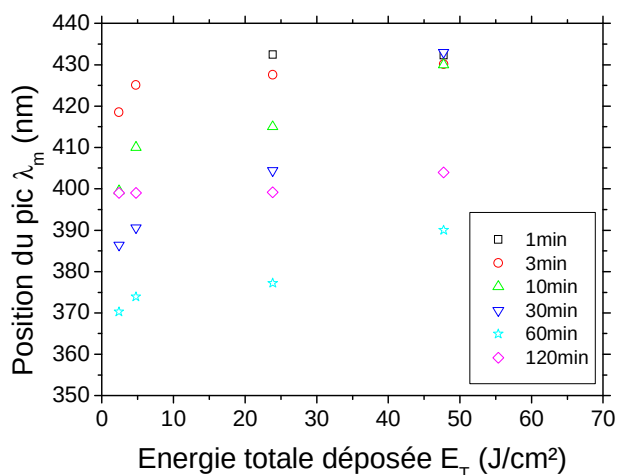


Fig.86 : Evolution de la position du pic de RPS après irradiation au YAG à $\lambda=266\text{nm}$, énergie du pulse $\approx 15\text{mJ}$, taille du faisceau $\approx 12.6\text{mm}^2$, $E=0.12\text{J/cm}^2$, $I=29.8\text{MW/cm}^2$.

On constate pour ces conditions une augmentation régulière de la position du pic de 2.4 à 47.7 J/cm^2 pour $\lambda=266\text{nm}$. Cette tendance est significative d'une croissance de particules. Cette longueur d'onde d'irradiation est dans la fenêtre d'absorption du verre et du

métal (la transition interbande de l'argent est localisée entre 200 et 300nm) et loin de la résonance de la RPS de l'argent qui est localisée autour de 425nm, ce qui permet de limiter les effets thermiques. Dans ces conditions à $\lambda=266\text{nm}$, la RPS apparait pour des énergies plus basses que pour une irradiation à $\lambda=532\text{nm}$, ce qui signifie que l'irradiation est plus efficace, notamment si l'on compare les 3 expériences pour une fluence située entre 30 et 60 J/cm². La figure ci-dessous montre l'ablation obtenue à $\lambda=532\text{nm}$ pour une intensité $I=306\text{MW/cm}^2$:

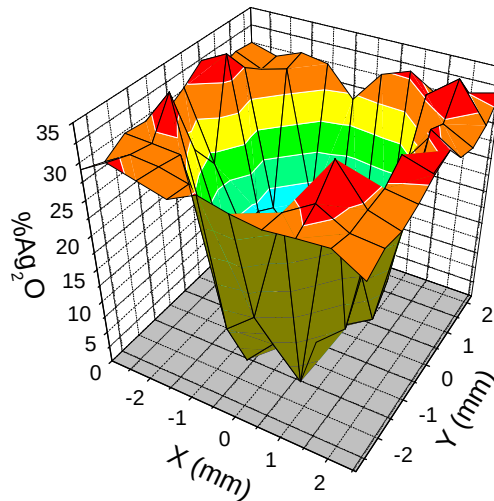


Fig.87 : Evolution de la concentration d'argent par cartographie de l'impact laser effectuée après irradiation à $\lambda=532\text{nm}$ pour une fluence totale élevée.

Il apparait que certaines conditions d'intensité et de fluence favorisent l'ablation au détriment de la coloration, il conviendra de discuter d'un éventuel seuil de dommage provoqué par la formation des nanoparticules d'argent. Des travaux sont en cours en collaboration avec le laboratoire de photonique de l'institut de physique de Cracovie, notamment dans le but de comprendre l'origine de la formation du plasma qui provoque l'ablation.

3.4.2 Irradiation laser femtoseconde

L'irradiation femtoseconde ultracourte de verres silicatés a été effectuée à Lille au phLAM à deux longueurs d'onde différentes après échange ionique à l'argent (chapitre 2.1.4.2.). Deux lames de microscope ont été préparées par immersion dans un mélange composé de 10 % AgNO₃-NaNO₃ en concentration molaire porté à la température $T = 320^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes et 4 heures, un échantillon irradié a ensuite été recuit. L'objectif principal de cette étude est d'une part d'irradier l'échantillon directement après échange ionique à la longueur d'onde de $\lambda=800\text{nm}$ afin d'induire des défauts dans le verre pour ensuite favoriser la

précipitation en particules d'argent métallique après recuit thermique, d'autre part d'irradier l'autre échantillon échangé puis recuit contenant déjà des nanoparticules d'argent métallique à $\lambda=400\text{nm}$ dans le but de modifier en taille ou en forme ces particules contenues dans le verre. Le « gap électronique » typique de la silice est d'environ 8eV. Pour permettre la transition d'un électron depuis la bande de valence à la bande de conduction, il est nécessaire d'exciter quasi-simultanément six électrons à $\lambda=800\text{nm}$ (énergie d'un électron de 1.55eV) ou de trois électrons à $\lambda=410\text{nm}$ (énergie de 3eV).

3.4.2.1 Irradiation à $\lambda=400\text{nm}$

Dans ce régime d'irradiation il est possible d'agir sur les nanoparticules d'argent déjà présentes dans le verre [135 à 138]. Les auteurs irradient des échantillons de composition semblables pour des intensités comprises entre 0.5 à 2.10^{16}W/m^2 avec des durées de pulse comprises entre 200 et 120fs. De cette manière ils induisent un facteur de dépolarisation et déforment les particules contenues dans le verre. La table 2 en annexe 3C reporte les conditions d'irradiation, l'intensité par pulse déduite est $I=4.85 \times 10^{15}\text{W/m}^2$ qui est en dessous d'une valeur critique donnée pour ce type de matériau de 10^{13}W/cm^2 [91] ce qui nous permet d'évaluer que l'irradiation se déroule en régime de photo ionisation (annexe 3D). Les spectres d'absorption en fonction de la fluence (88.1 to 705.2kJ/m^2) obtenus sont montrés sur la figure ci-dessous ainsi que l'image de l'échantillon :

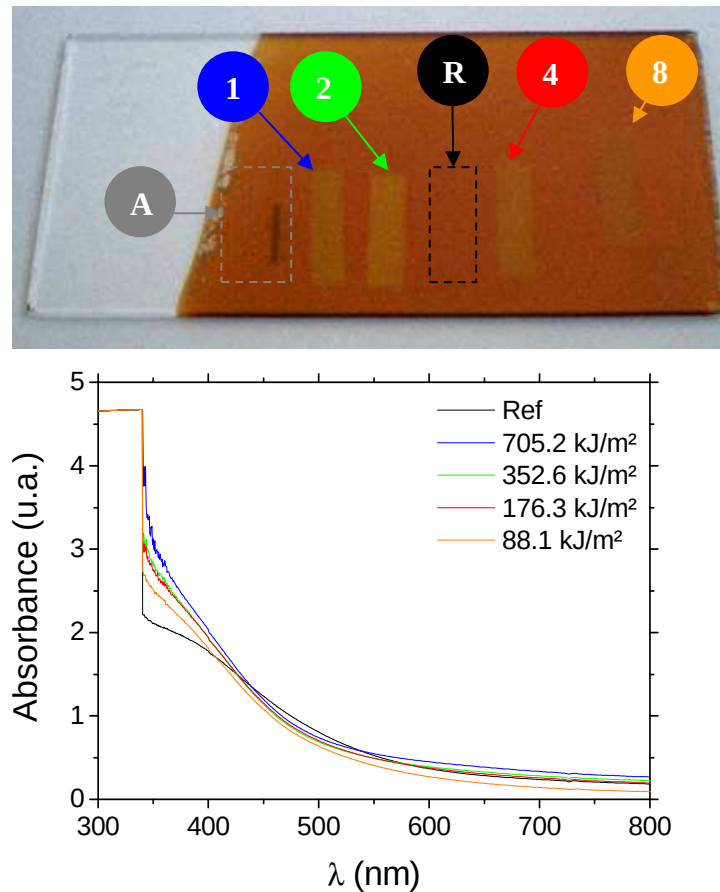


Fig.88 : Spectres d'absorption pour un échantillon échangé (10%AgNO₃ dans NaNO₃ à T=320°C pendant 4h et recuit 1h à 450°C (R : Ref)). L'échantillon a été irradié à $\lambda=400\text{nm}$ pour différentes fluences déduites des vitesses de balayage (0.1 à 0.8mm/s). (A) représente une zone de test où l'ablation apparaît.

Nous constatons qu'il y a présence d'une absorption autour de 400nm dont l'origine a été déjà bien étudiée (RPS), ce verre possède une population de particules de quelques nanomètres de diamètre. Après irradiation pour différentes fluences, on constate des déformations de cette contribution occasionnées par l'absorption de l'argent métallique puisque l'on irradie à 400nm, chaque spectre a été ajusté par deux contributions gaussiennes G1 et G2 afin de mettre en évidence des effets éventuels de dépolarisation :

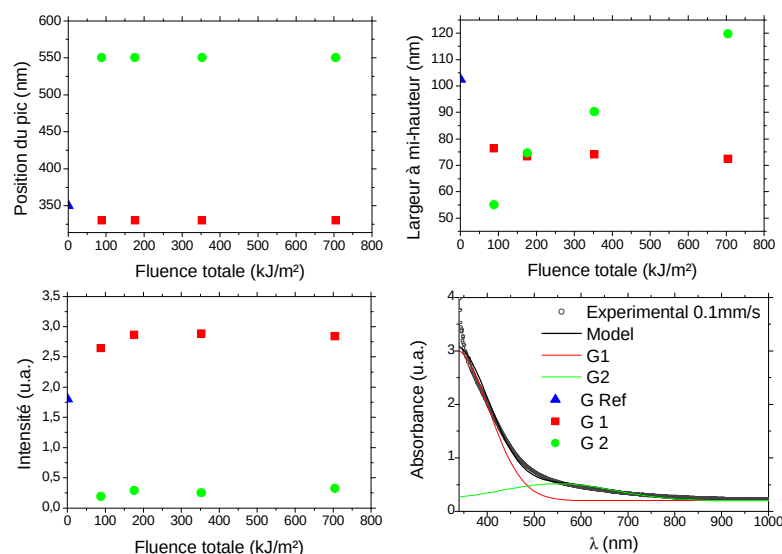


Fig.89 : Traitement des spectres pour l'échantillon échangé 4h dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à T=320°C puis recuit 1h à 450°C. Ce verre a ensuite été irradié à 400nm.

La première contribution est située approximativement à $\lambda_p=350\text{nm}$ pour le verre de référence sans effet de dépolarisation, puis sous l'effet de l'irradiation, on voit apparaître une deuxième contribution à $\lambda_p=550\text{nm}$. Cette proposition de modélisation permet d'évaluer les tendances d'évolution en intensité et en largeur à mi-hauteur. On considère que les positions des deux contributions restent globalement stables à 325nm et 550nm. L'intensité des contributions augmente très légèrement avec la fluence, quant à la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ de G1, elle reste stable par contre celle de G2 augmente ce qui favorise la tendance à la déformation ou dissolution (augmentation de cette probable dépolarisation).

3.4.2.2 Irradiation à $\lambda=800\text{nm}$

Les auteurs irradient à cette longueur d'onde $\lambda=800\text{nm}$ à des intensités comprises entre 10^{14} et 2.10^{16}W/m^2 pour une durée de pulse de 120fs [139 à 141], puis différents recuits sont réalisés pour révéler une coloration localement. Une seconde expérience en régime femtoseconde a consisté à irradier à la longueur d'onde de $\lambda=800\text{nm}$ afin de vérifier les mécanismes dans la zone d'absorption la plus faible d'un verre échangé. Dans ce cas l'intensité par pulse est de $6.48 \times 10^{15}\text{W/m}^2$ (annexe 3C), cette valeur est inférieure au seuil de photo ionisation mis en évidence dans la thèse de Nicolas Sanner (annexe 3D). Après irradiation d'une lame de microscope échangée 10 minutes à 320°C, nous avons mesuré les spectres d'absorption de différentes régions pour différentes fluences :

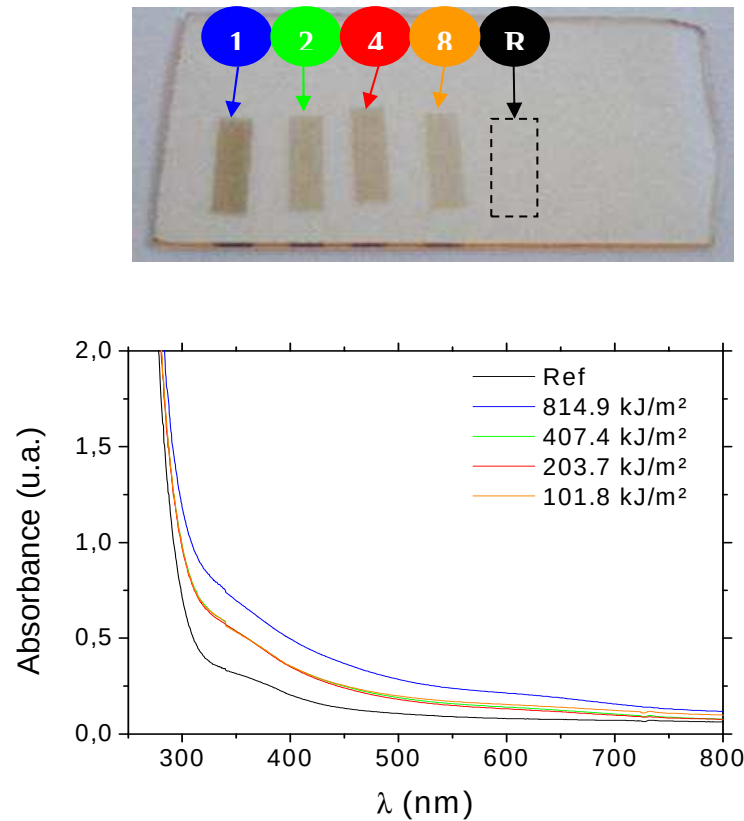


Fig.90 : En haut : photo du verre échangé après irradiation de différentes zones balayées. En bas : spectres d'absorption de l'échantillon échangé dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^\circ\text{C}$ pendant 10min (Ref). L'échantillon a ensuite été irradié à $\lambda=800\text{nm}$ pour différentes fluences ou vitesses de balayage (0.1 to 0.8mm/s).

Nous constatons une coloration grisée dans tout le volume du verre ainsi qu'une augmentation globale de l'absorbance étendue sur toute la gamme mesurée. Dans le but d'identifier l'origine de ces modifications du point de vue purement qualitatif, nous avons soustrait le spectre le plus significatif du verre irradié de celui non irradié, ceci nous permet de mettre en évidence différentes contributions d'absorption :

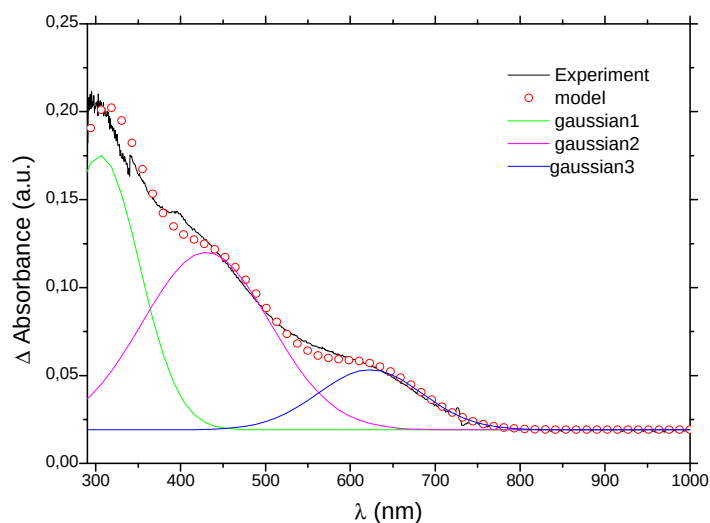


Fig.91 : Identification des défauts par soustraction entre la zone non irradiée et celle irradiée à la vitesse de balayage de 0.1mm/s. Les types de défauts sont les centres E' : 305nm (G1) ; NBOHC1 : 430nm (G2) ; NBOHC2 : 623nm (G3).

Le résultat obtenu est conforme à une somme de trois contributions gaussiennes que l'on associe à des types de défauts connus générés dans le verre (voir chapitre 1.2.8.4.). L'évaluation de ces différentes contributions gaussiennes nous permet de dire que ces défauts sont respectivement attribués à des centres E' ($\equiv \text{Si}\cdot$) à 305nm et NBOHC ($\equiv \text{Si}-\text{O}$) à 430nm et 623nm. Ce verre, une fois recuit selon le processus décrit en annexe 3E permet d'obtenir un changement de coloration significatif des régions irradiées. La figure 92 permet de visualiser les effets obtenus du point de vue de la coloration et d'identifier les modifications des spectres d'absorption obtenus après les différentes étapes de recuit :

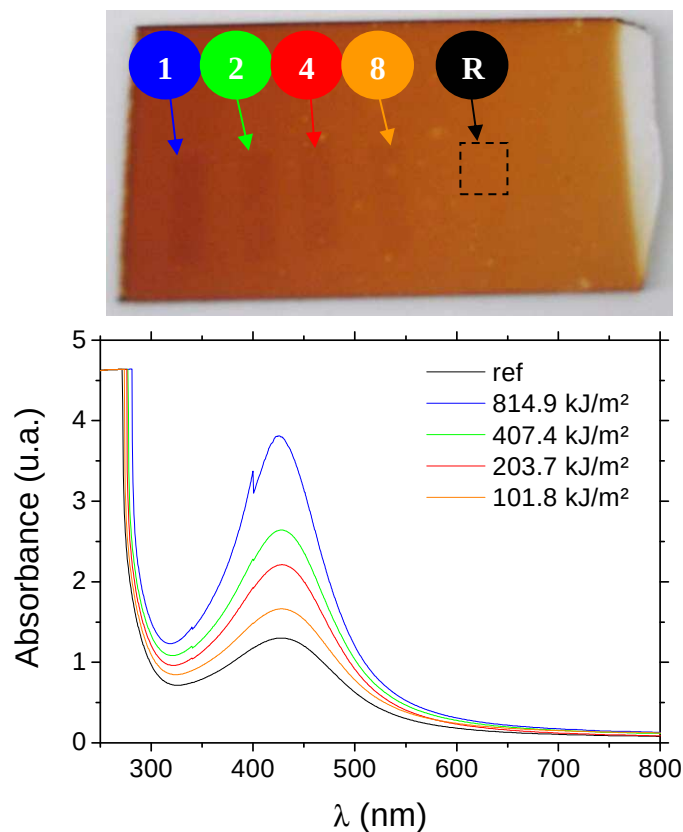


Fig.92 : Spectres d'absorption de l'échantillon échangé dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à T=320°C pendant 10min (Ref). L'échantillon a ensuite été irradié à $\lambda=800\text{nm}$ à des vitesses de balayage variées (0.1 to 0.8mm/s) puis recuit à différentes températures afin de révéler une coloration.

Une résonance apparaît clairement à 425nm significative de l'absorption d'argent métallique, sa densité optique augmente avec la fluence totale déposée de 101.8 à 814.9 kJ/m². Les spectres ont été modélisés par deux contributions lorentziennes comme le montre la figure suivante :

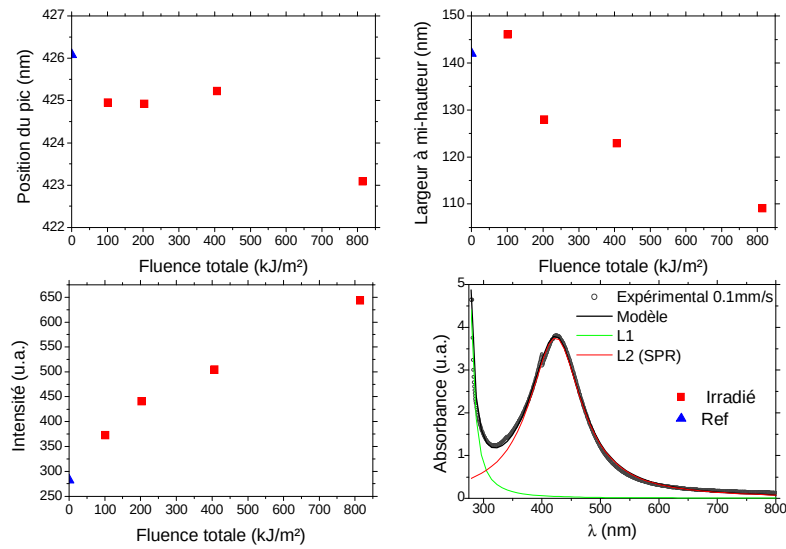


Fig.93 : Modélisation du spectre d'absorption pour un verre échangé dans 10%AgNO₃-NaNO₃ à T=320°C pendant 10min (Ref). L'échantillon a ensuite été irradié à $\lambda=800\text{nm}$ pour différentes vitesses de balayage (0.1 à 0.8mm/s) puis recuit suivant un processus définit. Evaluation des paramètres de la RPS (L2).

L'évolution des paramètres d'intensité, de largeur à mi-hauteur et de position du pic est conforme à une croissance de particules en fonction de la fluence totale déposée (chapitre 3.3.). En effet la position du pic reste sensiblement centrée entre 423 et 426nm (peu d'influence de la matrice et aucune influence du facteur de remplissage en argent), la largeur diminue et l'intensité augmente conformément à la modélisation obtenue lors de la détermination des sections efficaces d'absorption. D'après ces constats la création de défauts par cette technique d'irradiation favorise la précipitation et la croissance de particules sphériques d'argent de taille significative. Dans ce cas il est possible de donner une estimation rapide du rayon moyen de ces particules (R) calculé à l'aide des paramètres suivants : FWHM ($\Delta\lambda$), la position du pic (λ_p), la vitesse de Fermi d'un électron dans l'argent métallique ($V_f = 1.39 \times 10^8 \text{ cm/s}$) et la vitesse de la lumière (c) [134] :

$$R = \frac{V_f \cdot \lambda_p^2}{2\pi \cdot c \cdot \Delta\lambda} \quad (27)$$

Nous obtenons typiquement $1\text{nm} < R < 1.2\text{nm}$ ce qui prouve que cette formule ne s'applique pas à une taille plus basse que la taille effective mais évalue que nous sommes dans la gamme nanométrique. La population dans ce cas est de taille très petite, concerne tout l'argent présent et surtout est très homogène.

3.5 Autre méthode de coloration : voie sol gel

Une campagne expérimentale a consisté à réaliser des verres colorés en rouge ou orange par la méthode sol-gel (chapitre 2.1.5.) :

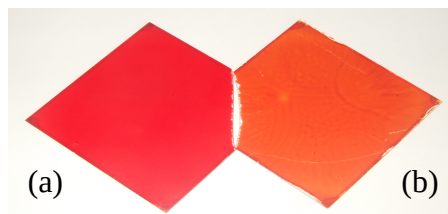


Fig.94 : (a): obtention d'un verre rouge après recuit à 250°C. (b): verre orange obtenu après recuits cumulés jusqu'à 350°C.

Nous utilisons une solution composée de trois produits reportés dans le tableau en annexe 3F dont : une solution hybride contenant principalement un colorant organique et un pigment d'oxyde de fer permettant ainsi la coloration en rouge, un mélange d'hydrolyse contenant les précurseurs silicatés responsables de la polymérisation du réseau et un agent mouillant utilisé pour le dépôt par méthode de « spin coating » décrite au chapitre 1.3.11.2. Pour réaliser ces expériences nous avons mixé puis filtré la solution avant de la déposer sur des lames de microscope ($49 \times 49 \times 1 \text{ mm}^3$) par méthode de « spin-coating ». Ensuite nous avons effectué des recuits cumulés : Les différentes étapes de préparation des échantillons lors du processus expérimental sont décrites sur la figure ci-dessous et en annexe 3F :

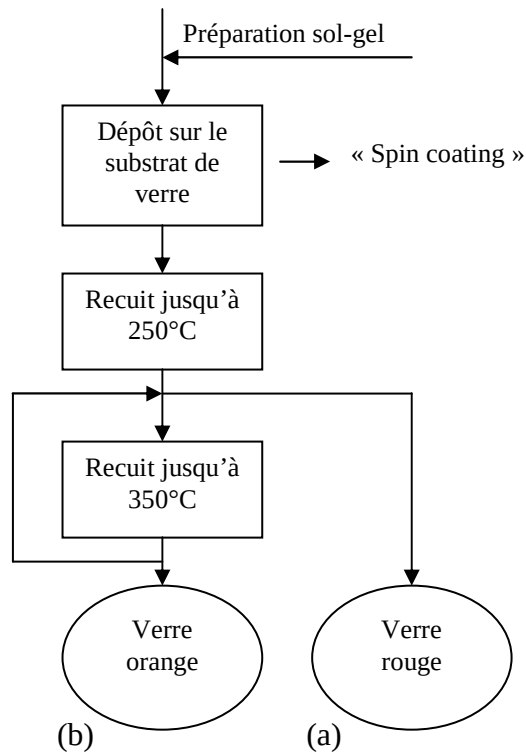


Fig.95 : Description du procédé de coloration du verre par revêtement d'une solution sol-gel hybride sur le substrat de verre silicaté. (a): obtention d'un verre rouge après recuit à 250°C. (b): verre orange obtenu après recuits cumulés jusqu'à 350°C.

Nous montrons les évolutions par spectrophotométrie UV/visible après différents traitements de la couche déposée sur le substrat de verre (de type lame de microscope) pour la transmission totale, la transmission et la diffusion, les spectres ont été acquis entre 300 et 1000nm avec une résolution de 0.5nm :

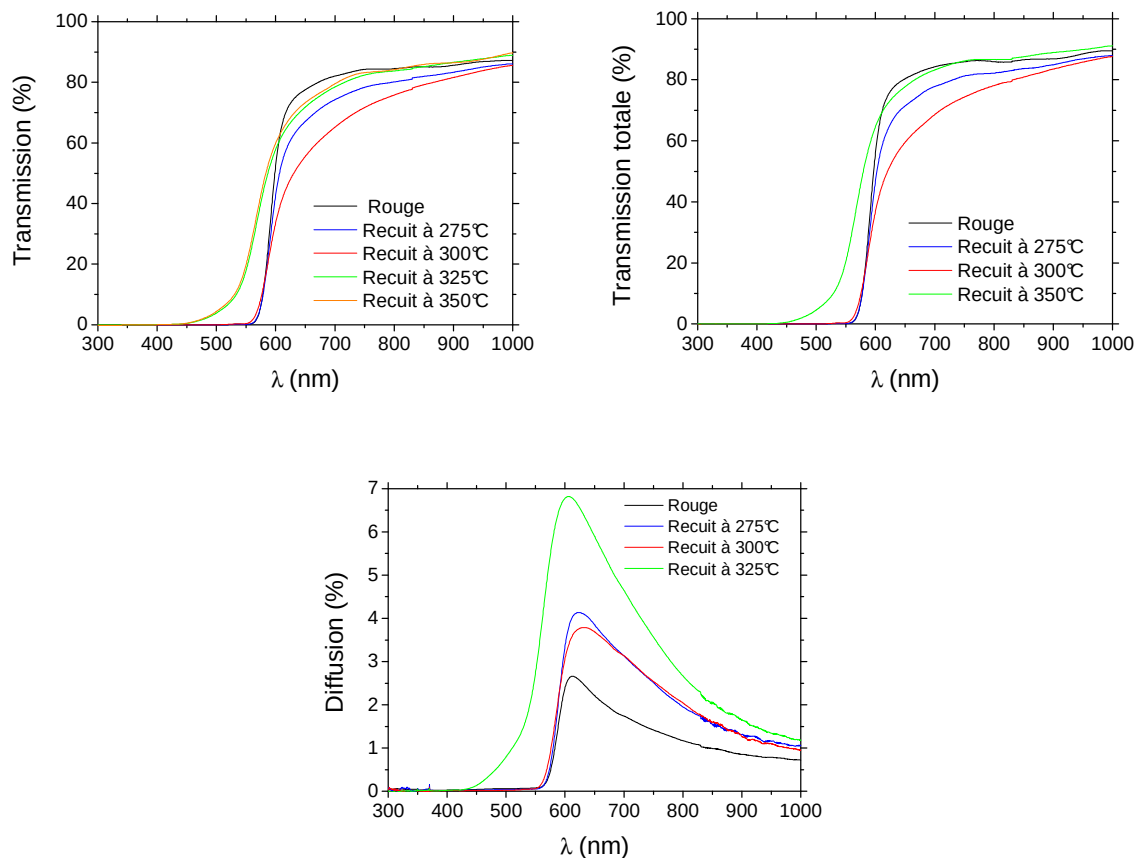


Fig.96 : Mesures optiques dans la gamme UV/Visible pour l'échantillon rouge après les différents recuits jusqu'à 350°C.

La transmission et la transmission totale ne permettent pas d'obtenir directement par déduction la diffusion car une erreur d'appareil doit être à considérer, dans ce cas il faut utiliser la sphère d'intégration (voir chapitre 2.2.3.3.). La transmission se situe autour de 90 à 80% entre 1000 et 700nm, elle décroît jusqu'à 500nm et est nulle en dessous. L'échantillon recuit à 300°C est celui qui transmet le moins (le verre devient opaque). L'évolution de la transmission totale est semblable à celle de la transmission. La diffusion augmente de manière significative (4.5%) en fonction de la température de recuit entre le verre rouge et ce même verre recuit à 325°C. La figure suivante reporte les coordonnées colorimétriques obtenues à partir des spectres de transmission pour les différents verres recuits :

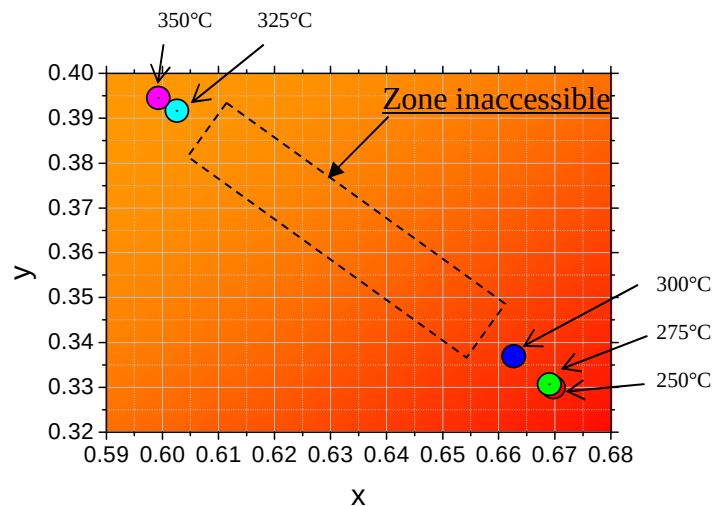


Fig.97 : Coordonnées colorimétriques (x,y) des différents verres recuits dans le diagramme de chromaticité CIE 1931.

La représentation de la couleur est basée sur la détermination des trois coefficients tristimulaires (x, y et z). Elle confirme bien qu'il y a un changement depuis la couleur rouge à l'orange. Notons qu'une zone située entre 300°C et 325°C ne contient aucun point. A partir de cette représentation nous pouvons déduire l'écart de couleur et également l'écart en transmission :

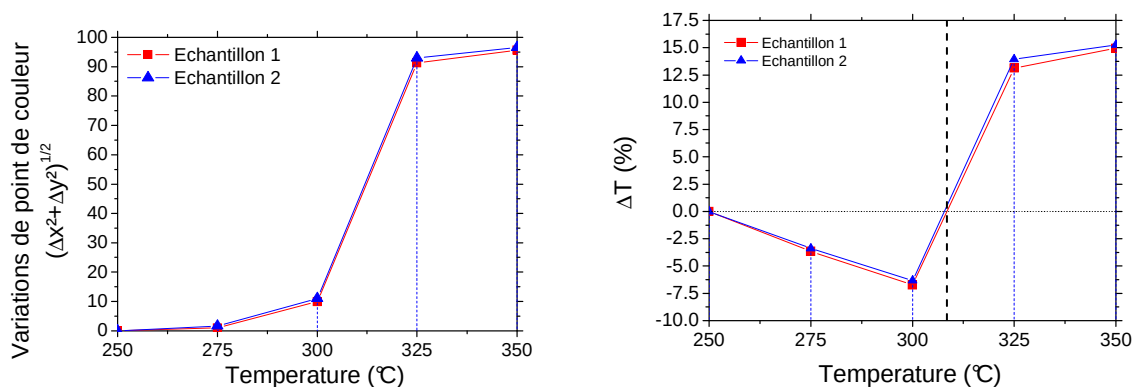


Fig.98 : Variations du point de couleur et de transmission de deux échantillons après recuit cumulé depuis l'élaboration du verre rouge jusqu'à 350°C.

Ces courbes sont déterminées exclusivement à partir des données de la région du visible entre 360 et 780nm (comme le diagramme CIE puisque l'on parle de couleur). L'écart en point de couleur augmente en même temps que la température de recuit, cependant l'écart devient significatif après 275°C et est très important entre 300 et 325°C, de l'ordre de 8 à 9 fois plus grand que les autres écarts. La perte de transmission est située de 250 à 308°C et est

de l'ordre de 7,5% à 300°C. On constate ensuite une inversion de tendance, avec un gain de transmission à partir de 308°C pour une valeur maximale atteinte de 15% à 350°C. Quelques images TEM réalisées par Caroline Andreazza montrent la présence que ce soit pour le verre rouge ou pour le verre orange de nanobatonnets d'oxyde de fer de diamètre 10nm et de longueur 50nm, dans cette gamme de température, le seul élément pouvant résister est le pigment coloré, c'est-à-dire l'oxyde de fer qui favorise l'apparition de la couleur orange une fois le colorant organique disparu :

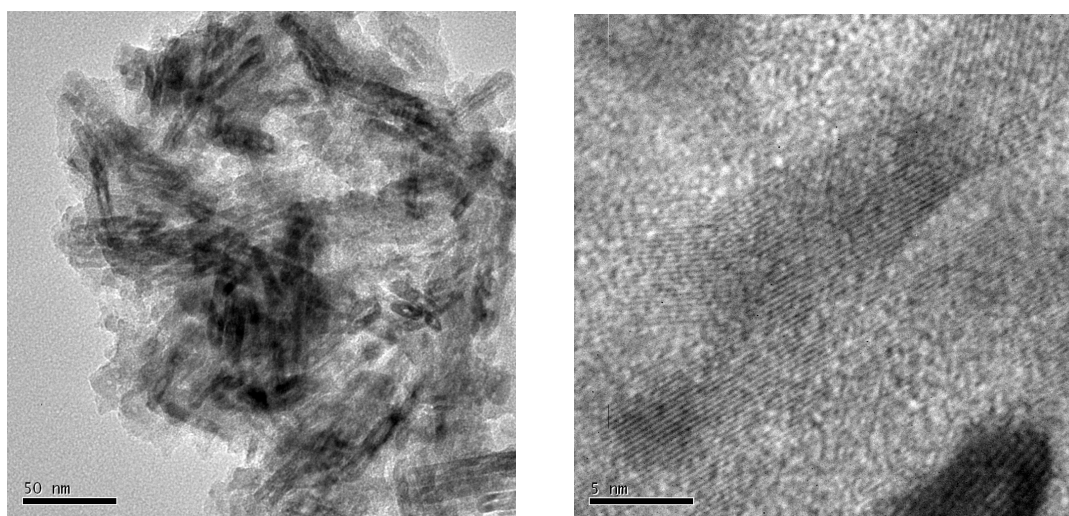


Fig. 99 : Images TEM de l'échantillon rouge recuit à 250°C. Présence de nanobatonnets de 10nm de diamètre pour une longueur de 50nm.

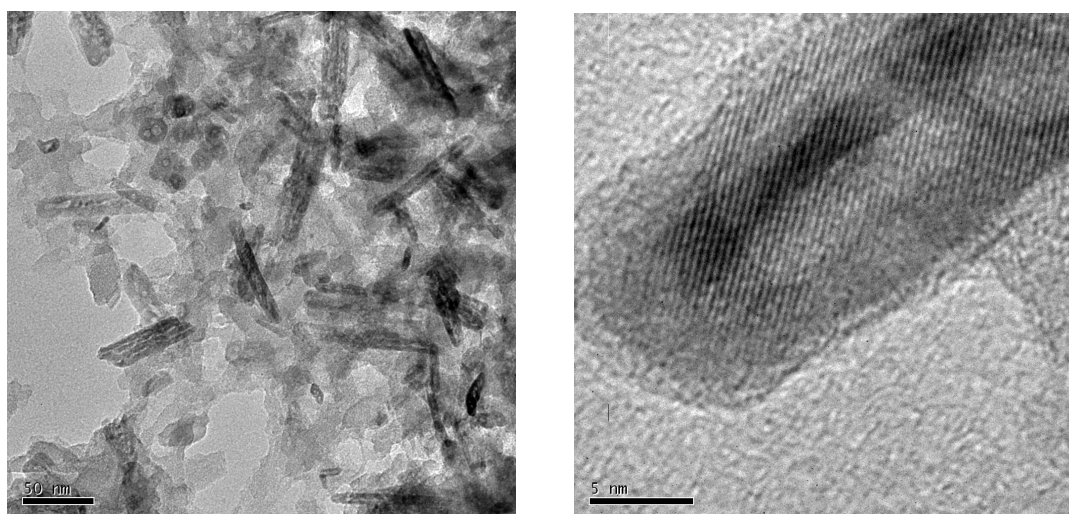


Fig.100 : Images TEM de l'échantillon orange recuit à 350°C. Présence de nanobatonnets de 10nm de diamètre pour une longueur de 50nm.

Il est donc possible en combinant la matière organique et inorganique dans la solution de contrôler la coloration et la transmission optique par l'utilisation du recuit. D'autre part, ce type d'échantillons revêtus est très sensible aux fluctuations de température entre 250°C et 325°C.

3.6 Conclusion sur la partie expérimentale

La modélisation de l'échange ionique montre que nous pouvons évaluer les coefficients de diffusion D de différents verres et contrôler la forme des profils de concentration en agissant sur différents paramètres :

- La composition du verre, principalement le taux d'alcalin permettant l'échange : le sodium ou le lithium.
- Le champ électrique : il permet l'obtention d'un profil à saut d'indice en agissant sur les mobilités des ions s'échangeant.
- Le temps d'échange dans le cas d'un échange purement thermique. Il permet l'obtention de profils à gradient d'indice.

Dans le cas où la température de l'échange est suffisamment basse ($300^{\circ}\text{C} < T < 320^{\circ}\text{C}$), la formation de particules est limitée voire inexistante selon les verres étudiés. On peut estimer les valeurs de variation d'indice Δn dans la gamme de 4.4 à 8 μm en surface des verres, elles dépendent assez bien du taux d'alcalin s'échangeant. Cette variation est induite par une électronégativité plus forte de l'ion argent entrant. Un des facteurs néfastes est la formation de germes qui peut être provoquée par la présence d'impuretés comme l'étain ou encore la silice environnante. La formation d'oxyde d'argent n'est pas exclue. Un facteur permettant de limiter la présence de ces effets néfastes est le taux de composés favorisant la compensation de charge comme par exemple l'alumine, en outre un aluminosilicate possède de bonnes propriétés optiques pour la réalisation de guides d'onde. Il est alors possible de contrôler la forme du profil en gradient d'indice ou à saut d'indice en agissant sur la mobilité des ions qui s'échangent par exemple en appliquant un champ électrique. Les deux types de modélisation choisies permettent d'une part d'obtenir le coefficient de diffusion expérimental et d'autre part d'évaluer les écarts par rapport à la théorie qui ne prend pas en compte les éléments du milieu hôte. Ces éléments peuvent soit atténuer, soit favoriser l'échange entre les ions argent de la solution et les alcalins du verre.

Un recuit thermique réalisé typiquement à 450°C pendant une heure d'un verre soda-lime favorise l'obtention de particules de quelques nanomètres de diamètre. Une résonance plasmon de surface n'apparaît que si la taille des particules est significative et supérieure à la taille effective (environ 1nm). Dans le cas contraire, l'absorption dépend des transitions interbandes de l'argent localisées en dessous de 350nm. La prise en compte des transitions interbandes dans le modèle de Drude permet de déterminer les sections efficaces d'absorption par le modèle de Mie et de montrer cette influence. La modélisation de la RPS effectuée entre 200 et 700nm pour l'argent permet d'évaluer les tendances à la formation de particules sphériques, les paramètres influents de cette résonance sont la taille de la particule, l'indice de la matrice. Ces paramètres agissent respectivement sur l'intensité et la position de la résonance. Expérimentalement, nous avons montré qu'un facteur de dépolarisation devait être considéré lorsque les nanoparticules ne sont plus sphériques. Un facteur de forme est alors à introduire dans le calcul des sections efficaces d'absorption. La théorie de Maxwell-Garnett permet d'évaluer l'influence du taux d'occupation des nanoparticules sur la résonance en introduisant le facteur de remplissage f dans l'expression de Drude. Ce facteur de remplissage agit fortement sur les caractéristiques de la résonance. La quantité et la dispersion en taille de particules sont d'autres facteurs qui influent respectivement sur la densité optique (l'aire) et l'intensité de la RPS.

D'après le modèle de Drude, si l'intensité augmente, on constate que la taille des nanoparticules augmente mais aussi que la variation d'indice constatée en infrarouge lorsqu'il y a dépolymérisation puis repolymérisation peut être à l'origine du red-shift puis du blue-shift observé en UV/Visible. Par Maxwell-Garnett, on constate que l'influence du facteur de remplissage permet un red-shift de la position avec augmentation d'intensité ce qui correspondrait finalement aux phénomènes se produisant.

Sous l'effet du recuit, si la teneur en impuretés est limitée, on constate que la croissance est également limitée (plusieurs centaines de ppm dans le cas du fer), le mécanisme de croissance est du type migration-coalescence, par contre si la quantité est plus importante (environ 0.5% dans le cas de l'étain), la croissance est nettement favorisée et on constate ainsi Une croissance avancée de type Ostwald-Ripening.

L'irradiation laser nanoseconde permet la précipitation localisée de nanoparticules d'argent. L'évolution de la résonance dépend de la fluence déposée et de la longueur d'onde

sélectionnée. Une irradiation à $\lambda=266\text{nm}$ permet une précipitation plus contrôlée et plus efficace qu'à $\lambda=532\text{nm}$.

L'irradiation laser femtoseconde a été réalisée à deux longueurs d'onde. A $\lambda=400\text{nm}$, nous montrons pour un verre échangé puis recuit contenant des nanoparticules que des effets de dépolarisation sont induits. A $\lambda=800\text{nm}$, des défauts sont générés dans un verre échangé. Après recuit de ce verre la précipitation est favorisée et la croissance des particules dépend de la fluence déposée et donc de la quantité de défauts générés. Cette dernière expérience élimine l'effet du facteur de remplissage sur la croissance et permet de vérifier trois caractéristiques de la modélisation de RPS : l'intensité croît, la position de la particule reste sensiblement identique autour de 425nm et la largeur à mi-hauteur assimilable au coefficient de collision $I(R)$ diminue au fur et à mesure que l'intensité augmente.

Ces résultats soulèvent un certain nombre de questions sans réponses. Pour cette raison, il convient de discuter plus longuement du rôle des impuretés notamment de celles du fer présent dans les lames de microscope, des propriétés optiques de l'oxyde d'argent, des effets d'interaction laser/matière afin de mieux comprendre les résultats observés en régime nanoseconde principalement à 532nm et des effets de dépolarisation constatés sous irradiation femtoseconde.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Il convient de comparer les résultats obtenus, soit avec les éléments théoriques prévisibles, soit avec d'autres auteurs et de caractériser les écarts s'ils ont lieu. Je discuterai des résultats obtenus pour l'échange ionique à l'argent de lames de microscope lorsque l'on fait varier le temps d'échange, de l'influence de la composition des verres sur l'échange ionique et sur les propriétés optiques des guides d'ondes planaires. Je détaillerai les résultats obtenus pour la croissance de nanoparticules d'argent métallique sous l'effet d'un recuit après échange ionique, et dans ce cadre je discuterai de l'influence de l'étain et du fer considérés comme des impuretés. Les résultats théoriques obtenus par le modèle de Drude et de maxwell-Garnett permettant d'appréhender les différentes influences sur la résonance plasmon de surface seront comparés à nos résultats. Les régimes d'irradiation nanoseconde et femtoseconde seront discutés et les perspectives dans ce domaine seront mises en valeur dans le but de colorer localement.

Echange ionique à l'argent (lame de microscope)

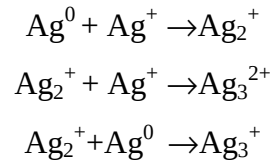
Nous avons montré par le MEB dans des verres silicatés de type lames de microscope, qu'un échange ionique $\text{Ag}^+ / \text{Na}^+$ purement thermique est conforme à la théorie : pour un ion argent pénétrant dans le verre, un ion sodium est échangé, la somme en concentration est constante sur la profondeur de l'échange. Francis Catan avait montré que les concentrations en autres éléments du verre restaient stables et n'intervenaient pas dans le processus d'échange du point de vue de la cinétique (ils sont immobiles). Les ions calcium (modificateurs) ne sont pas affectés par l'échange. On peut évaluer le coefficient de diffusion de l'argent en ajustant chaque profil expérimental par des profils prévus par la théorie. De cette manière, on comprend que pour les temps courts d'échange, le coefficient de diffusion est plus élevé avec un profil abrupte et un remplissage progressif des sites en surface du verre, ce mécanisme correspond à un contact de type bain/verre. Le verre va ensuite saturer en argent en surface, le mécanisme change et l'échange se fait entre un verre contenant de l'argent et un verre sein de type contact couche déposée/verre. Pour les temps plus longs d'échange, le coefficient de diffusion diminue et le profil est en gradient d'indice. Tout le sodium n'est pas échangé en surface, des sites contenant du sodium sont probablement inaccessibles par l'argent pour ce type de verre. Les coefficients de diffusion obtenus sont

dans les ordres de grandeur de ceux présentés dans les travaux antérieurs [54, 69]. Le processus d'échange peut se réaliser pour trois raisons : un gradient de concentration important provoqué par une solution concentrée (bain de nitrates) crée le flux d'ions argent, l'électronégativité de l'argent plus élevée que celle du sodium, la charge d'espace entre l'ion argent et l'ion sodium crée un champ électrique permettant la substitution. Des variations de charges d'espaces induisent donc des variations de mobilité des ions. Dans le modèle réalisé avec le logiciel « Matlab », un champ électrique extérieur ajouté au processus thermique montre bien cet effet en accélérant les ions argent au détriment des ions sodium. Dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'argent augmente, les ions argent pénètrent plus profondément et le profil de concentration obtenu est à saut d'indice. La différence de mobilité des ions s'échangeant induit une déformation du profil de concentration : le cas particulier où les mobilités des ions argent et sodium sont identiques implique que le profil est de type contact bain/verre.

Nous avons mis en évidence par la spectroscopie infrarouge une autre caractéristique des ions échangés : l'ion Ag^+ a une polarisabilité plus forte que l'ion sodium, ceci induit une augmentation de l'indice de réfraction du verre entre $4.4\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$. nous montrons qu'il y a une augmentation du nombre de liaisons Ag-O au détriment des liaisons Na-O initialement présentes dans la structure en fonction du temps d'échange. L'échange dans ces conditions permet d'affirmer que c'est l'ion argent qui induit l'augmentation de l'indice. Cette technique ne permet pas d'identifier les liaisons Ag-Ag. De la même manière que Francis Catan l'avait montré, la structure silicatée formée d'espèces tétraédriques SiO_4 n'est pas inerte : l'étude des modes Q^n révèle que pour des temps court d'échange le réseau se dépolymérise puis il se repolymérise ensuite. Cet effet sur la polymérisation du réseau peut être attribué aux variations du coefficient de diffusion de l'argent constatées au MEB et sur la formation éventuelle de nano particules d'argent.

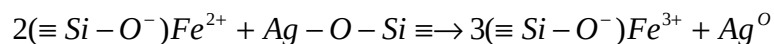
La spectroscopie UV/Visible ne présente pas de résonance plasmon de surface autour de 410nm , significative de la présence de nanoparticules d'argent métallique. D'après la littérature et l'évaluation faite par le modèle de Mie, nous attribuons l'augmentation de l'absorption en fonction du temps d'échange (ou quantité d'argent) à l'augmentation des transitions interbandes localisées en dessous de 325nm . Il est alors difficile de statuer sur la nature d'une population de l'argent présent. La photoluminescence de ces verres montre qu'il y a une augmentation de la quantité de complexes ioniques d'argent en fonction de la quantité

d'argent contenu dans le verre. Par ailleurs l'origine pourrait être la relaxation de l'état excité Ag^+ à l'état fondamental ou une recombinaison d'une paire électron-trou. Selon Paje [142-143] la couleur observée après l'échange ionique est due à l'implication d'argent moléculaire Ag^+-Ag^+ et Ag^0-Ag^+ coexistant avec d'autres espèces non luminescentes. Les différents types de centres impliqués dans cette coloration sont :



Ces centres ont différents environnements et sont localisés à différents endroits du réseau. Selon Jansen [144] la paire Ag^+-Ag^+ (Ag_2^+) est principalement responsable de l'émission donnant cette couleur jaune. La formation de Ag^+-Ag^+ est énergétiquement plus favorable que celle de Ag^+ . On peut noter que la teinte est d'autant plus foncée que la concentration d'argent est grande. Ces complexes seraient donc responsables de l'absorption constatée en spectroscopie UV/Visible et de la coloration jaune.

Ces résultats posent la question du rôle des éléments réducteurs présents dans le verre et favorisant la précipitation des agrégats métalliques. Dans le cas du Fer comme l'ont montré Shaaban et al [145] par annihilation de positrons la réduction de l'argent se fait par changement de Fe^{2+} vers Fe^{3+} comme l'illustre le schéma ci-dessous de la réaction suivante :



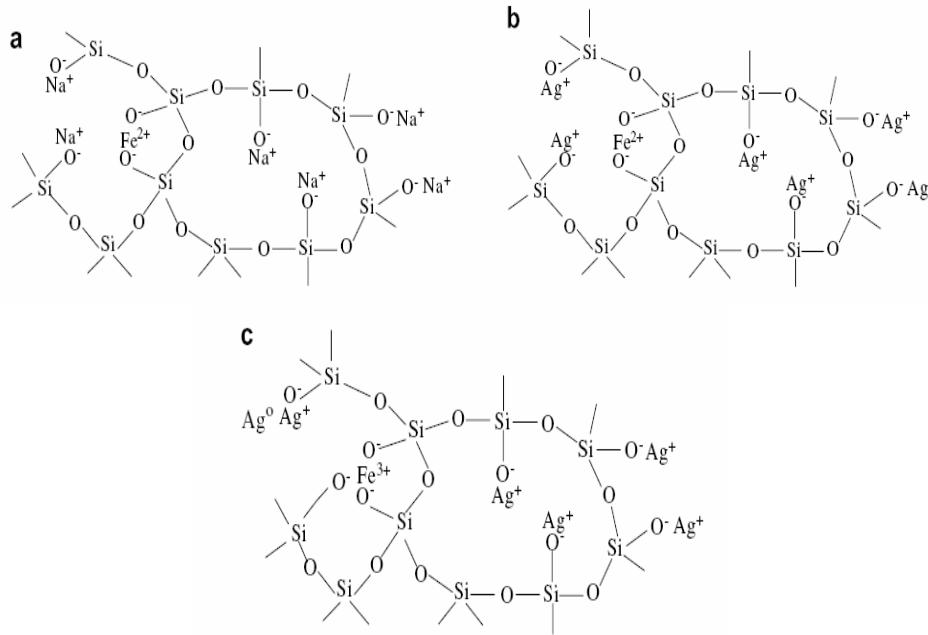


Fig.1 : a (Verre vierge) ; b (Verre échangé) ; c (Verre échangé après recuit à 450°C).

Pour étudier l'influence des éléments de transition comme le fer sur la précipitation des métaux nobles, il convient d'étudier les propriétés d'oxydo-réduction et l'influence du champ cristallin de ces éléments. De plus d'autres éléments peuvent interagir : Marie-Hélène Chopinet étudie par exemple l'influence du soufre sur le contrôle de la réaction du fer [58].

Variation des compositions (réalisation de guides d'onde).

Nous avons montré qu'il est possible d'agir sur la composition des verres lors de l'échange ionique dans le but d'identifier l'influence de la nature et des taux des composés favorables à la réalisation de guides d'onde. Le MEB montre que selon la composition de verre choisie, les profils de concentration en argent sont de formes variées pour un temps d'échange de quelques heures et fixe. Par cette méthode d'échange purement thermique, il est possible d'obtenir des profils à gradient d'indice. La pénétration d'argent est plus ou moins importante. Un échange réalisé entre des ions lithium et des ions argent est plus profond que dans le cas d'un échange au sodium. Cet effet ne peut être attribué exclusivement au rayon ionique ou à l'électronégativité. Nous avons classé les coefficients de diffusion par ordre croissant, et nous avons constaté qu'ils dépendaient fortement du taux d'alcalin pouvant s'échanger (lithium ou sodium). Les bons candidats sont un aluminoborosilicate et les verres contenant du lithium.

La spectrophotométrie UV/Visible montre après échange ionique qu'il y a une résonance plasmon de surface à 410nm pour le verre Planilux (un verre float) exclusivement. Ceci est probablement dû à la présence d'étain sur une face. Les verres possédant une composition quasi-identique au Planilux ne présentent pas de RPS mais une augmentation d'absorption en dessous de 350nm qui peut être attribuée à la présence de complexes ioniques d'argent. Les verres borosilicatés, au lithium et aluminosilicate ne présentent aucune modification du spectre d'absorption après échange ionique. Ces derniers verres sont tout de même de bons candidats pour limiter les pertes linéiques.

La mesure infrarouge nous a permis de déterminer les variations d'indice provoquées par la forte polarisabilité de l'ion argent. La variation d'indice augmente en même temps que la quantité d'argent ionique échangé présente en surface de l'échantillon (sur quelques micromètres). Dans ce cas, on admet que la variation d'indice dépend assez bien du taux d'alcalin s'échangeant. Le meilleur candidat retenu finalement pour la réalisation de guides d'onde est l'aluminoborosilicate qui possède le plus fort taux de sodium et également un taux d'alumine important. L'alumine, l'intermédiaire présent dans ce verre permet de ne pas perturber l'échange ionique Ag^+/Na^+ . Dans ce cas la modélisation par « Matlab » montre que l'équilibre électrochimique n'est réalisé que par ces deux ions conformément à la théorie de l'échange, les mobilités étant identiques. En contrepartie, il est difficile d'obtenir le profil désiré pour ce verre, l'ajout d'un champ électrique peut être envisagé. F. Rehouma et K.E. Aiadi mettent également ce type de verre en évidence lors d'expériences du même type, c'est celui qui conduit à la plus grande valeur de Δn [146].

Croissance de nanoparticules : Cas du recuit (apport d'énergie).

La croissance a été étudiée dans les deux cas suivants : pour des lames de microscope contenant du fer et pour le verre Planilux présentant une face sans étain et une face étain(Float). Nous avons vérifié que la précipitation était favorisée principalement par l'augmentation de la température conformément à la loi de Doremus et la présence d'impuretés. Nous discuterons ici des recuits réalisés à $T=450^\circ\text{C}$ à une durée fixe.

Croissance limitée : Peu d'influence des impuretés.

Nous avons montré au MEB que le recuit favorise la rediffusion des ions Ag^+ vers l'intérieur du verre et des ions sodium vers la surface du verre. Ce mécanisme s'apparente à un échange ionique au sein même du verre sans apport nouveau d'argent. En faisant l'hypothèse que les éléments sont conservés dans le verre, au cours de cette homogénéisation de la composition, nous constatons que la somme en oxydes d'argent et de sodium augmente à la surface du verre. Les autres concentrations en éléments restent stables au cours du recuit. La modélisation des profils dans ce cas serait plus complexe car il faudrait tenir compte du profil initial issu de l'échange et introduire une loi de diffusion thermique, ce qui induirait une variation de la concentration initiale C_0 . Ce modèle est envisageable si d'autres facteurs n'interviennent pas (diffusion d'oxygène par exemple), auquel cas la dynamique moléculaire serait préférable pour modéliser, elle permet entre autre d'avoir une vision tridimensionnelle des mécanismes.

La spectrophotométrie UV/Visible montre une augmentation de l'aire d'une bande d'absorption localisée entre 320 et 400nm en fonction du temps d'échange. La position spectrale fait un red-shift et l'intensité augmente quasi-linéairement avec la quantité d'argent. Dans la littérature et pour des populations de particules, certains auteurs montrent que si les particules sont très petites, la largeur à mi-hauteur devrait être importante et l'intensité faible, inversement si les particules sont un peu plus grandes, la largeur est plus faible et se stabilise tandis que l'intensité continue d'augmenter :

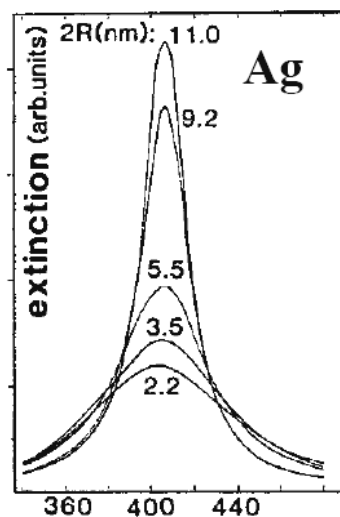


Fig.2 : Résonance plasmon de surface de l'argent pour différentes tailles de particules.

Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur est stable excepté pour le premier temps d'échange d'une minute où la contribution est très peu significative. Si l'on considère une population de particules, les tendances observées dans nos expériences concordent avec le modèle de Maxwell-Garnett qui tient compte d'un facteur de remplissage : la position spectrale débute très bas, il est donc difficile d'attribuer la contribution exclusivement à la RPS, des nanoparticules sont tout de même formées et le red-shift constaté n'est pas attribué à une variation d'indice de la matrice car la composition du verre ne change pas :

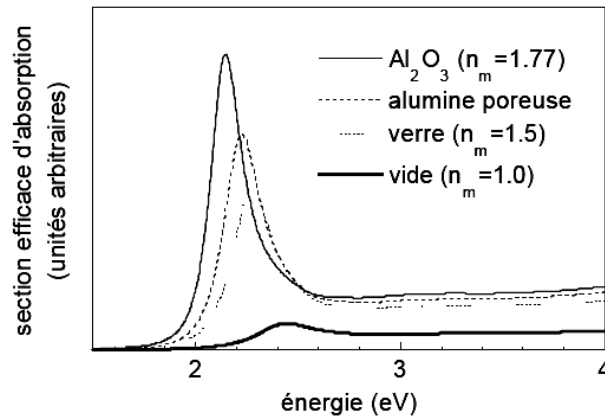


Fig.3 : Effet de matrice sur la RPS.

La photoluminescence des verres recuits montre qu'il y a une augmentation globale huit fois plus importante en complexes ioniques d'argent que pour les verres échangés seuls. Cependant, pour les temps longs d'échange, on note une diminution : une population de l'argent est donc soit sous forme de nanoparticules, soit sous forme ionique (voire oxydée). Les images TEM montrent pour chacun des verres recuits des populations de taille des nanoparticules de diamètre moyen entre 1 et 5.5nm. Ces nanoparticules sont sphériques mais instables. Dans ces conditions, on suppose qu'il y a un mécanisme de migration-coalescence et que la précipitation est limitée, il n'y a pas assez d'impuretés ou d'énergie pour favoriser un mécanisme de croissance efficace.

La spectroscopie infrarouge révèle, après recuit des verres échangés, un retour de l'indice de réfraction à celui du verre d'origine (sans échange). Cet effet est provoqué par la diminution de liaisons Ag-O au détriment des liaisons Na-O. Lors de la formation des nanoparticules d'argent, la polarisabilité diminue. Le recuit provoque une perte d'oxygène du réseau, qui peut être capté par l'ion sodium ou l'ion argent. Dans ce cas la formation d'oxyde d'argent n'est pas exclue. Certains auteurs attribuent l'influence de l'oxyde d'argent à 530 et 650cm⁻¹ dans la région du spectre influencée par les intermédiaires [147]. Il conviendrait

d'approfondir l'étude de nos spectres. On note une augmentation de la dépolymérisation du réseau avec le temps d'échange (sous l'effet du recuit). Le sodium serait alors responsable de cette dépolymérisation et l'ion oxygène jouerait un rôle dans la rediffusion. Une étude de la mobilité de l'ion oxygène à cette température de recuit pourrait être utile.

Croissance favorisée : Influence des impuretés.

Nous avons montré au MEB pour le verre Planilux que l'étain présent à environ 0.5% n'a pas d'incidence sur la rediffusion des ions dans le verre lors du recuit. L'étude comparative effectuée au TEM montre que la face du verre contenant l'étain possède des particules bien plus grosses que la face sans étain (qui étaient comprises entre 1 et 5.5nm). Ces particules ont un diamètre moyen de 17nm et coalescent pour former des particules de 28nm de diamètre moyen. Ce mécanisme s'apparente à celui d'Ostwald-Ripening où les particules entrent en compétition pour s'agglomérer. Cet effet induit une déformation de la particule et ainsi un facteur de forme est à considérer dans le terme de polarisabilité de la particule.

La spectrophotométrie UV/Visible indique qu'il y a augmentation d'une RPS nette en position entre 400 et 425nm en même temps que l'intensité. Ces variations sont attribuées à l'influence principale du facteur de remplissage étudié dans le modèle de la résonance lors de la prise en compte du milieu effectif. Des fluctuations sont induites par l'autre face. On note un blue-shift et une baisse de l'intensité pour le verre présentant le mécanisme d'Ostwald-Ripening, une dépolarisation nette apparaît :

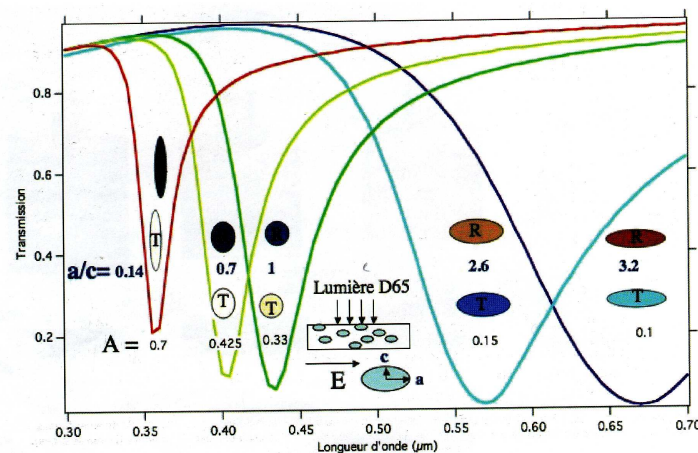


Fig.4 : Spectres de Transmission de fines couches de verre d'épaisseur 300nm chargées de nanoparticules d'argent (10% concentration volumique), de formes ellipsoïdales pour des excentricités variées.

La diffraction des rayons X informe que des cristallites sont visibles pour ce verre et d'environ 3.5nm de diamètre. Les autres verres ne présentent pas de réponse significative. Par conséquent le taux important d'impureté d'étain favorise la précipitation et permet d'obtenir des nanoparticules de formes différentes tout en restant dans des conditions thermiques acceptables. Il pourrait être intéressant d'approfondir cette étude en faisant varier les taux.

Modèles de Drude et de Maxwell-Garnett (RPS)

Les différentes expériences étudiées précédemment montrent que le modèle de Drude ne suffit pas à expliquer clairement les évolutions de la résonance. D'autre part l'évaluation des sections efficaces par le modèle de Drude prend en considération les transitions interbandes de l'argent et permet d'évaluer qu'elles influent en dessous de 325nm. Dans ce cas, s'il n'y a pas résonance à 425nm mais absorption en dessous de 325nm, des particules n'ont pas la taille requise (inférieures à 1nm) pour permettre la RPS, mais sont présentes. De plus les populations en taille sont à prendre en compte. Les red-shift constatés expérimentalement ne sont pas provoqués par un changement d'indice. Dans ce cas le modèle de Maxwell-Garnett convient assez bien pour représenter les effets de l'échange lors du recuit. Il y a augmentation du rayon de la particule si l'intensité de la résonance augmente et red-shift en même temps que le facteur de remplissage augmente. L'évaluation du coefficient de collision est délicate par la largeur à mi-hauteur car l'influence de la dispersion en taille est importante. Dans ce cas, il faudrait introduire les effets de dépolarisation, la loi lognormale (loi de croissance) dans le modèle de Maxwell-Garnett et sommer sur le profil de concentration, car le facteur de remplissage dépend de $C(x,t)$. Le modèle devient plus complexe mais il permettrait d'étudier les écarts plus finement. Une remarque est faite pour les verres qui avaient été recuits à 500°C. Ces verres présentent une résonance très marquée localisée à 425nm comme le prévoit le modèle de Drude. Dans ce cas d'autres essais pourraient être étudiés à une température proche du T_g par un recuit instantané de plusieurs minutes.

Irradiation nanoseconde : Interaction de surface

Ce régime d'irradiation est thermique. Ceci suppose donc que si l'on dépasse un certain seuil d'énergie, le verre se dégrade. En régime nanoseconde, si l'on franchit le seuil de dommage on commence à réaliser un trou par échauffement, par fusion voire éjection de matière puis redéposition : l'aspect est alors un cratère. Dans le cas de l'irradiation

femtoseconde, le mécanisme est différent car il n'y a pas d'effet thermique, dans ce cas on générera également un trou mais il sera très net et accompagné d'une poussière très fine, en fait l'impulsion ultracourte permet de casser les liaisons matérielles sans diffusion de chaleur.

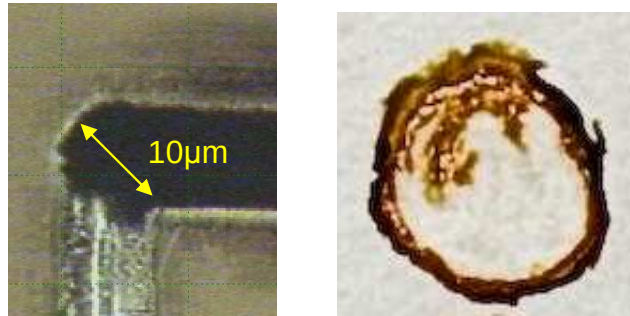


Fig.7 : A gauche : série de trous réalisé en femtoseconde dans un échantillon de verre échangé. A droite : cumul d'impacts en nanoseconde à la surface d'un verre échangé formant une tache de 6mm de diamètre.

Nous avons étudié deux longueurs d'onde pour l'irradiation nanoseconde : la première pour $\lambda=532\text{nm}$ en ciblant l'absorption de l'argent métallique et la deuxième pour $\lambda=266\text{nm}$ dans la zone d'absorption du verre ou des transitions interbandes de l'argent, il convient de discuter des deux cas.

Irradiation à $\lambda=532\text{nm}$

Nous montrons dans cette condition pour des intensités fixes que la résonance évolue entre 400 et 450nm pour différentes fluences déposées. Des nanoparticules d'argent sont formées, et des déformations de spectre importantes apparaissent et sont attribuées à l'ablation du verre provoquée par l'absorption des particules et constatée au MEB. Des travaux sont actuellement en cours avec K. Dzierzega dans le cadre d'une collaboration avec l'institut de physique de Cracovie pour identifier la nature de l'ablation et la possibilité d'atténuer cet effet en diminuant notamment la fluence déposée et en variant les temps d'échange.

A l'heure actuelle nous montrons que l'irradiation conduit à la formation d'un plasma. L'évolution de ce plasma a été filmée lors d'une campagne expérimentale à Cracovie, il est visible ci-dessous lors de l'interaction observée de côté :

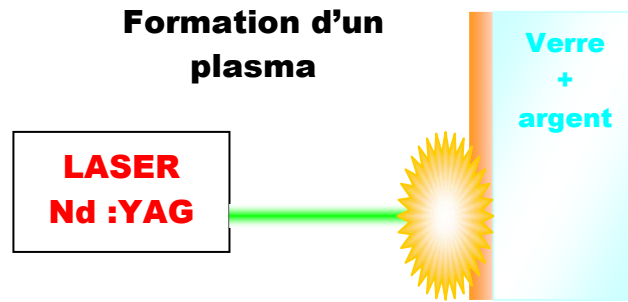


Fig.8a : Interaction laser pulsé Nd :YAG / verre contenant de l'argent en surface. L'intense effet lumineux semble être dû à la formation d'un plasma.

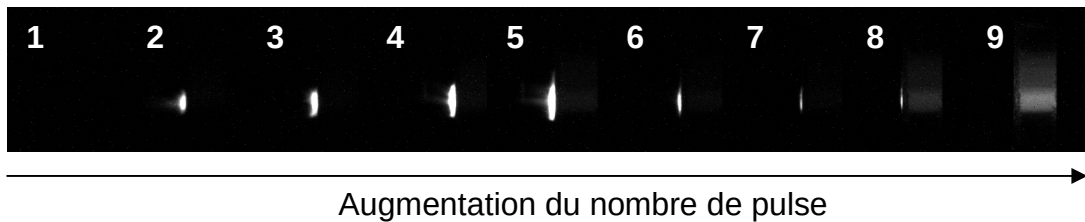


Fig.8b : Echantillon de verre Planilux échangé 10 minutes dans $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ puis irradié avec un laser Nd :YAG pulsé à $\lambda = 532\text{nm}$, $E = 110\text{mJ}$. Nombre de tirs reçus : 1=280p ; 2=282p ; 3= 288p ; 4= 307p ; 5=342p ; 6=371p ; 7=395p ; 8=411p ; 9=448p.

Nous constatons à ce jour que l'ablation apparaît dès lors que la précipitation débute. Dans les locaux de l'institut de Cracovie, il est possible d'analyser la composition de ce plasma ainsi que l'absorption en temps réel via une caméra CCD haute sensibilité et un spectromètre en ligne. Par cette technique, des seuils d'ablation sont identifiables.

Irradiation à $\lambda = 266\text{nm}$

Nous constatons que pour une irradiation à $\lambda = 266\text{nm}$ on obtient un meilleur contrôle de la précipitation pour des valeurs de fluences inférieures. Il n'y a pas d'ablation apparente mais la morphologie de la tache laser reste à étudier. Ce constat évoque que l'absorption par les électrons de conduction du métal provoquerait une diffusion thermique plus importante que dans le cas d'une absorption par le verre ou par les électrons de cœur de l'argent.

Irradiation femtoseconde : Interaction de volume

Nous montrons dans ce régime d'irradiation athermique les effets produits lorsque l'on irradie à $\lambda = 400\text{nm}$ dans la région d'absorption des particules d'argent métallique et à $\lambda = 800\text{nm}$ dans la région de transparence du verre.

Irradiation à $\lambda=800\text{nm}$

Les échantillons utilisés ne contiennent pas de nanoparticules après échange. Dans le cas du régime femtoseconde du fait de la durée d'impulsion courte, la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction lors de l'absorption du faisceau peut s'effectuer de manière indirecte par accumulation photonique ou par distorsion de bande. Elle dépend de l'intensité et du paramètre de Keldysh γ donné par :

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I}}$$

Avec : ω fréquence du laser, I au point de focalisation (W/cm^2), n et E_g du verre, c vitesse de la lumière, m_e masse de l'électron. Pour la silice $E_g=8\text{eV}$ et l'énergie d'un photon à 800nm est $E_{\text{photon}} = 1.55\text{eV}$. On a donc une absorption à 5 ou 6 photons dans le cas de l'ionisation multiphotonique.

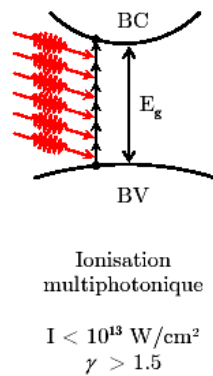


Fig.9 : Ionisation multiphotonique par absorption simultanée de plusieurs photons.

De cette manière il est possible de générer des défauts au sein du verre. La spectrophotométrie UV/Visible montre la création de ces défauts (couleur grise). Si ensuite on recuit ces verres, la couleur est révélée et une résonance très marquée augmente en intensité en même temps que la fluence déposée. De cette manière on montre que la détermination des sections efficaces par le modèle de Drude est corrélée avec la croissance des particules car il n'y a pas de red-shift (pas d'effet du facteur de remplissage). Une autre expérience a consisté à irradier un échantillon contenant de l'étain, dans cette condition, la coloration apparaît directement lors de l'irradiation :



Fig.10 : échantillon échangé 3min irradié à $\lambda=800\text{nm}$.

De nombreux auteurs étudient les effets dans ce régime, dans des verres d'oxydes métalliques contenant plusieurs métaux nobles (or et argent). En alternant irradiation et recuit il est possible de modifier la couleur de manière très prononcée ou de décolorer.

Irradiation à $\lambda=400\text{nm}$

Nous montrons dans ce régime d'irradiation qu'il est possible d'affecter les particules déjà présentes dans le verre (recuit). H. Graener et al. suggèrent la possibilité d'altérer directement les particules d'argent pour les déformer ou détruire leur environnement afin de leur donner une nouvelle forme. Il montre ces effets dans les conditions d'irradiation à $\tau=150\text{fs}$ lorsqu'il irradie dans la bande d'absorption de l'argent métallique à $\lambda=400\text{nm}$ pour une intensité $I=1\text{TW}/\text{cm}^2$ et donc en régime de ionisation multiphotonique. Dans ces conditions de déformation nous avons vu par la spectrophotométrie UV/Visible que la résonance caractéristique serait également modifiée provoquant deux polarisations induites de la particule et donc provoquant des variations d'absorption dans le spectre visible. D'autres auteurs ont obtenus ainsi des effets de coloration nouveaux.

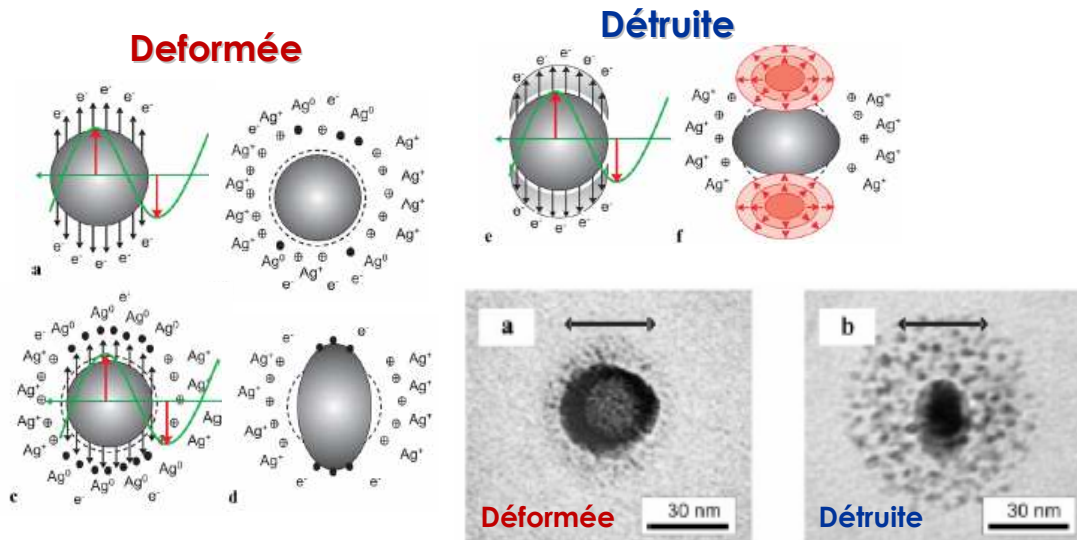


Fig.12 : Représentation des différentes configurations électroniques environnantes des particules. En bas, à droite : microscopie électronique en transmission de nanoparticules de Ag dans un verre soda-lime après irradiation : (a) dans la région autour de $I_2 \approx 2\text{TW}/\text{cm}^2$, (b) particule partiellement détruite. La polarisation du laser est représentée par la flèche.

Il y a donc un potentiel important de recherche dans ce domaine complet. L'étude des compositions de verre ainsi que la possibilité d'utiliser des verres contenant des oxydes de métaux nobles et de sélectionner les impuretés ouvre un champ déjà très important dans le domaine de la coloration des verres et de l'obtention de guides d'onde. A cela les nouvelles technologies d'apport d'énergie, les lasers, permettent d'étendre ce domaine pour colorer localement, décolorer, perforer, réaliser des motifs.

Annexes 1

ANNEXE 1A : Les nanotechnologies

Les nanotechnologies, ce domaine émergent de la science contemporaine met en confrontation une fois de plus dans notre histoire, l'éthique et la société et peut être plus que jamais la responsabilité même de l'homme [2]. Elles se sont développées presque naturellement tout autour de nous par besoin d'optimisation et de recherche de la perfection. Elles apportent un espoir dans de nombreuses applications que l'on croyait obstruées, achevées, et de manière totalement invisible, elles améliorent considérablement le confort et la complicité de l'homme avec son environnement. On les retrouve dans toutes les applications : bâtiment, automobile, médical, détection [3,4]... ainsi, il est possible de réparer les os du corps humain, d'acquérir de l'énergie photovoltaïque tout en conduisant, de permettre l'autonomie énergétique des installations sans aucune pollution en fonctionnement. Un exemple d'application est celui des vitrages pour le bâtiment. Ces verres peuvent être maintenant nano-structurés (figure 1) par des couches sélectionnées dans le but d'accomplir des fonctions particulières adaptées à leur environnement d'utilisation. Ainsi il est possible de filtrer les UV tout en conservant un maximum de transparence, à la fois d'isoler et d'acquérir de la chaleur dans la maison, de préserver la propreté de la vitre en additionnant des propriétés photo-thermiques et hydrophobiques (figures 2 et 3)...

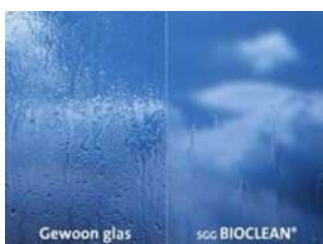


Fig.1 : Exemple de vitrage autonettoyant, pourvu d'un revêtement chimique permettant la photocatalyse [5].



Fig.2 : Influence d'un matériau naturel nanostructuré en surface sur les propriétés d'hydrophobicité [6].

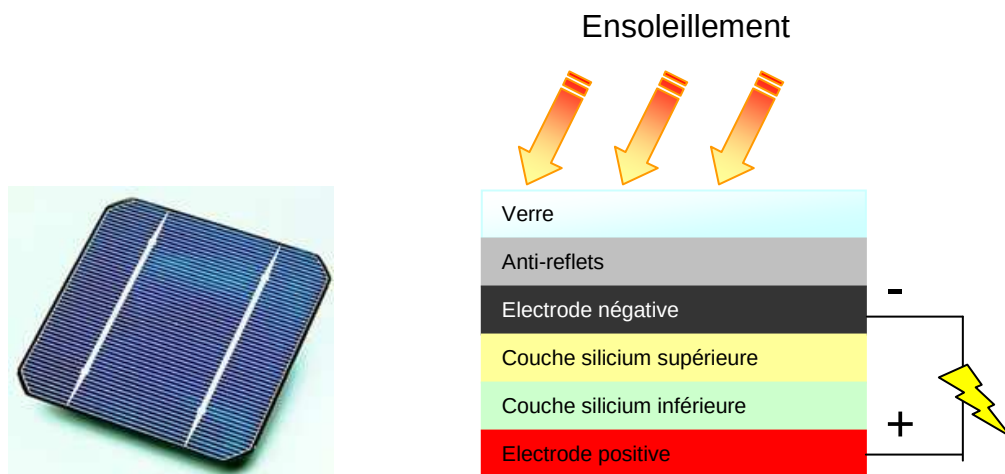


Fig.3 : Exemple d'application faisant apparaître des couches nanostructurées : le panneau photovoltaïque [7].

ANNEXE 1B : Elaboration des nanomatériaux

Pour la réalisation des motifs à l'échelle nano, deux approches de fabrication peuvent être envisagées : l'approche descendante (Top-Down) qui consiste à diviser le matériau en petites particules et l'approche ascendante (Bottom-up) qui permet la fabrication de nano structures via l'assemblage d'atomes :

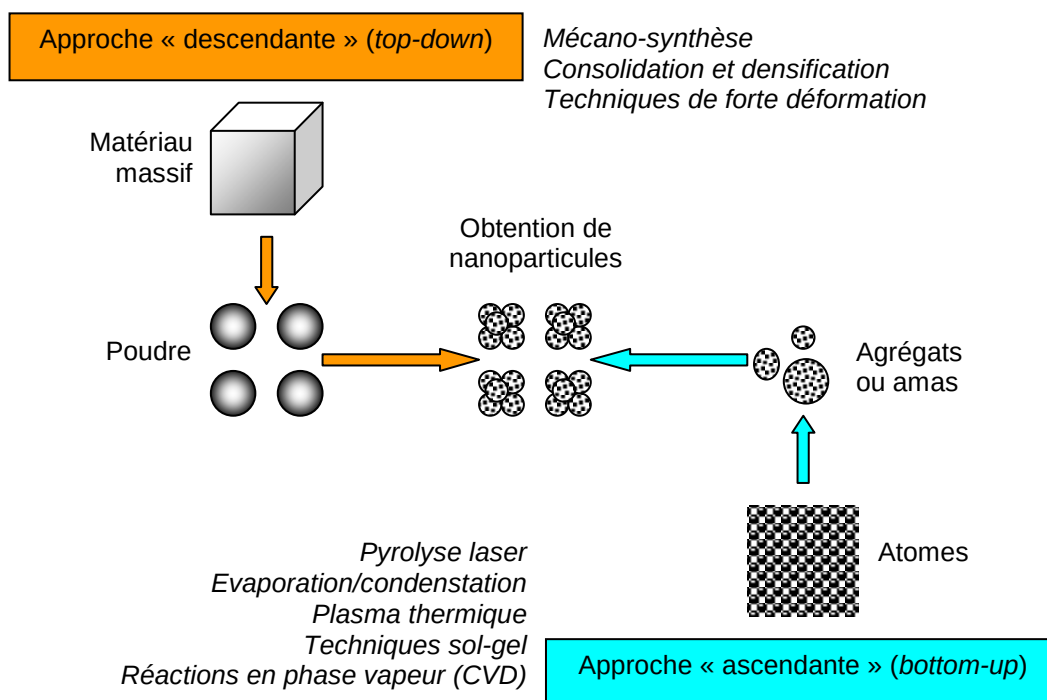


Fig.4 : Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nano-matériaux manufacturés.

ANNEXE 1C : Historique du verre coloré

Nous utilisons déjà l'obsidienne un verre naturel d'origine éruptive, cent mille ans avant J-C pour la réalisation d'outils, armes et bijoux. 4000 ans avant J-C, on connaissait le verre blanc, les Romains l'utilisaient pour fermer les vides des claustra et les ouvertures de leurs maisons. Le vitrail, élément coloré et figuratif existait à l'époque mérovingienne et carolingienne. Les premiers objets entièrement vitreux apparaissent en Mésopotamie (Irak, Syrie du Nord) après le milieu du troisième millénaire. Le soufflage est inventé vers le milieu du I^{er} siècle avant notre ère, probablement en Syrie et permet d'intensifier l'activité dans tous les territoires de l'Empire Romain. Le verre est très répandu aux III^{ème} et IV^{ème} siècles dans de nombreux domaines où l'on voit apparaître les premiers vitrages. Le verre continue son développement en Occident, dans l'Empire byzantin et le monde islamique. Vers 1100, les techniques du vitrail étaient parfaitement maîtrisées mais c'est au XII^{ème} siècle que le vitrail commence sa remarquable ascension. Les vitraux des églises romanes utilisent beaucoup le verre blanc et sont généralement très clairs, le « bleu de Chartres » en est un exemple. Au XIII^{ème} siècle avec l'architecture gothique, les fenêtres s'agrandissent, la tonalité des vitraux peut donc se foncer et la palette se diversifie. Le bleu est plus soutenu, le bleu-rouge domine dans les fonds, tandis que les couleurs se nuancent : vert-olive et vert-émeraude, rouge carmin et rouge vermillon ; le jaune est moins employé.

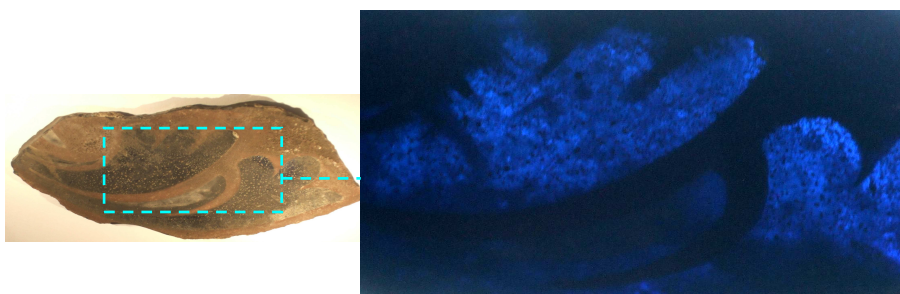


Fig.5 : Elément de vitrail de la cathédrale de Chartres du XIII^{ème} siècle. A gauche, l'élément en question, à droite une région observée en transmission.

Le « jaune d'argent » est découvert au XIV^{ème} siècle, il permet de colorer partiellement un « verre blanc » dont la qualité en clarté et translucidité est améliorée. Au XV^{ème} siècle, la gamme de couleur s'enrichit grâce aux techniques par « placage » ou d'amélioration de la « grisaille ». Au siècle de la Renaissance, la découverte des « émaux » améliore encore la palette.

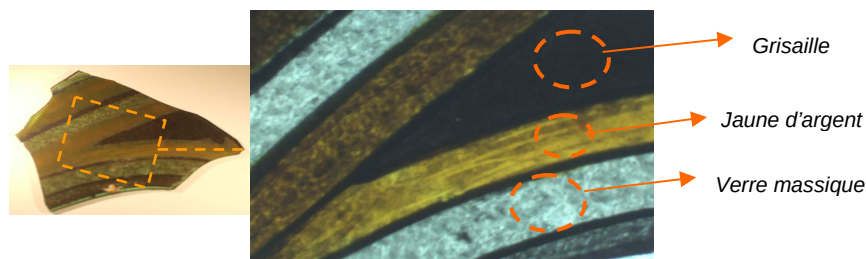


Fig.6 : Elément de vitrail du XV^{ème} siècle préparé à la pâte d'argent (à gauche), issu du centre international du vitrail de Chartres à l'occasion de la rénovation de la cathédrale de Chartres. Cet élément possède des zones recouvertes de grisaille et de jaune d'argent que l'on voit nettement apparaître en transmission (à droite). La Grisaille est une peinture vitrifiable composée d'un fondant (verre réduit en poudre) et d'un oxyde métallique permettant de peindre en trait ou en modelé sur le verre.

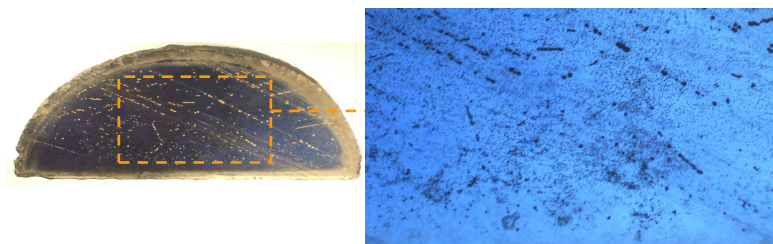


Fig.7 : A gauche, élément de vitrail de la cathédrale de Chartres du XVI^{ème} siècle. A droite, une région observée en transmission. Prêté par le Centre International du Vitrail à Chartres.

Au XVII^{ème} siècle, le besoin de clarté va de pair avec l'art classique. L'emploi excessif des émaux ayant enlevé aux vitraux leur transparence, le goût va aux vitres blanches ornées seulement d'une bordure colorée à l'émail ou au jaune d'argent. Au XVIII^{ème} siècle, le vitrail de couleur sera totalement banni. En parallèle, du XV^{ème} au XVIII^{ème} siècle, la recherche d'un matériau incolore comme le quartz devient la préoccupation de l'Europe et c'est en Angleterre vers 1676 que Georges Ravenscroft découvre que l'adjonction de litharge et plus tard, de minium de plomb dans le mélange des matières premières rend la fusion aisée et le verre plus stable. Cette nouvelle technique permet la réalisation de produits de luxe. Dès lors le verre connaît une ascension dans tous les domaines d'application, il est de mieux en mieux connu, ses palettes de composition enrichies et la maîtrise de la coloration lui attribue une place indiscutable dans le monde contemporain. Il est très rapidement industrialisé en produits de conditionnement (bouteilles, flacons), glaces et vitres, décors moulés.

Au XIX^{ème} siècle, le « vitrail décoratif » refait surface, donnant naissance à de véritables entreprises industrielles... le vitrail, standardisé, se vend sur catalogue. Alors que la peinture française connaît une formidable explosion, le vitrail reste à part, cantonné dans un pastiche dénué de toute créativité. Il faudra attendre le mouvement « Art nouveau » pour que le vitrail redevienne un art vivant.

La verrerie en opère la synthèse dans une esthétique au souffle renouvelé : dès la seconde moitié du XIX^{ème} siècle apparaissent en sourdine de nouvelles tendances esthétiques, où les créateurs se mettent au service de l'industrie. Dès la fin du 19^e siècle, de grands bouleversements sont à l'oeuvre, l'industrie verrière négocie à grand frais le dur passage de l'artisanat à l'industrie, des fours à pots au four à bassin, du soufflage humain à la mécanisation... Avec les années 1920, nous entrons de plain pied dans l'ère de l'Art Déco. La Belgique se signalera par les remarquables productions du Val Saint-Lambert et de la Région du Centre. Les verres dans le langage courant du métier sont constitués des matières premières ci-après [11,12] :

Vitrifiant	L'indispensable composant	Sable de silice
+ fondant	Pour abaisser la température de fusion...	Soude, potasse...
+ stabilisant	Pour éviter l'altération du verre...	Oxyde de calcium, de magnésium...
+ affinant	Pour une matière sans défauts...	Oxyde d'arsenic, nitrate de sodium ou de potassium...
+ colorant	éléments nécessaires à la coloration du verre...	souffre, nickel, fer, cuivre, vanadium,...
+ opalisant	éléments utilisés lorsque les verres ne doivent pas être transparents...	fluor et phosphates...
+ feu	Pour créer le miracle de la fusion!	

Tableau 1 : Constituants d'un verre traditionnel. Le verre recyclé (groisil ou calcin) peut être ajouté à ces constituants.

ANNEXE 1D : Loi de Urbach

Dans le cas du verre, il faut tenir compte de l'absorption fondamentale d'un semi-conducteur [35,36], de ce fait la modélisation de la courbe de transmission du verre n'est pas aisée : le verre semi-conducteur, transparent pour $hc/\lambda < Eg$, devient opaque lorsque hc/λ dépasse Eg . Dans l'UV, le photon a alors en effet une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Lorsqu'on éclaire un échantillon de semi-conducteur, l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap génère des paires électron-trou. L'apparition de ces porteurs excédentaires provoque l'augmentation de la conductivité du matériau (photoconductivité). Lorsque l'éclairement s'interrompt, les concentrations de porteurs retournent vers leur valeur à l'équilibre avec une constante de temps caractéristique qui est le temps de vie des porteurs photocréés : la création de porteurs s'effectue très rapidement. Par contre, la recombinaison électron-trou n'est pas immédiate (décroissance exponentielle). La constante de temps de réponse τ du phénomène est appelée temps de recombinaison et il dépend du niveau d'éclairement (cf. Sextant). En d'autres termes :

- du côté des grands λ , le verre devient transparent ($\lambda > \lambda_g$, seuil de l'absorption fondamentale).
- du côté des petits λ , le coefficient d'absorption devient très grand. La lumière est absorbée en surface, là où les porteurs photo créés ont une durée de vie trop faible pour contribuer efficacement à la conduction.

Il est possible de déterminer le coefficient d'absorption du verre par la loi de Urbach [37] :

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{1}{e}\right) \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

$$\text{et : } (\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - Eg)^{\frac{r}{2}} \quad (2)$$

Avec : I et I_0 respectivement les flux lumineux transmis et incident, e l'épaisseur à mesurer (cm), α le coefficient d'absorption en cm^{-1} , B est le paramètre de rejet de bande en $(\text{cm.eV})^{-1/2}$, $h\nu$ (eV) est l'énergie des photons incidents, Eg l'énergie de bande interdite optique (en eV) et r un indice sans unité qui permet d'identifier le type de transition, à savoir :

- $r=2$: transition permise indirecte
- $r=3$: transition interdite indirecte
- $r=1/2$: transition permise directe
- $r=1/3$: transition interdite directe

Dans l'exemple donné ci-dessous (figure 9) pour une lame de microscope standard, le front d'absorption est situé autour de 300nm, de manière analytique directe nous identifions deux valeurs de Eg pour deux valeurs de B en considérant que la transition est indirecte (figure 8 : car il y a une forte contribution du silicium) pour différentes valeurs de r :

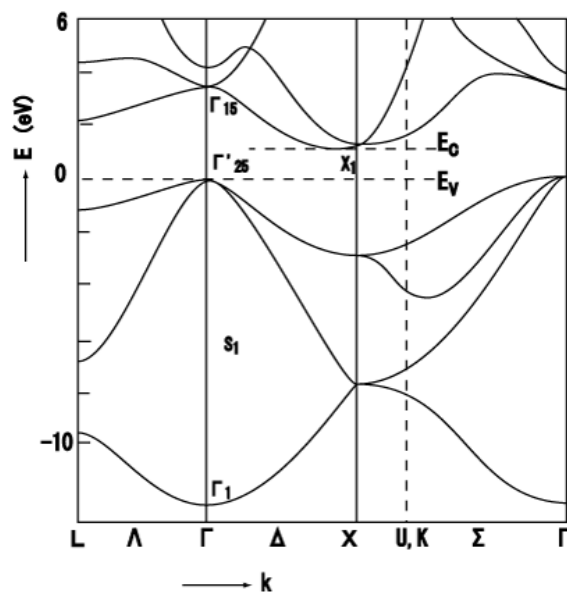


Fig.8 : Structure de bande du silicium. Le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe Δ , en $k \neq 0$, ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.

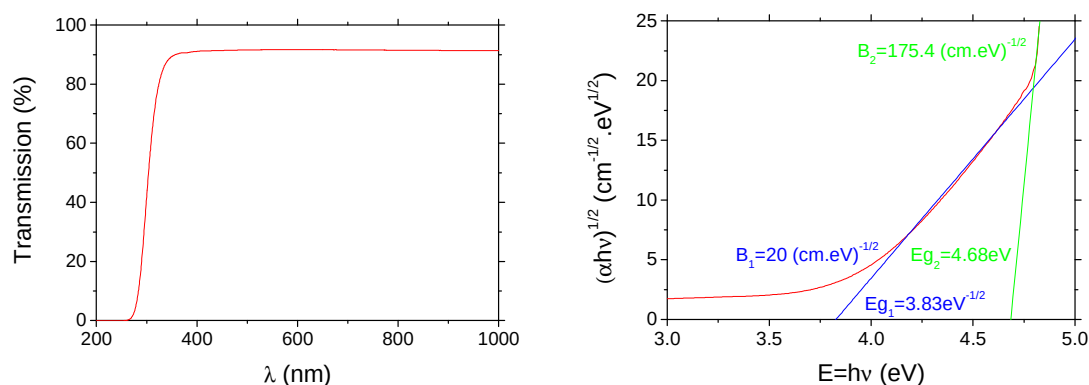


Fig.9 : A gauche : courbe expérimentale, pourcentage de transmission de I par rapport à I_0 obtenu avec le spectrophotomètre UV/Visible, à droite : conversion en énergie et identification du coefficient d'absorption et des différents paramètres de bande. La lame de microscope mesurée a une épaisseur approximative de 1mm.

Bien que rien n'empêche le fait que ce matériau puisse avoir deux valeurs E_g du fait de la richesse des éléments composant le verre, il est plus courant d'en obtenir une seule et d'attribuer les écarts à la courbe aux variations structurales du matériau ou aux imperfections, ainsi la courbe peut être approximée par deux valeurs de r où la transition peut être soit permise ($r=2$), soit interdite ($r=3$), la courbe ajustée (fit) est dans ce cas relativement conforme à la courbe mesurée :

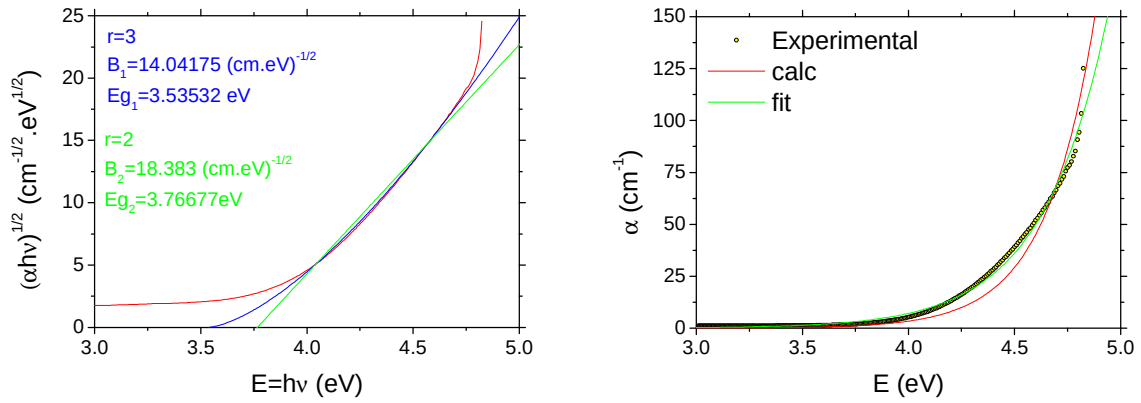


Fig.10 : A gauche : recherche de ΔE par le graphe de Tauc ; à droite pour $r=3$, la transition est indirecte et interdite.

De cette manière, on peut donc déduire l'énergie de Urbach ainsi que la constante α_0 par la loi exponentielle de Urbach :

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right)} \quad (3)$$

Les valeurs obtenues à partir de la courbe expérimentale d'une lame de microscope sont :

$$\Delta E_{calc} = 3.76677 - 3.53532 = 0.23145 \text{ et } \alpha_0 = 1.05466 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}.$$

$$\Delta E_{fit} = 0.308 \text{ et } \alpha_0 = 1.62661 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

Pour la suite de notre étude, notons que les mécanismes d'introduction de l'argent dans le verre peuvent modifier l'absorption du verre, cependant selon la nature de l'argent et de la structure du verre environnant nous ne connaissons pas toujours l'origine de ces variations, dans ce cas nous ne montrerons que les tendances par une contribution d'absorption gaussienne ou lorentzienne. Tout au long de l'étude, nous aborderons régulièrement les propriétés optiques du verre contenant de l'argent et plus particulièrement les propriétés des particules métalliques contenues dans le verre, aussi il était important d'examiner ces propriétés naturelles pour un verre sein.

ANNEXE 1E : Electronégativité, Force de liaison

Ion	Electronégativité (Pauling)	r_{ion} (pm)	Masse molaire (kg/m^3)
Na^+	0.93	102	971
Li^+	0.98	76	534
Mg^{2+}	1.31	72	1738
Ca^{2+}	1	100	1550
K^+	0.82	151	862
Ag^+	1.93	115	10500
$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$	1.9	73	8960
Au^{3+}	2.54	85	19320
$\text{B}_{\text{Cl}3}$	2.01	23	2340
Al^{3+}	1.61	54	2698
$\text{Si}_{\text{Cl}4}$	1.9	26	2329
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	1.96	71	7310
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1.83	55	7874
S^{2-}	2.58	29	2070

Tableau 2 : Classification des principaux ions présents dans les verres.

Atomes et type	Valence	Nombre de coordination Z	Energie de dissociation E_d (KJ.mol^{-1})	Force de liaison (KJ.mol^{-1})
Si formateur	+ IV	4	1775	444
B formateur	+ III	3	1490	498
P formateur	+ V	4	1474-1859	169-465
Al formateur	+ III	4	1323-1691	331-423
Al intermédiaire	+ III	5	1331-1683	222-281
La modificateur	+ III	8	1700	243
Y modificateur	+ III	8	1675	209
Mg modificateur	+ II	8	929	155
Li modificateur	+ I	4	603	151
Ca modificateur	+ I	8	1072	134
Na modificateur	+ I	6	502	84
K modificateur	+ II	9	490	54
Cs modificateur	+I	12	502	42

Tableau 3 : Classification des oxydes d'après Sun [41], fondées sur la force des liaisons AOx et Classification selon la force de champ $F = (q)/(R_O + R_A)^2$ en Newton avec $R_O = 1.4 \text{ \AA}$.

ANNEXE 1F : Diagramme binaire

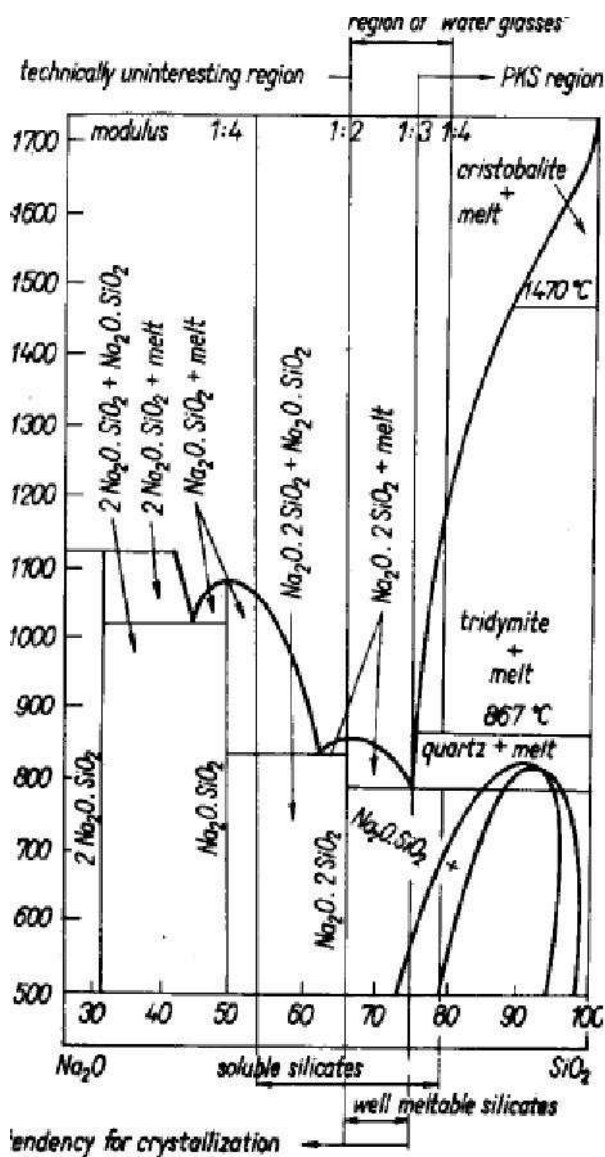


Fig.11 : Diagramme binaire Na_2O - SiO_2 : La dernière modification a été apportée par Shahid et Glasser (1971) [44].

ANNEXE 1G : Diagramme ternaire

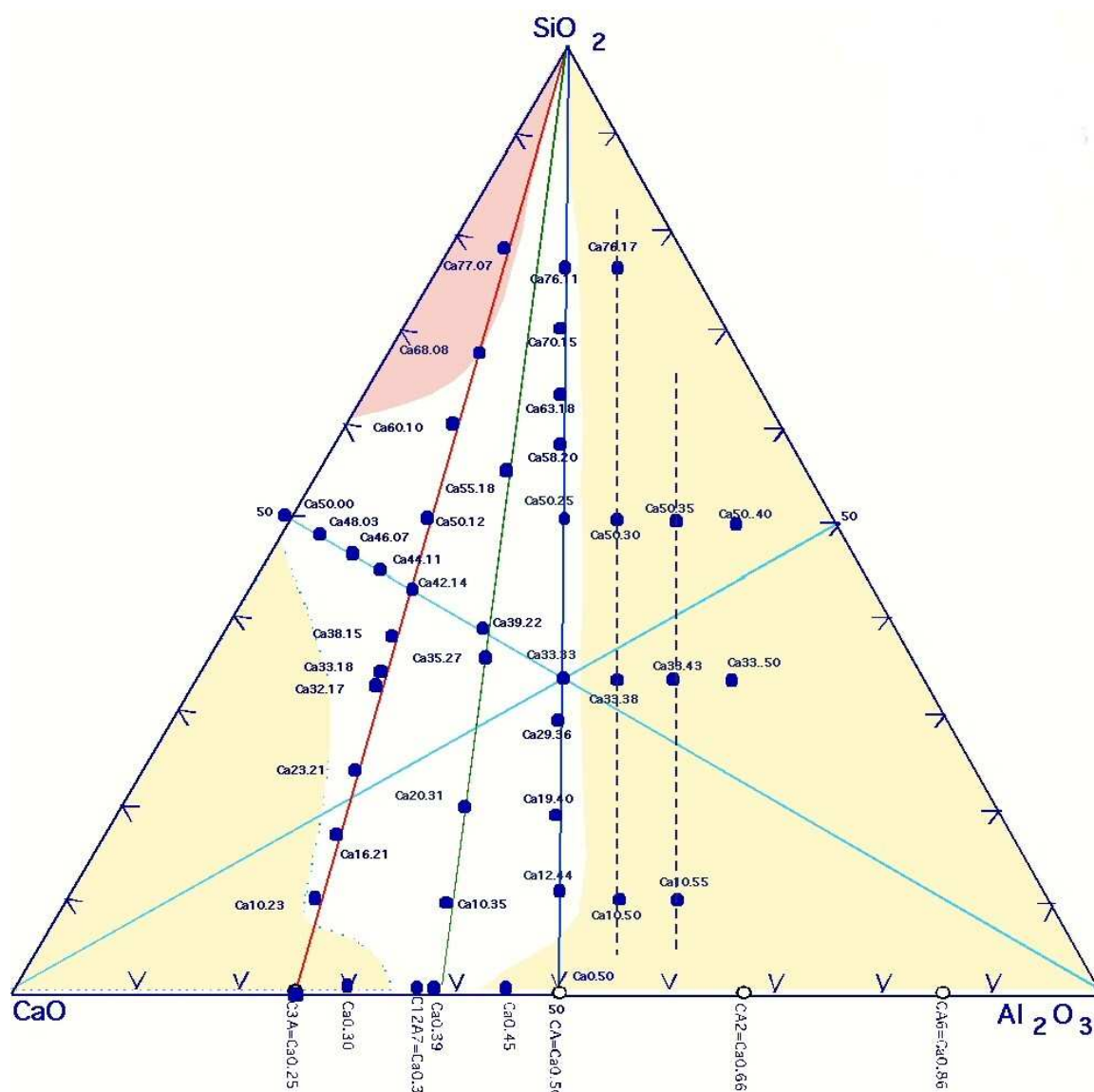


Fig. 12: diagramme ternaire du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Représentation des lignes de compensation de charge $R = [\text{M}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1; 1,57 \text{ et } 3$.

ANNEXE 1H : Oxydo-réduction

Les éléments de diverses natures contenus dans les verres sont désignés comme impuretés dès lors qu'ils sont en faible quantité (quelques centaines de ppm), cependant ils peuvent avoir un effet considérable sur la coloration du verre s'ils ont la possibilité d'affecter leur environnement local et c'est précisément leur potentiel d'oxydo-réduction qui permettra de modifier localement la structure soit du réseau en affectant directement les liaisons ou en changeant la configuration électronique de l'élément, soit du pigment coloré avec à chaque fois intervention de l'oxygène dans le processus de transport électronique, on parle alors de fugacité :

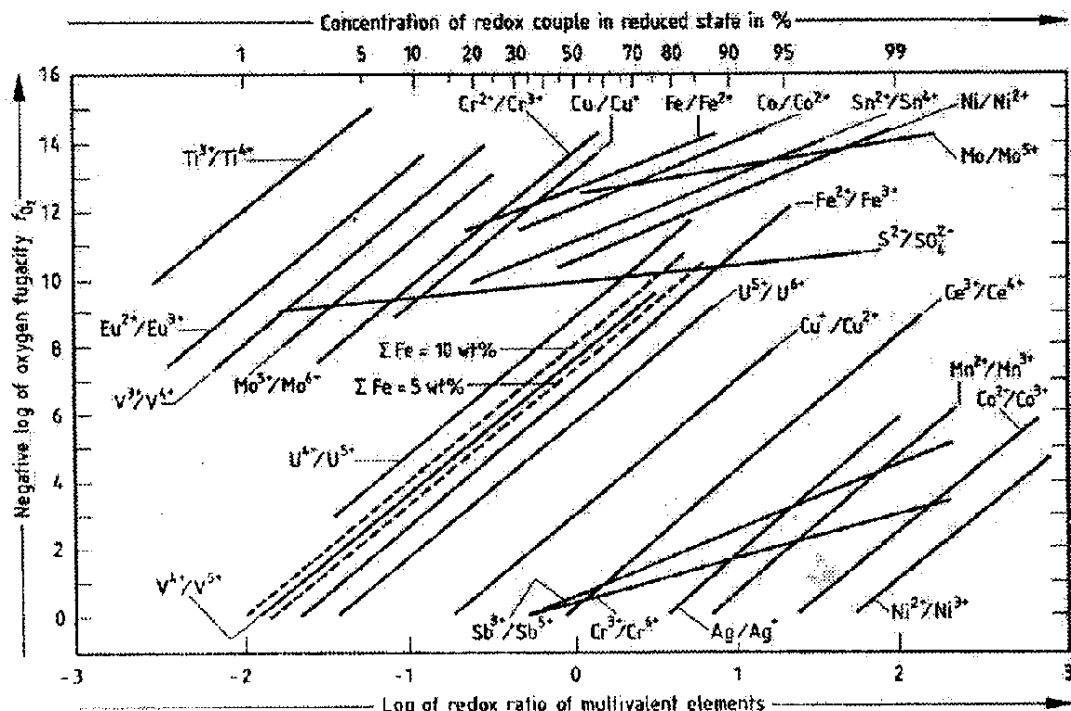


Fig.13 : Variation de la fraction de la forme réduite sur la forme oxydée de différents couples redox en fonction de la fugacité (pression partielle) de O_2 au-dessus d'un borosilicate à $T=1150^\circ C$. (D'après Schreiber), p38 [54]

Sur cette figure 13, le couple redox de l'argent informe que Ag^+ se retrouve aisément sous forme neutre, il est donc difficile de l'obtenir sous forme oxydée dans un verre [54] p38 de plus l'oxygène a une grande affinité avec le silicium. Un autre paramètre important permet de favoriser la coloration, il s'agit de l'activité d'oxyanion ou encore de basicité d'un verre : c'est la capacité de ses oxygènes à rendre disponible leurs charges pour la stabilisation des cations métalliques. La figure 14 montre que l'on peut tout aussi bien contrôler le redox du fer en faisant varier la concentration en modificateurs qu'en agissant sur cette basicité.

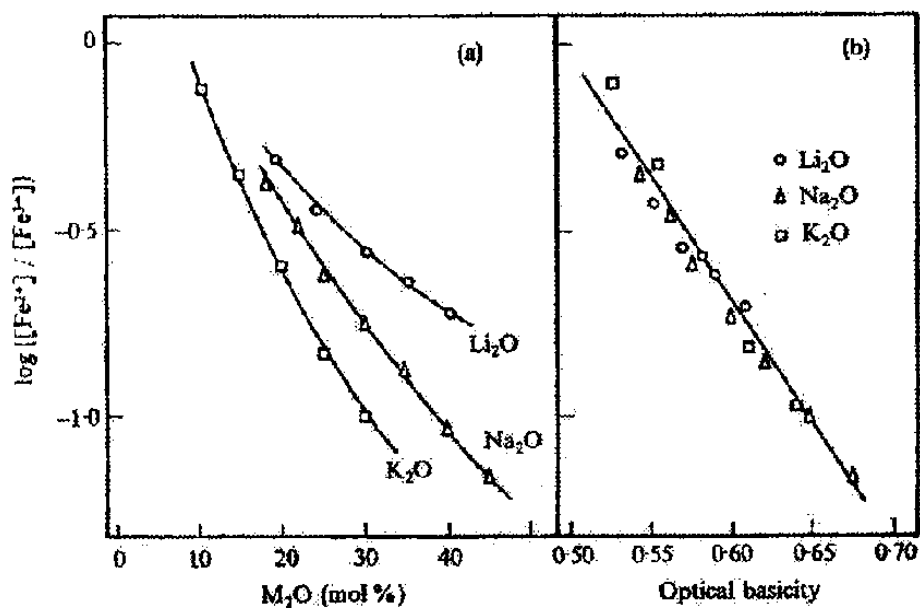


Fig.14 : (a) : Variation du rapport de la forme réduite sur la forme oxydée du Fe en fonction de l'ajout de modificateurs, pour des verres de silicates d'alcalins en fusion à 1400°C sous air ; (b) : Les mêmes mesures mais en fonction de la basicité optique des compositions correspondantes. Elle permet en plus de rassembler sous un modèle unique le comportement de verres de compositions très différentes. [54] p38 (d'après Baucke).

ANNEXE 1I : Principe de la corrosion

Les facteurs de dégradation des verres sont de natures diverses : ils dépendent de la composition, de l'environnement c'est-à-dire la température, l'humidité relative et le pH de l'eau, l'irradiation (ensoleillement). La surface du verre (défauts, rugosité), les tensions internes dues à la fabrication, le recuit, le traitement (nettoyage, conservation, restauration) sont aussi des facteurs d'exposition. Ces conditions peuvent provoquer les effets suivants : changement de la couleur, irisation, perte de la transparence avec des processus de corrosion divers :

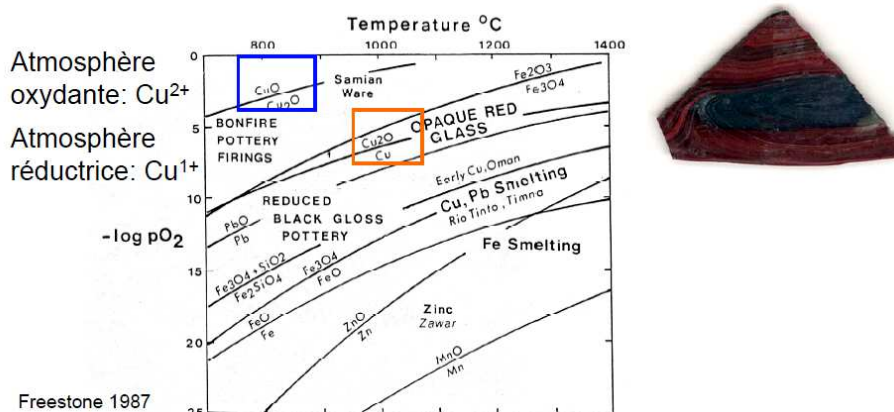
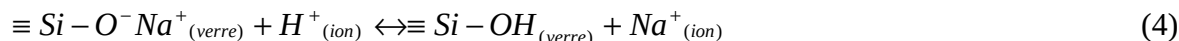
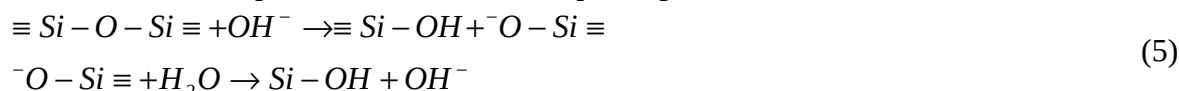


Fig.15 : Relation entre l'état d'oxydation et la couleur

Si la corrosion est acide, il y aura échange ionique et formation d'une couche hydratée, si la corrosion est basique, il y aura dissolution du réseau, cette dissolution peut entraîner la fissuration après déshydratation. Dans le cas des réactions basiques, il y a échange ionique :



La solution perd des ions H^+ donc le pH augmente. Dans le cas de la corrosion :



Les ions OH^- peuvent agir comme catalyseur, durant ces réactions, le réseau se dissout (formation du monomère soluble acide silique $\text{Si}(\text{OH})_4$).

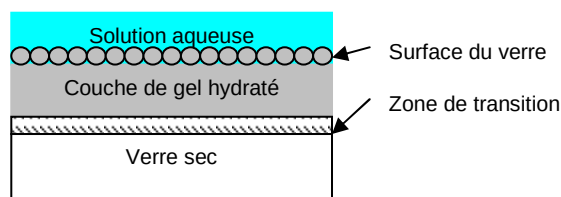


Fig.16 : Vue schématique des phases formées à la surface d'un verre corrodé naturellement.

Dans le cas de l'agression du verre avec un acide ($\text{pH} < 7$) : seul l'acide fluorhydrique (HF) dissout le verre instantanément, d'autres acides peuvent également attaquer le verre, il y a alors lixiviation des cations par échange ionique Na^+ / H^+ et la formation d'une couche de gel hydraté et riche en silice. Dans le cas d'une interaction avec une Base ($\text{pH} > 9$), il y a dissolution progressive du réseau ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) par des anions d'hydroxyde (OH^-) sans formation d'une couche de gel. Le cas de l'interaction avec l'eau s'explique par des réactions « acide » puis « basique », il y a échange ionique, ce qui rend l'eau plus alcaline, puis dissolution progressive du réseau.

ANNEXE 1J : Fabrication du verre plat

La technique « DRAWN GLASS » ou « verre étiré » est utilisée pour la réalisation de plaques de verre minces allant de 0.9mm à 6.5mm d'épaisseur. Ce procédé confère au verre une bonne qualité, la possibilité de faire varier l'épaisseur rapidement et un bon rendement de fabrication et aucun polissage n'est nécessaire après sa fabrication. Ce procédé très répandu avant les années 1960 a été peu à peu remplacé par le procédé « FLOAT ». Il est particulièrement adapté pour la fabrication de lames de microscope :

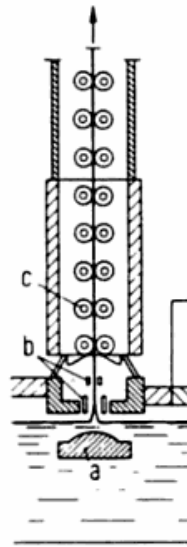


Fig.17 : Etirage de verre à vitre avec le procédé Pittsburgh : (a) guide d'étirage ; (b) zone de refroidissement; (c) rouleaux d'entraînement.

Il existe le procédé « TWIN » dont la matière première est fondue dans un bassin, à une température avoisinant 1550 °C. Le verre en fusion s'écoule de lui même entre deux rouleaux lamineurs. Le ruban de verre brut ininterrompu est strié. Il est de largeur constante et d'épaisseur variant avec la vitesse de rotation du laminoir. Ce verre est introduit dans l'étenderie où il subit un refroidissement lent et contrôlé afin de le libérer de toutes les contraintes pouvant le rendre impropre à la découpe. La glace brute est alors introduite dans un dispositif, le « TWIN », qui l'usine simultanément sur ses deux faces par polissage à l'oxyde de fer ou de Cerium. Cette glace doucie ainsi obtenue a ses deux faces planes et parallèles mais elle est encore translucide. La transparence de la glace est obtenue lors de l'opération de polissage [63].

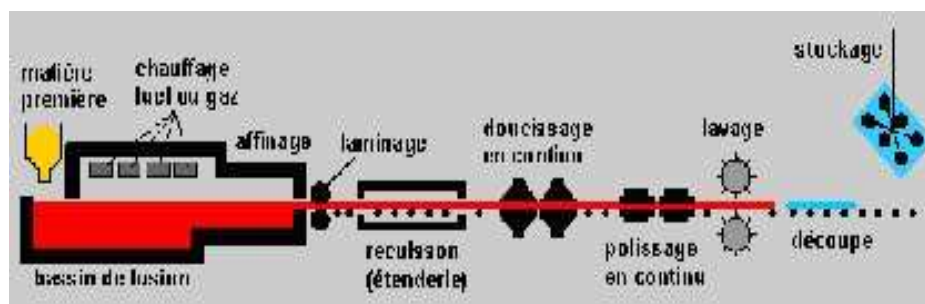


Fig.18 : Procédé de laminage et Twin

Après lavage, le ruban de verre est alors découpé en plateaux de 6000x3200mm². Ceux-ci sont manipulés à l'aide de ventouses vers l'aire de stockage et expédiés à l'aide de

véhicules spéciaux. Ce procédé permettait d'obtenir de la glace de très bonne qualité optique mais il n'est plus utilisé compte tenu des coûts de fabrication importants.

Le procédé « FLOAT » [64] maintenant très répandu nécessite un verre fondu alors débarrassé des bulles gazeuses et homogénéisé dans la zone d'affinage vers 1350 °C et progressivement refroidi jusqu'à 1000 °C environ. Le verre liquide coule dans un four contenant de l'étain en fusion de grande pureté (fig.19). L'atmosphère de ce four est réductrice pour éviter l'oxydation du métal. Le verre moins dense que l'étain « flotte » sur celui-ci et forme un ruban dont l'épaisseur naturelle est de l'ordre de 6 mm. Des dispositifs annexes permettent de limiter ou d'accélérer l'étalement de ce ruban de verre afin d'en maîtriser l'épaisseur et le parallélisme des faces. Le polissage est dû, pour la face supérieure, à l'action du feu et pour la face inférieure, au contact verre métal en fusion. A la sortie du bain d'étain le verre est à une température de l'ordre de 620 °C. Il est alors suffisamment rigide pour être transporté sur des rouleaux et introduit en continu dans un tunnel de re-cuisson appelé « étenderie » dans laquelle sa température s'abaisse progressivement vers 250 °C. Pendant ce refroidissement lent le verre a été libéré de toutes les contraintes internes qui empêcheraient son exploitation future.

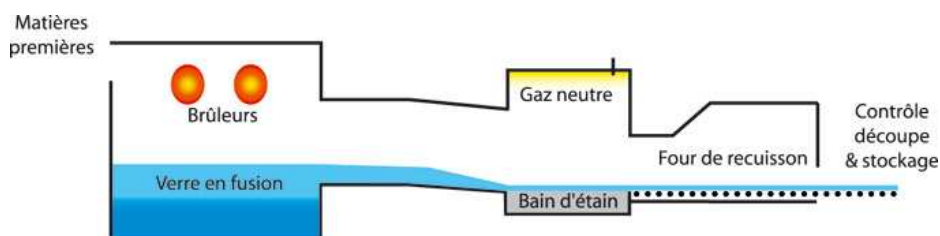


Fig.19 : Représentation schématique du procédé « FLOAT » d'élaboration du verre plat sur bain d'étain [65].

Le ruban de verre, qui s'est refroidi lentement à l'air libre, est découpé automatiquement en plateaux de 6000 x 3210 mm. Ceux-ci sont manipulés à l'aide de ventouses vers l'aire de stockage et expédiés à l'aide de véhicules spéciaux. Ce procédé mis au point par PILKINGTON (UK) dans le courant des années 1960 est actuellement le mode de fabrication de la glace le plus utilisé dans le monde.

ANNEXE 1K : solution sursaturée

Un diagramme de phase du type de celui de la figure 20 permet de visualiser la situation. Lorsque l'on se place dans des conditions thermodynamiques de démixtion (région II) il n'est pas suffisant pour que la croissance se déclenche. En effet pour des températures suffisamment basses (T_{trempe} par exemple), les déplacements des atomes dans un solide sont quasiment inexistant : la précipitation est bloquée cinétiquement. Un recuit est donc nécessaire afin de favoriser la diffusion, moteur de la croissance. A la température du recuit (T_{recuit}) la précipitation est permise thermodynamiquement si le dopage initial en B, x_B^0 est supérieur à la limite de solubilité $x_B^{\alpha,p}$ de B dans la phase α . La sursaturation S permet de quantifier cet excès, et se définit par :

$$S(t) = \frac{\langle x_B \rangle(t) - x_B^{\alpha,p}}{x_B^{\beta,p} - x_B^{\alpha,p}} \quad (6)$$

$\langle x_B \rangle(t)$: est la fraction moyenne de B dans la phase α au cours de la précipitation et $\langle x_B \rangle(t=0) = x_B^0$. Comme des atomes de B sont progressivement retirés du milieu initial (qui tend alors vers la composition de la phase α pour faire croître la phase β , la sursaturation a tendance à diminuer avec l'avancement de la croissance, sauf s'il existe des sources extérieures de B [54].

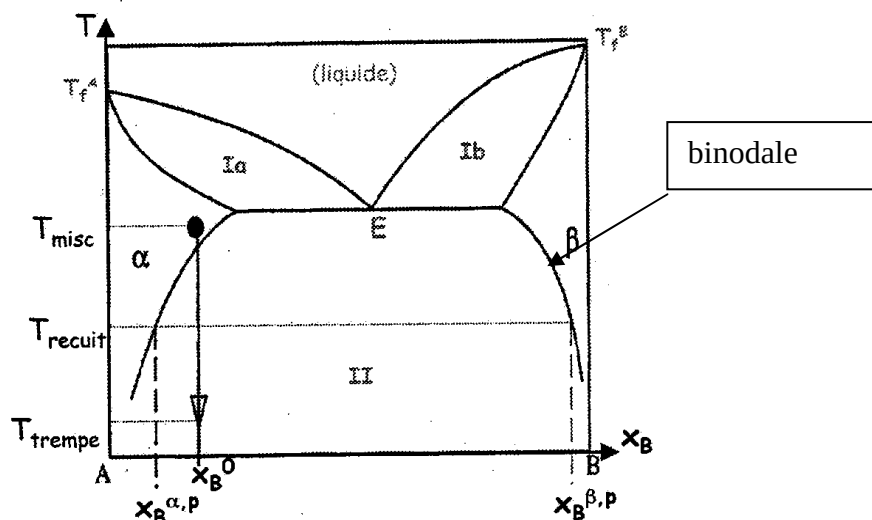


Fig.20 : Diagramme de phase d'un système binaire A-B. Il combine à la fois une transition liquide-solide (les régions Ia et Ib) et une transition de démixtion (région II délimitée par la binodale. E est le point à l'Eutectique. Dans la région α se forme un alliage riche en A, l'alliage de la région β étant riche en B. Ce qui nous intéresse dans ce travail est la précipitation de la phase β dans la phase α (démixtion à l'état solide) et non la précipitation d'une phase solide (α ou β) dans le liquide (cristallisation). Un tel diagramme ne prend pas en compte les effets de tension superficielle, qui peuvent cependant modifier de manière importante les frontières de la précipitation [54] p18.

L'apparition de la phase β dans la phase α – étape de germination – est due à l'existence de fluctuations de composition, toujours présentes dans un système même à l'équilibre. Nous nous préoccupons uniquement de la description de la croissance à partir d'un système métastable, pour lequel les fluctuations doivent dépasser un certain seuil

d'énergie pour se développer. La formation de fluctuations de composition stables induit dans la phase initialement homogène des gradients de potentiel chimique entre les germes de la phase β et le reste du système, riche en A. Ces gradients de potentiel chimique sont le moteur de la séparation de phase pendant l'étape de croissance qui suit cette germination. Finalement, pour des systèmes fermés (cas de nos recuits), la sursaturation diminue à mesure que la croissance avance. La croissance d'un précipité donné subit alors l'influence des précipités environnants, et les effets de tension superficielle. C'est l'étape dite de mûrissement d'Ostwald. Dans nos verres où nous faisons varier le temps d'échange et donc la concentration d'argent, pour les temps courts où la concentration est faible, il peut être difficile voire impossible de faire précipiter les particules.

ANNEXE 1L : Cinétique de germination

Dans les théories de champ moyen, la non-prise en compte des fluctuations entraîne des états métastables de durée de vie infinie. Depuis Vollmer et Becker et Döring, on connaît l'importance des fluctuations de concentration dans la relaxation de l'état métastable vers l'équilibre. Leur modèle décrit l'évolution en « gouttes » (les fluctuations) contenant l atomes, par condensation ou évaporation d'agrégats de taille l' quelconque. On montre que l'évolution temporelle de la distribution de taille est la somme de deux composantes [54] :

$$\frac{\partial n_l(t)}{\partial t} = \left. \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \right|_{cond} + \left. \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \right|_{coag} \quad (7)$$

La première décrit la précipitation par condensation des agrégats de taille l avec ceux de tailles $l' < l_c < l$, alors que la deuxième décrit la précipitation par coagulation, c'est à dire par étape de croissance avec les agrégats de taille $l' > l_c$. l_c est relié à la taille des fluctuations du système. Dans le cas de la précipitation à l'état solide, on imagine mal la diffusion d'agrégats de taille supérieure à quelques atomes. On est donc plutôt dans les conditions de la croissance par condensation, on peut donc exprimer la relation suivante :

$$\frac{\partial n_l(t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial l} J_l = 0 \quad (8)$$

Ce n'est autre que l'expression de la conservation du nombre de clusters dans l'espace des tailles l . Le courant de clusters J_l se scinde en une composante « diffusive » qui est un terme de fluctuations de tailles d'agrégats et une composante de « dérive » dans l'espace des tailles d'agrégat. J_{diff} tend à élargir la distribution initiale de taille, c'est la source de la germination. Le signe de la composante de dérive J_{der} du courant d'agrégat dépend de la pente du terme $\frac{\partial \Delta F_l}{\partial l}$: son origine est thermodynamique, elle pousse le système à minimiser son énergie libre. L'énergie libre s'écrit dans ce cas :

$$\Delta F_l = \gamma l^{2/3} - \delta S l \quad (9)$$

γ est relié à la tension de surface, S est la sursaturation et δ un paramètre positif. Le terme de tension de surface vient de l'utilisation du diagramme de phase qui est exploité pour des contacts plans alors que l'agrégat lui a un caractère sphérique.

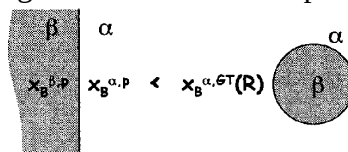


Fig.21 : Transformation du diagramme de phase [54] p17.

L'énergie libre en fonction de l présente donc un maximum pour une taille appelée taille critique l^* .

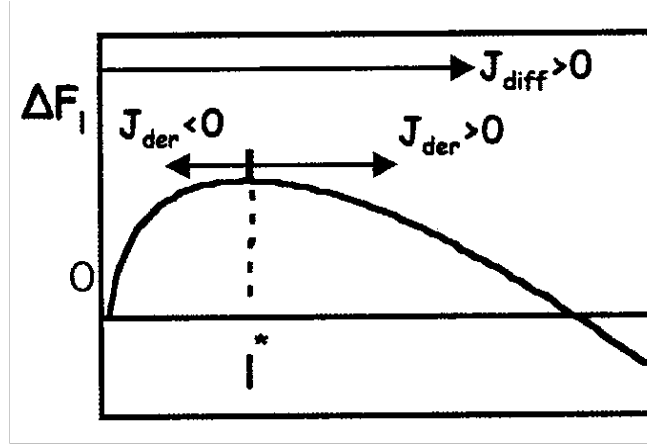


Fig.22 : Allure de l'énergie libre ΔF_l en fonction de la taille l d'un agrégat. Pour des valeurs adéquates de la sursaturation S , ΔF_l présente un maximum à la taille critique l^* [54].

- pour $l < l^*$: la dérive s'oppose à la diffusion, l'agrégat cherchant à se former dans cette gamme va se dissoudre.
- Pour $l > l^*$: la dérive va dans le même sens que la diffusion et donc les agrégats croissent.

Cette approche statistique rend bien compte de l'influence des fluctuations dans le processus de germination-croissance. Elle est généralisable à des agrégats définis par leur taille, leur forme, leur charge... Dans les conditions thermodynamiques métastables, il existe une barrière énergétique pour la germination. Elle se calcule à partir de l'énergie libre d'un agrégat :

$$\Delta F_{l^*} = \frac{4\gamma^3}{27\delta^2 S^2} \quad (10)$$

Pour $l^* = \left(\frac{2\gamma}{3\delta S}\right)^3$. Le taux de germination est le produit de deux termes : le premier

est du type barrière d'activation, reflétant le fait qu'il faut que l'énergie du germe dépasse une valeur critique ΔF_{l^*} pour être stable. L'autre étant un terme cinétique dépendant de la vitesse à laquelle les monomères se détachent ou s'attachent à l'agrégat. Le taux de germination stationnaire s'écrit :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_{l^*}}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Où ΔG_p est l'énergie d'activation de la diffusion. Cette forme permet de discuter de l'effet de la température sur le taux de germination à composition de la solution initiale x_B^0 fixée. Lorsque la température décroît, d'une part le coefficient de diffusion diminue et d'autre part, à composition fixée, le système s'éloigne de la courbe de coexistence et par conséquent la sursaturation S augmente. La barrière de germination ΔF_{l^*} diminue donc et sa contribution au taux de germination augmente. Ainsi les termes cinétique et thermodynamique jouent donc un rôle opposés en fonction de la température, et il existe une température optimum de germination. Cette théorie permet de mieux comprendre le phénomène d'agrégation mais elle a ses limites.

Dans la réalité, la tendance est à l'augmentation de l'énergie de liaison par atome lorsque la taille de l'agrégat diminue, on devrait donc observer un blocage de la germination et donc de la croissance jusqu'à des températures très inférieures à celles prévues par le diagramme de

phase calculé rappelons-le pour le matériau massif. La croissance est cependant observée au-dessus de cette température, ce qui implique la présence de défauts ou d'impuretés très présents dans les verres.

ANNEXE 1M : croissance

Considérons un germe de phase β franchissant la taille critique déterminée par les conditions de température et de sursaturation (facteurs modifiables dans la pratique). Il apparaît alors une différence de potentiel chimique (ou de concentration) entre la surface du germe et la composition initiale. Ce gradient provoque la diffusion de B vers le germe surcritique et donc la baisse locale de sursaturation. Par ailleurs d'autres germes surcritiques apparaissent dans l'entourage de ce premier germe, on distinguera donc deux régimes de croissance : dans un premier temps, les champs de diffusion de ces précipités ne se recouvrent pas et la croissance est dite indépendante ; ensuite la sursaturation diminue et les agrégats entrent en compétition pour la capture des atomes de B (c'est le mûrissement). La croissance d'un agrégat isolé est contrôlée par la diffusion du soluté plutôt que par la vitesse de réaction à la surface des nanocristaux dans la littérature. On a une relation de la forme [54] :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{(x_B^0 - x_B^{\alpha,GT}(R))}{(x_B^{\beta,GT}(R) - x_B^{\alpha,GT}(R))} \quad (12)$$

Avec : $x_B^{\alpha,GT}(R)$ donné par l'équation de Gibbs-Thompson qui donne la fraction molaire de B dans la phase α à l'interface avec la phase β dans les mêmes conditions de température et de pression, avec :

$$x_B^{\alpha,GT}(R) = x_B^{\alpha,p} \exp\left(\frac{2V_m\sigma}{k_B TR}\right) \quad (13)$$

Où V_m est le volume molaire du soluté, le terme $l = \frac{2V_m\sigma}{k_B TR}$ est appelé distance de capillarité.

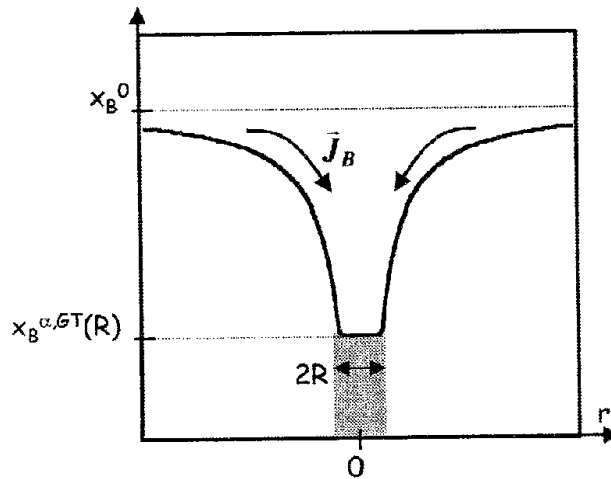


Fig. 23 : Champ de concentration de B autour d'un précipité de rayon R , tel que donné par l'équation. Ce champ induit un courant de B vers le précipité J_B -p24 [54]

Si l'on considère que l'on est en sursaturation importante, on peut négliger les effets de tension superficielle et si le milieu dilué et les précipités de B sont presque purs, l'équation s'intègre aisément et l'on obtient :

$$R^2 - R_0^2 = 2DS_0(t - t_0) \quad (14)$$

On obtient une loi de croissance $R \propto t^{1/2}$ dans le cas de la croissance limitée par la diffusion, ce qui nous intéresse dans notre cas.

ANNEXE 1N : Mûrissement

L'équation de continuité donne :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = j \quad (15)$$

La connaissance de la vitesse de croissance du rayon $\frac{dR}{dt}$ combinée à celle du taux de création / disparition de précipités permet de prédire l'évolution de la distribution de taille. A partir du moment où la sursaturation baisse, la croissance des précipités entre dans une phase compétitive. De manière sous-jacente, cela traduit l'existence de la loi de conservation de la quantité de B présente dans le système. Cette loi de conservation se combine à l'équation de continuité pour donner le comportement aux temps longs.

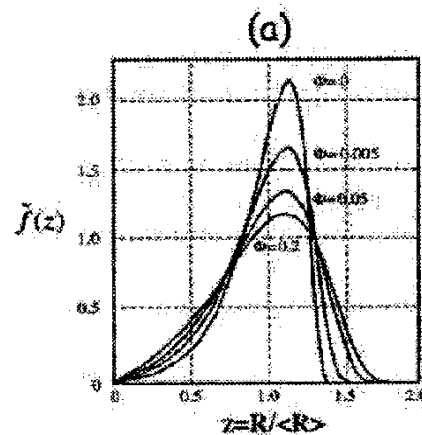


Fig. 24 : Allure des distributions de taille réduite pour des fractions volumiques Φ - p28 [54]

ANNEXE 10 : Caractéristiques des éléments

Métaux	Na	Cu	Ag	Au
Structure électronique	[Ne]3s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]5d ¹⁰ 6s ¹
Seuil interbande (n-1)d→ ns		2.1 eV [21] (590 nm)	3.9 eV[21] (318 nm)	1.84 ev [22] (674 nm)
Libre parcours moyen dans le solide (l_{∞}) à 273 K	34 nm	42 nm	52 nm	42 nm
Coefficient de collision γ_{∞} dans le solide massif (300K)	0.13 eV (à 5K)	0.15 eV	0.11 eV	0.14 eV
Rayon de Wigner-Seitz r_s	3.93 u.a	2.67 u.a	3.02 u.a	3.01 u.a
Energie du plasmon de volume $\hbar w_p$	6.05 eV	10.80 eV	8.98 eV	9.03 eV

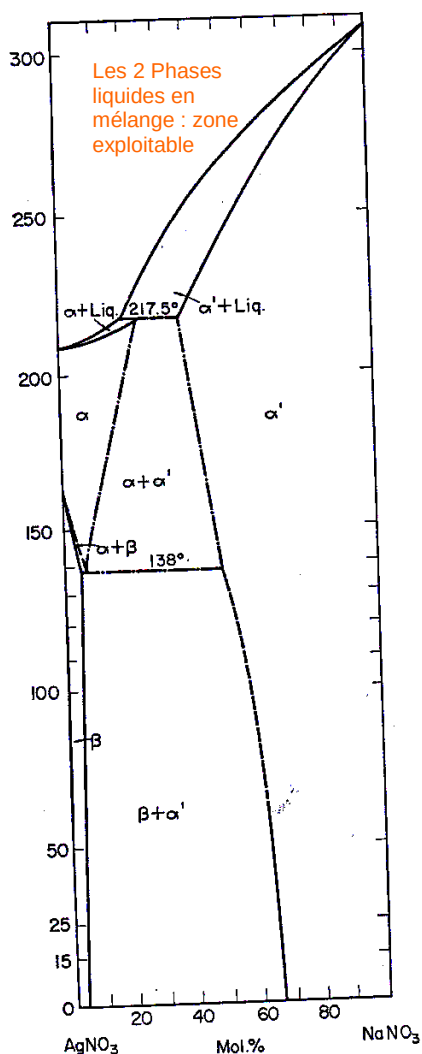
Tableau 4 : caractéristiques principales de détermination des propriétés optiques .

Annexes 2

Annexe 2A : Préparation de l'échange ionique

L'exemple de la figure 1 nous permet de déterminer un mélange à 6% AgNO_3 - NaNO_3 , par exemple on utilisera pour 6g de AgNO_3 , 47g de NaNO_3 .

AgNO_3 - NaNO_3



1) Choix des fractions molaires des 2 constituants :

- Fraction molaire de AgNO_3

$$\frac{n_{\text{AgNO}_3}}{n_{\text{AgNO}_3} + n_{\text{NaNO}_3}} = 6\% = 0,06, \text{ le choix des 6\% est arbitraire}$$

- Fraction molaire de NaNO_3

$$\frac{n_{\text{NaNO}_3}}{n_{\text{AgNO}_3} + n_{\text{NaNO}_3}} = \frac{100 - 6}{100} = 94\% = 0,94$$

$$\text{On déduit que : } n_{\text{NaNO}_3} = \frac{94}{6} n_{\text{AgNO}_3}$$

2) Choix de la masse d'un des constituants :

Soit : $m_{\text{AgNO}_3} = 6\text{g}$, les masses molaires des constituants sont les suivantes :

$$M_{\text{AgNO}_3} = 169,87\text{g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{NaNO}_3} = 84,99\text{g.mol}^{-1}$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{6}{169,87} = 0,0353\text{mol}$$

$$n_{\text{NaNO}_3} = \frac{94}{6} n_{\text{AgNO}_3} = 0,553\text{mol}$$

$$m_{\text{NaNO}_3} = M_{\text{NaNO}_3} \times n_{\text{NaNO}_3} = 84,99 \times 0,553 = 47\text{g}$$

Fig.1 : Diagramme de phase AgNO_3 - NaNO_3 . Détermination des constituants.

Expérimentalement, nous effectuons le relevé de température au refroidissement du bain depuis une température liquide supérieure à la température d'utilisation et nous pouvons ainsi déterminer les meilleures conditions pratiques, la figure 2 montre que nous obtenons des valeurs de température identiques à celles du diagramme pour : 10% AgNO_3 -90% NaNO_3 avec $T \approx 305^\circ\text{C}$, par sécurité nous choisirons une température comprise entre 310 et 320°C .

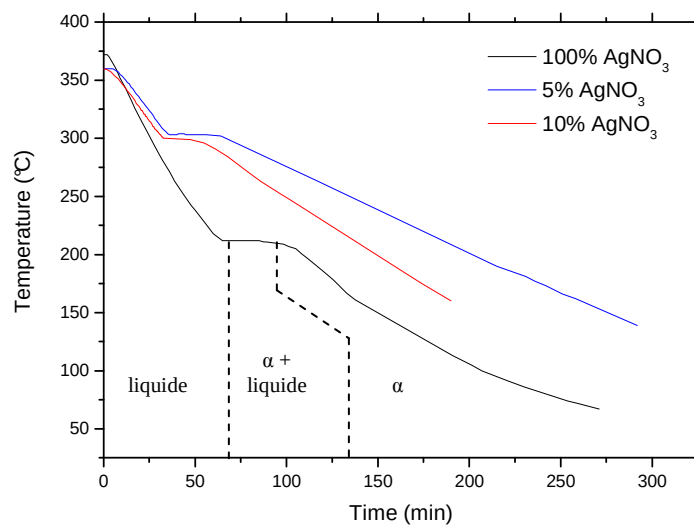


Fig.2 : Evolution $T=f(t)$ au refroidissement pour différents mélanges à 100, 5 et 10% AgNO₃ dans NaNO₃ (première chauffe)

Annexe 2B : Précipitation en particules

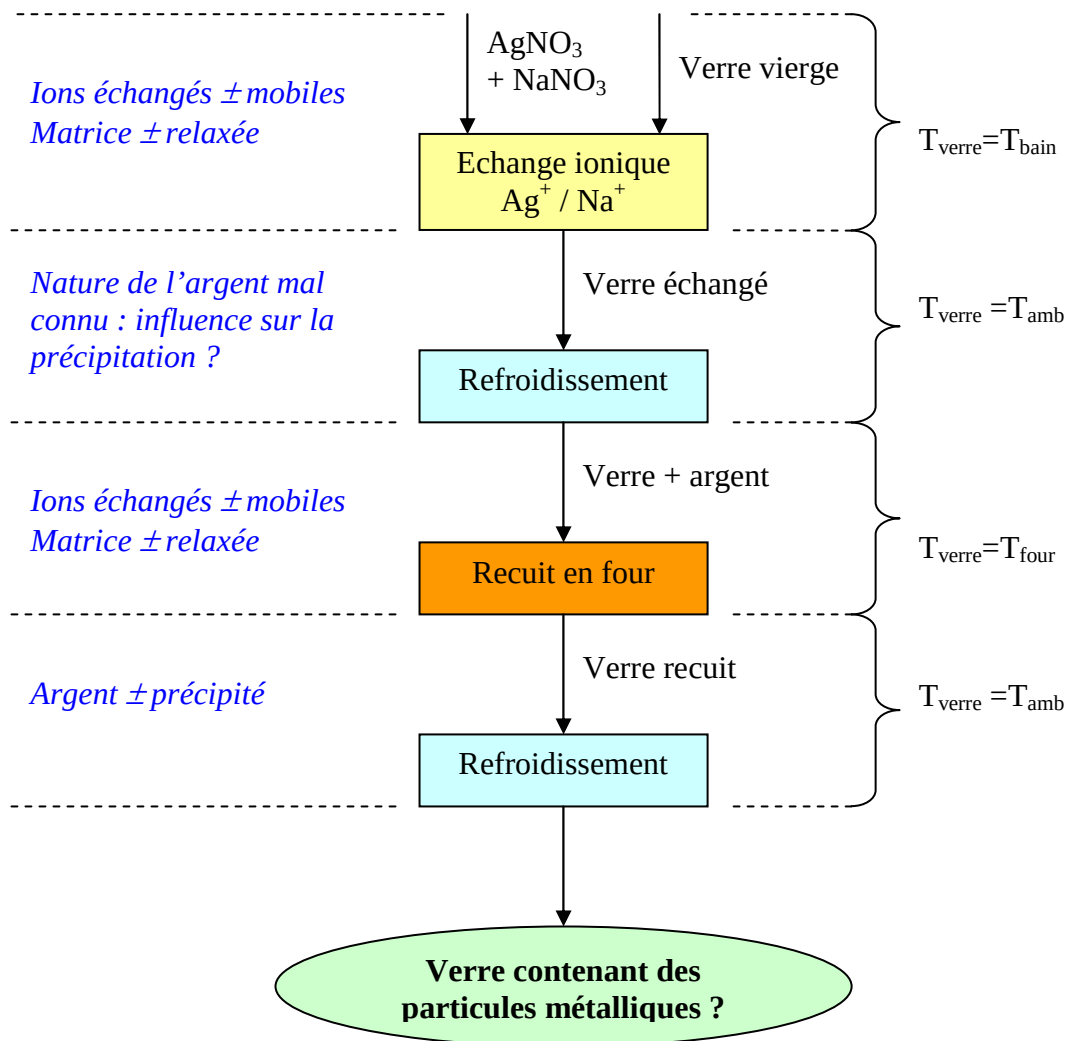


Fig.3 : Suggestion de la cinétique matérielle des verres silicatés associée au processus de préparation des échantillons dont le but est d'étudier la croissance d'agrégats d'argent. Le paramètre fondamental apparaît comme étant la température et le gradient de température.

Annexe 2C : Propriétés physiques des lasers

Un laser est un acronyme de « light amplification by stimulated emission of radiation », il est constitué de trois composants principaux :

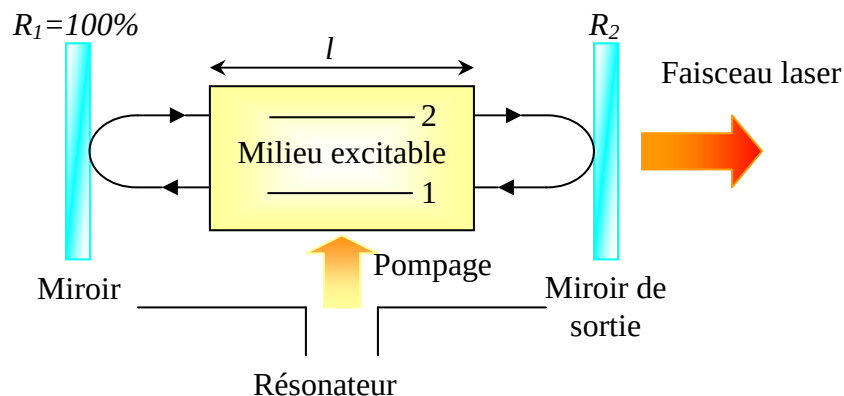


Fig.4 : Principe de fonctionnement du laser.

- 1 : un milieu excitable qui peut amplifier la lumière par émission stimulée.
- 2 : une source de pompage permettant la création d'une inversion de population dans le milieu amplificateur.
- 3 : 2 miroirs qui forment un résonateur ou cavité optique dans laquelle la lumière est piégée, voyageant entre les deux miroirs. Le miroir de sortie est semi-réfléchissant, il permet ainsi d'évacuer le faisceau à la bonne longueur d'onde.

Toute la technologie du laser repose finalement sur le type de milieu excitable, qui le caractérise, il existe un certain nombre de laser que l'on peut classer comme suit :

A Gaz	Chimiques	Excimer	Dye Lasers	A Solide	A électron libre
Ar-Ion (350-530nm)	HF (2,6-3 μ m)	F ₂ (157nm)	Stilbène (390-435nm)	Nd:YAG (1064nm)	
HeNe (632nm)	DF (3,6-4 μ m)	ArF (193nm)	Coumarine 102 (460-515 nm)	Ti:Sapphire (650-1100nm)	
CO ₂ (10,6mm)		KrCl (222nm)	Rhodamine 6G (570-640nm)	Disque laser	
		KrF (248nm)		Fibre laser	
		XeCl (308nm)		Laser semi-conducteur	
		XeF (351nm)			

Tableau 1 : Classement des laser en fonction de la technologie et de la longueur d'onde.

*Dye lasers : laser à colorant organique. En jaune : les deux lasers utilisés dans cette étude.

Aujourd'hui on peut recenser environ 55 technologies de laser, dont le laser à diode et cela ne s'arrêtera probablement pas maintenant. C'est donc un domaine toujours en développement. On classe en deux grandes catégories : les lasers continus non utilisés dans cette étude et les lasers pulsés. La source de pompage est également un critère qui souvent dépend du choix du milieu excitable, ainsi le pompage optique est réalisé par lampe « flash » Xe et Kr pour les lasers pulsés, il est bien adapté pour la technologie Nd :YAG, par contre un pompage électrique conviendra mieux pour un laser à gaz ou à semi-conducteur. Mais quel

est réellement le mécanisme énergétique produit dans ce milieu ? Le laser exploite trois phénomènes fondamentaux d'interaction entre l'onde électromagnétique et le matériau :

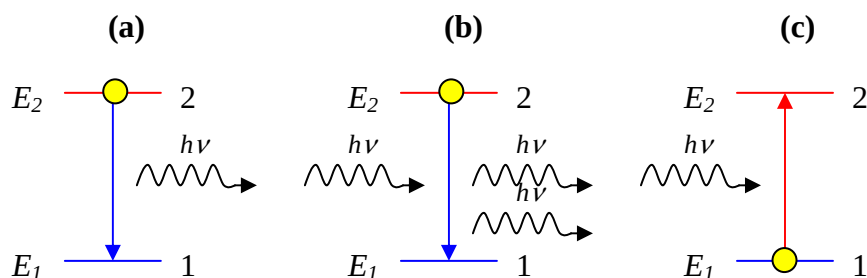


Fig.5 : Processus d'interaction fondamental d'un atome avec une onde électromagnétique. a : émission spontanée ; b : émission stimulée ; c : absorption

La lumière cohérente est amplifiée en traversant le milieu par absorption et émission stimulée dont un critère est le gain d'amplification. L'inversion de population est ensuite une étape obtenue par un processus de pompage : à l'équilibre thermique, le matériau se comporte comme un absorbeur, ainsi pour obtenir l'amplification optique, il faut donc pomper loin de l'équilibre thermique. Le processus est décrit sur la figure, si l'on considère que le niveau énergétique 2 possède alors une quantité de n atomes excités et que la cavité laser contient q photons où l'émission laser apparaît car il y a alors inversion de population automatique (un peuplement rapide est cependant nécessaire pour obtenir le niveau énergétique souhaité), on peut écrire les deux équations différentielles de Statz et DeMars donnant l'évolution de population et de photons :

$$\frac{dn}{dt} = R_p - Knq - \frac{n}{\tau} \quad (1)$$

$$\frac{dq}{dt} = Knq - \frac{q}{\tau_c} \quad (2)$$

Où R_p est le taux de pompage du niveau 2, τ est la durée de vie du niveau 2, τ_c est la durée de vie de photon, K est un facteur de proportionnalité du à l'émission stimulée. L'oscillation laser est alors obtenue par la cavité laser formée du milieu amplifié et des deux miroirs. De ces deux équations on peut définir les seuil et saturation en régime stationnaire.

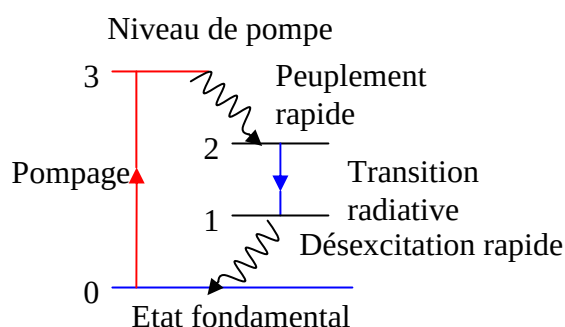


Fig.6 : Diagramme de niveaux d'énergie pour un laser à quatre niveaux.

Le laser possède des propriétés très différentes des rayonnements classiques et il serait long de les détailler, nous n'en détaillerons que quelques unes, en outre il possède les propriétés de cohérence spatiale (effet de granulation ou « speckle ») ou temporelle et de monochromaticité (c'est à dire que l'on peut observer des interférences à deux ondes), de

directivité (on parle du « waist » d'un faisceau gaussien), de stabilité du fonctionnement continu, d'impulsions ultracourtes et de fortes intensités. Les caractéristiques fondamentales d'un laser à prendre en compte sont : la longueur d'onde de transition λ (nm), la section transversale de transition au pic (σ_p en cm^2), la durée de vie du niveau laser le plus élevé τ (μs) et enfin la largeur de ligne $\Delta\nu_0$ de la forme de ligne de transition, cependant d'un point de vue plus pratique on définit un laser un peu différemment, à Chartres par exemple nous utilisons un laser pulsé Nd:YAG « Brillant Eazy » dont les caractéristiques pratiques que nous utiliserons sont : la longueur d'onde $\lambda=1064\text{nm}$, le temps d'une impulsion $\tau=5\text{ns}$, l'énergie $E=330\text{mJ}$, le taux de répétition $f=10\text{Hz}$ et la forme du faisceau gaussien.

Annexe 2D : Irradiation nanoseconde

Nous sommes équipé à l'Institut Prisme de Chartres depuis peu d'un laser Nd : YAG Brillant Easy avec doubleur et tripleur permettant d'irradier nos échantillons à 3 longueurs d'onde possibles : $\lambda=1064\text{nm}$ (330mJ), $\lambda=532\text{nm}$ (165mJ) et $\lambda=355\text{nm}$ (60mJ) :

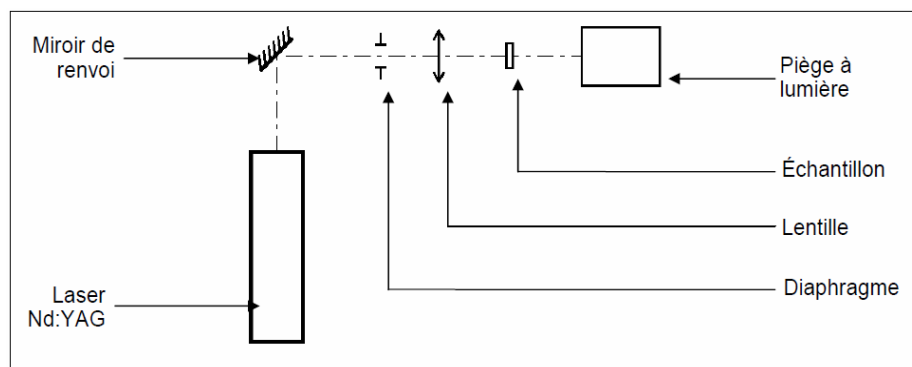


Fig.7 : Dispositif d'irradiation nanoseconde à Chartres.

Il est possible ainsi de réaliser un motif (à base de lignes et arcs de cercle) sur l'échantillon au cours de l'irradiation grâce à une table de déplacement trois axes XYZ pilotée par Labview. Ce travail d'aménagement a été réalisé dans le cadre du stage de Guillaume Delacroix. Lors d'une campagne de tests au LASEP à Bourges, le laser Nd : YAG pulsé bw :brillant a été utilisé à la longueur d'onde de 532nm, ce laser est pulsé à 5ns à une fréquence de 10Hz pour un maximum d'énergie de 450 mJ :

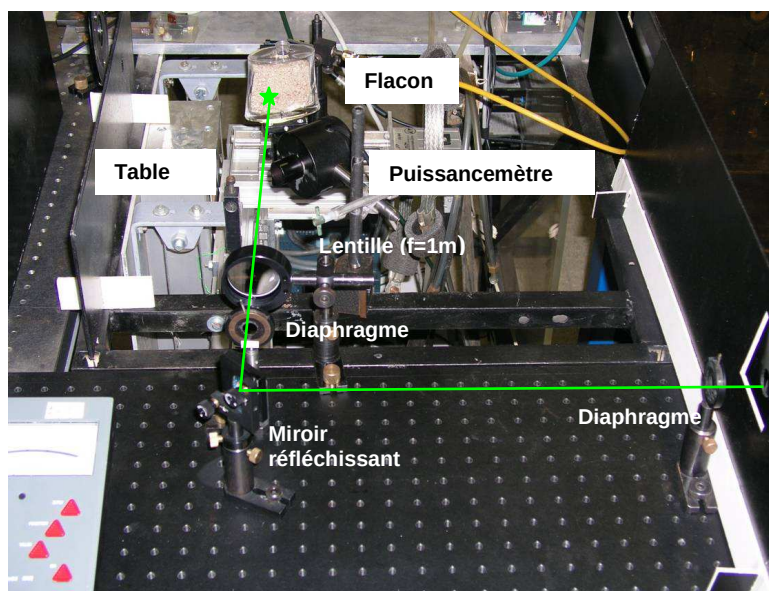


Fig. 8 : Dispositif d'irradiation laser à $\lambda=532\text{nm}$. Taille du spot : 3mm.

Le spot obtenu après ajustement de la lentille de focalisation (distance focale : 1m) et des diaphragmes a un diamètre de 3mm. (mesure effectuée à l'aide d'un papier photographique que l'on passe devant le faisceau à l'endroit où l'on souhaite avoir la focalisation).

Annexe 2E : Irradiation femtoseconde

La figure 9 montre le montage direct en doubleur pour obtenir $\lambda=400\text{nm}$:

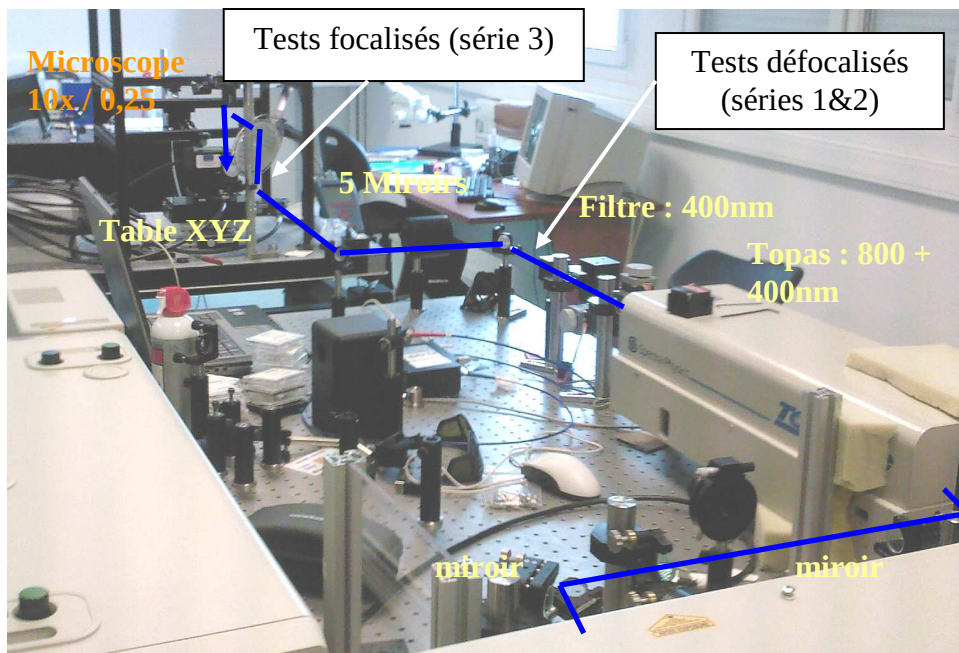


Fig.9 : Chaîne d'irradiation femtoseconde avec table XYZ porte-échantillon et caméra.

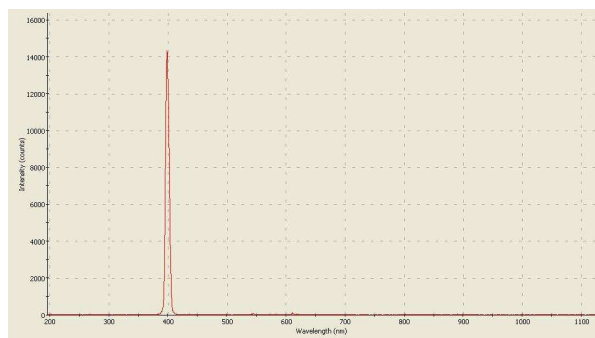


Fig. 10 : Spectre du faisceau : un pic apparaît à 400nm.

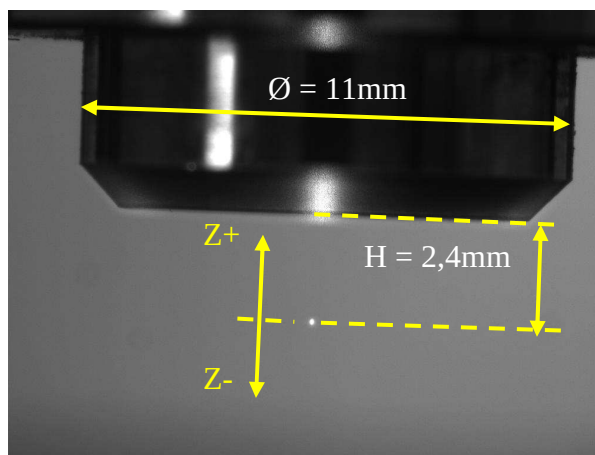


Fig. 11 : Identification de la position du waist ($Z=0$) par rapport au microscope 10x / 0,25.

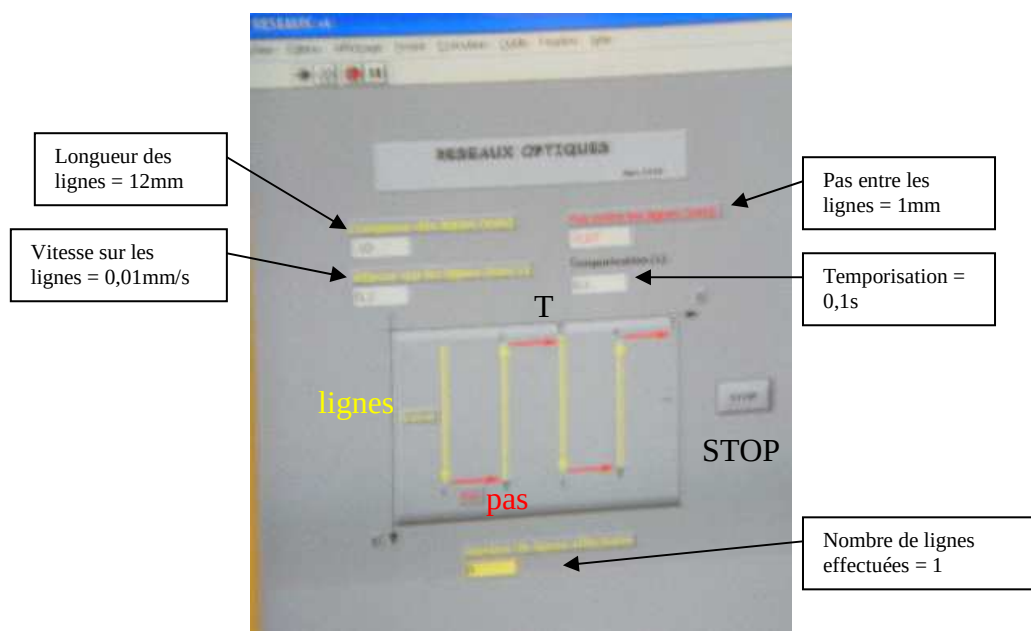


Fig. 12 : Interface « labview » permettant la commande des platines.

Annexe 2F : Propriétés optiques des lasers

Avant d'identifier les caractéristiques énergétiques mises en jeu dans les processus d'interaction avec le verre, il est important de rappeler les propriétés du faisceau laser : il est constitué d'ondes planes se propageant successivement :

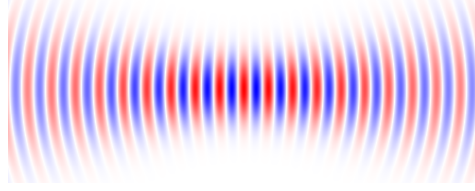


Fig.13 : Représentation d'un faisceau laser se propageant.

L'équation spatio-temporelle du champ électromagnétique régissant ce phénomène est bien connu et établi comme suit :

$$E(x, y, z, t) = E_0 u(x, y, z) e^{i(\omega t - kz)} + c \quad (3)$$

Avec $\omega = 2\pi\nu$, où ν est la fréquence optique, $k = 2\pi / \lambda$ est le nombre d'onde, λ est la longueur d'onde optique, $u(x, y, z)$ est une fonction d'espace solution de l'équation de Helmholtz :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Parmi les solutions, le faisceau gaussien est bien adapté à la description de la physique des lasers, il est de la forme :

$$u(x, y, z) = \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{\left(-\frac{x^2+y^2}{w^2(z)}\right)} \times e^{\left(-ik \frac{x^2+y^2}{2R(z)}\right)} \times e^{[i\varphi(z)]} \quad (5)$$

Avec : $w(z)$, $R(z)$ et $\varphi(z)$ donnés par :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (6)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z}\right)^2 \right] \quad (7)$$

$$\varphi(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \quad (8)$$

Où : $z_R = \pi \omega_0^2 / \lambda$ est défini comme étant la distance de Rayleigh. Les comportements représentant les différents paramètres sont représentés ci-dessous :

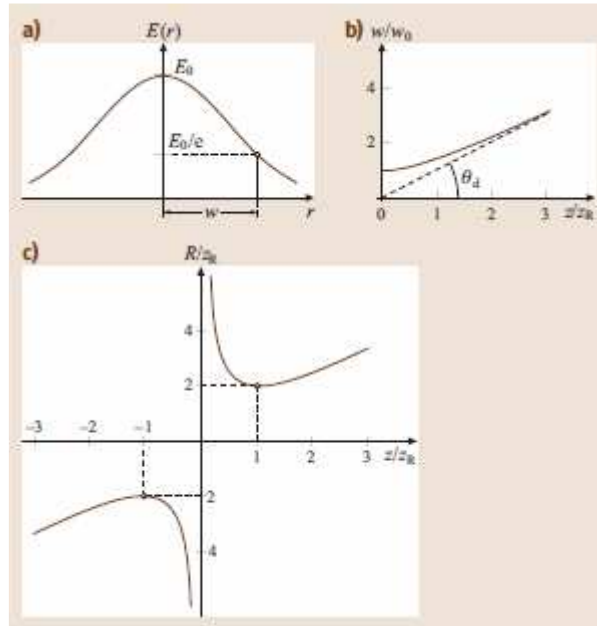


Fig.14 : Faisceau gaussien fondamental dans l'espace libre de propagation. (a) Amplitude du profil gaussien transversal. (b) taille du spot du faisceau $w(z)$. (c) Rayon de courbure du front d'onde $R(z)$ [89].

On représente plus communément le faisceau optique sous une autre forme (fig.15) où le « waist » w_0 représente le plus petit rayon du faisceau, il découle d'une relation de diffraction :

$$\tan \Theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (9)$$

$$b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} \quad (10)$$

Et aux petits angles $\Theta \approx \frac{\lambda}{\pi w_0}$, en pratique $\tan \Theta$ ne peut dépasser 0,3 sinon le faisceau devient trop divergent, on peut considérer que le waist est de l'ordre de la longueur d'onde.

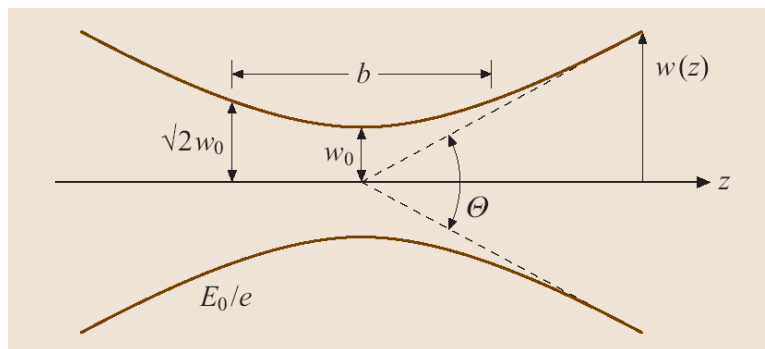


Fig.15 : représentation longitudinale suivant z du faisceau dans la région proche du waist [89].

Considérons un montage avec lentille (fig.16), pour évaluer le changement de la taille au waist, dans notre cas on passe toujours d'un waist grand à un waist petit en utilisant une lentille ou un microscope convergents, on peut donc écrire :

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_0'} \quad (11)$$

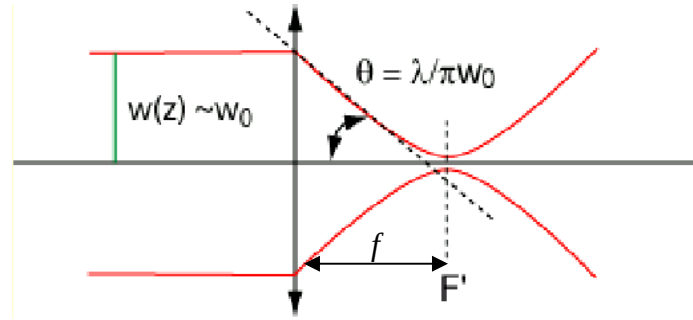


Fig.16 : Représentation du faisceau après avoir traversé une lentille convergente de distance focale f .

Nous utiliserons ponctuellement d'autres relations d'optique tenant compte de l'ouverture numérique $O.N.$ et du diamètre de faisceau D :

$$D = \frac{\lambda}{2.ON} \quad (12)$$

$$ON = \sin \theta = \frac{D/2}{\sqrt{(D/2)^2 + f'^2}} \quad (13)$$

Annexe 2G : Microscope électronique à balayage

Les électrons, permettant à la fois d'étudier un domaine de très petite dimension et d'en tirer des informations chimiques et/ou structurales, sont utilisés comme source dans le Microscope Electronique à Balayage. Cette technique est basée sur les propriétés des interactions électron-matière. Lorsqu'un électron est accéléré et projeté sur de la matière, le matériau absorbe et des particules sont émises :

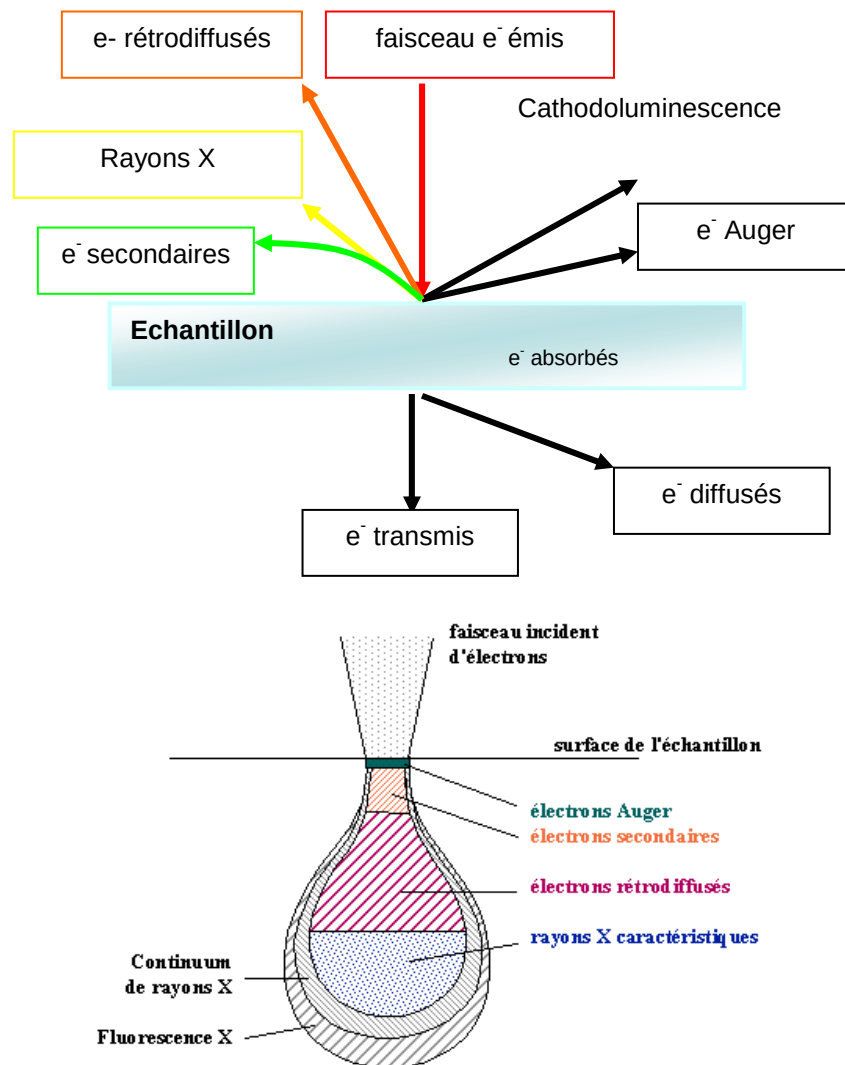


Fig.17 : En haut : schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors de l'utilisation du MEB. En bas : poire de diffusion.

On distingue alors plusieurs catégories qu'il convient de détailler :

- Les électrons secondaires : ils sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible, autour de 50 eV. Leur faible énergie est une qualité : il sera possible de les dévier facilement pour en récupérer un grand nombre sur le détecteur et donc d'obtenir une image avec un bon rapport signal/bruit. Ils ne peuvent parcourir qu'un faible trajet dans l'échantillon car ils sont très vite arrêtés et donc proviennent d'une zone proche du faisceau ce

qui donne des images avec une très bonne résolution. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés : les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec un numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon, avant de l'analyser par exemple. Leur énergie, jusqu'à 30 KeV est beaucoup plus grande que celle des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés peuvent être libérés à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible.

- Les électrons Auger : lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons de forte énergie, un électron est éjecté d'une couche interne d'un atome, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, cela cause un dégagement d'énergie. Cette énergie est absorbée par un électron qui sera éjecté de l'atome (=électron Auger). Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface. Pour notre étude nous n'avons pas travaillé sur ces électrons.

- Les photons UV, visibles et infrarouges sont dus aux phénomènes de cathodoluminescence. Il s'agit de l'émission de lumière par un solide lorsqu'il est soumis à une source d'énergie extérieure comme par exemple un bombardement électronique. On n'observe pas toujours ce phénomène, cela dépend de la composition chimique de l'échantillon. La cathodoluminescence peut se résumer par le processus suivant : absorption d'une énergie d'excitation qui amène le système vers un état d'excitation, transformation et transfert de l'énergie d'excitation et enfin retour des électrons au niveau de plus basse énergie par émission de lumière.

- Les photons X : le faisceau d'électrons du microscope est capable d'éjecter des électrons des différentes couches électroniques des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis. Il en résulte une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des dernières couches. Si le faisceau est capable d'éjecter des électrons de la couche la plus profonde il y aura donc émission de toutes les raies caractéristiques de l'atome c'est le spectre de raies. Le rayonnement caractéristique d'un atome est constitué par des raies qui portent le nom de la couche sur laquelle l'électron arrive. Dans l'ordre du plus énergétique vers le moins énergétique on trouve les raies K, L, M,...qui sont affectées d'une lettre grecque, et d'un chiffre pour indiquer de quelle couche et sous couche l'électron provient. Plus le noyau de l'atome est lourd (Z élevé) plus les énergies des photons seront importantes.

Annexe 2H : Préparation pour MEB

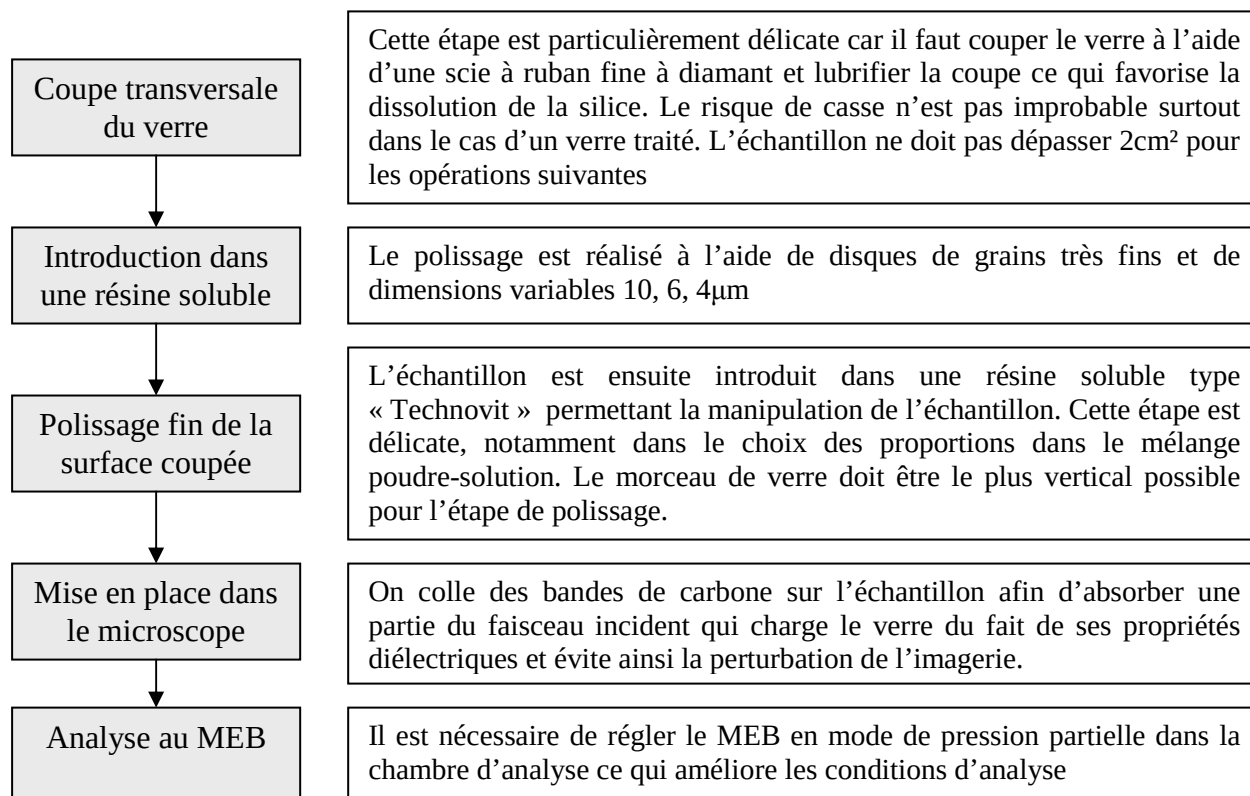


Fig.18 : Méthode de préparation des échantillons de verre contenant l'argent en vue de l'obtention des profils de concentration.

Annexe 2I : Principe MET

La technique repose sur la traversée par un faisceau d'électrons à haute énergie (200 kV) de l'échantillon à analyser (fig.19). On peut faire de l'imagerie et/ou des clichés de diffraction. Cette technique permet d'avoir des informations sur la microstructure et la morphologie des nanoagrégats constituant nos échantillons. Les images de haute résolution permettent de visualiser les plans cristallins. Les spectres d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X fournissent des informations de composition. Les images de morphologie et les diagrammes de diffraction électronique viennent respectivement de la détection des électrons transmis et des électrons diffractés. La limite de résolution du microscope est de l'ordre de 0,17 nm mais pour des raisons de différence de contraste entre les particules et la membrane support de carbone, il s'avère difficile d'observer des particules de taille inférieure à 0,8 - 1 nm. Comme ces observations sont effectuées en transmission, du fait de la très forte absorption des électrons par la matière, l'épaisseur des échantillons pour ces tensions d'accélération doit être de l'ordre de quelques centaines de nm.

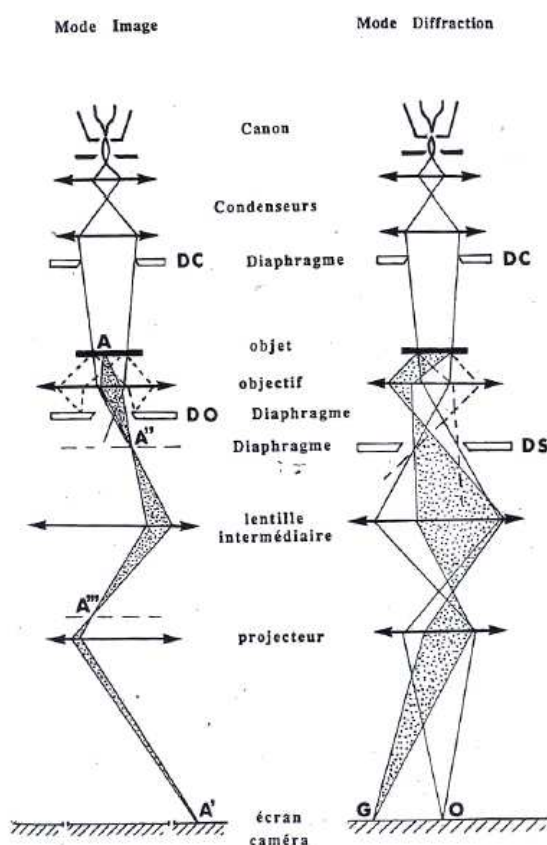


Fig.19 : Principe de fonctionnement du TEM en mode image (à gauche) et en mode diffraction (à droite).

Annexe 2J : Spectrophotomètre UV/Visible

Les sources sont une lampe au deutérium (gamme UV de 190 à 350nm – D₂ sur le schéma) et une lampe halogène (source visible de 340 à 1100nm – WI sur le schéma) :

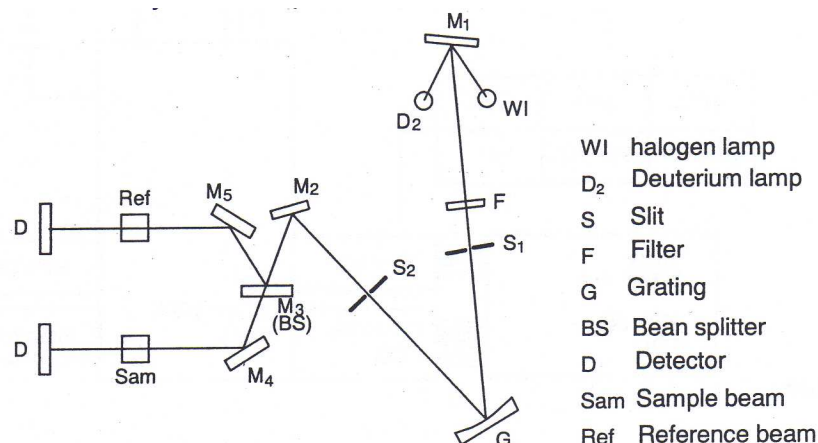


Fig.20 : Schéma de principe du spectrophotomètre de l'Institut Prisme.

La lumière issue de la source est focalisée et entre dans un monochromateur (F et S₁). Elle est ensuite dispersée par un réseau monochromateur (G) et focalisée sur une fenêtre de sortie (S₂). Le faisceau de lumière est alors divisé en deux (M₃). Le premier traverse l'échantillon (M₄ et Sam) et le deuxième traverse une référence (M₅ et Ref, dans notre cas l'air). Les signaux transmis sont récupérés par deux photodiodes de silicium (D), on mesure ainsi la transmission de l'échantillon. Une ligne de base doit être effectuée avant la mesure de nos échantillons et la référence est l'air :

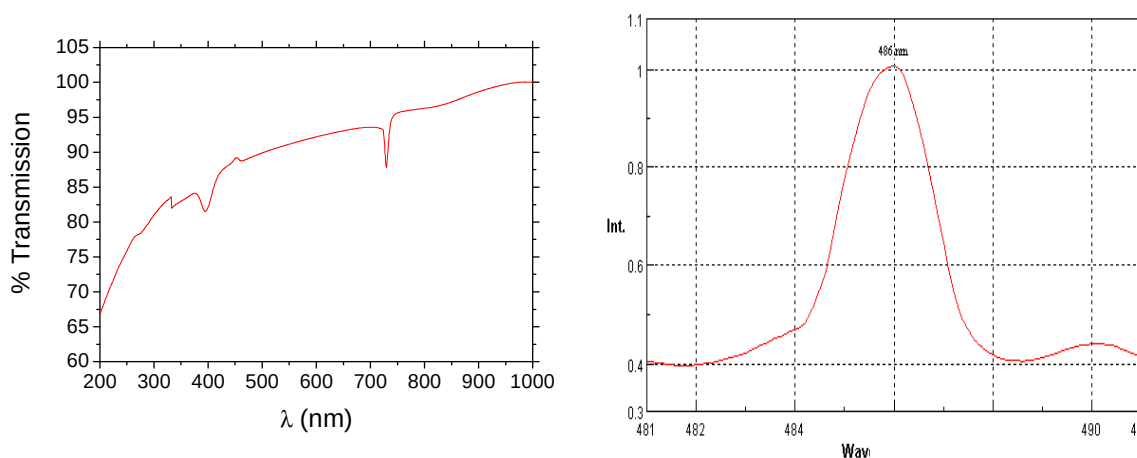


Fig.21 : Ligne de base présentant le changement de lampe à 332nm et les deux filtres et source visible.

Annexe 2K : Colorimétrie

Le système visuel interprète la couleur à partir de trois informations nommées coefficients tristimulaires $X(\lambda), Y(\lambda), Z(\lambda)$ calculées par :

$$\begin{aligned} X &= K \int S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \\ Y &= K \int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \\ Z &= K \int S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (14)$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (15)$$

Avec : $S(\lambda)$ la distribution relative spectrale d'énergie de l'illumination, nous utiliserons la norme D65 :

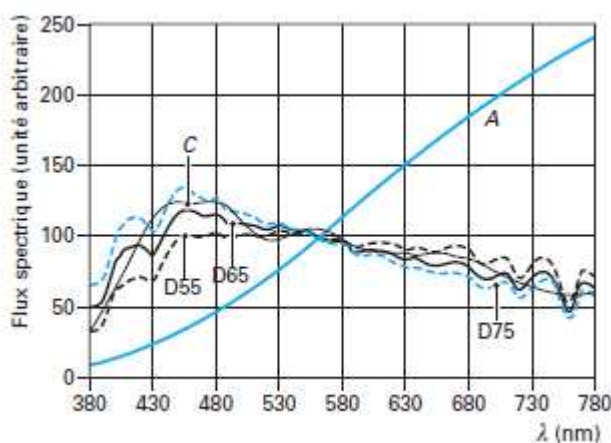


Fig.22 : Spectres d'émission d'illuminants normalisés.

Illuminant	X_n	Y_n	Z_n
A	109,85	100	35,58
C	98,07	100	118,23
D ₆₅	95,04	100	108,88

Tableau 2 : Composantes trichromatiques d'illuminants normalisés.

$\tau(\lambda)$ est le facteur spectral de transmission régulière de l'échantillon pour un matériau absorbant sans diffusion (en première approximation) ; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ sont les fonctions de mélanges des couleurs pour l'observateur standard (2° ou 10°) ou courbes de sensibilité relative :

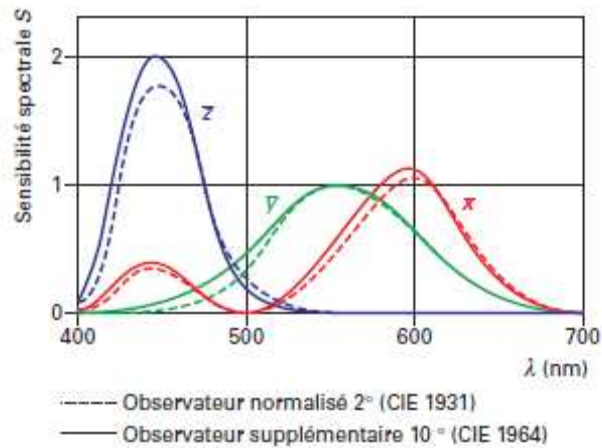


Fig. 23 : Fonctions colorimétriques xyz CIE

La CIE a créé le diagramme de chromaticité représenté dans l'espace xyY , à une clarté donnée :

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = Y / (X + Y + Z)$$

$$z = Z / (X + Y + Z)$$

$$x + y + z = 1$$

(16)

Il est également possible d'utiliser une représentation plus récente $L^*a^*b^*$:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

(17)

Avec : L^* qui représente la clarté psychométrique (entre 0 et 100), les 2 axes a^* et b^* sont les positions chromatiques (entre -100 et 100).

Annexe 2L : Spectroscopie IR-TF

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption :

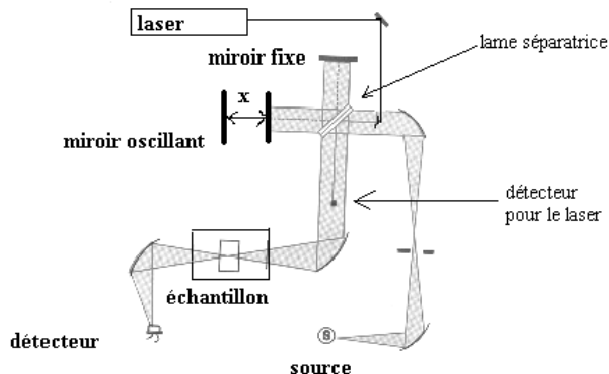


Fig.24 : Schéma d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson, la moitié du faisceau est dirigée vers le miroir fixe et l'autre vers le miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon. On récupère le faisceau de sortie qui va être transformé en signal électrique par le détecteur. Le signal détecté en sortie est représenté sous forme d'un interférogramme, soit la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Il est la somme de toutes les fréquences du faisceau. L'interférogramme est par la suite converti en un spectre infrarouge par une transformée de Fourier.

Annexe 2M : Fréquence d'oscillation diatomique

Si on note respectivement x_1 et x_2 les déplacements des atomes 1 et 2 par rapport à leur position d'équilibre, l'énergie cinétique s'écrit :

$$E = \frac{1}{2}(m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2) \quad (18)$$

L'énergie potentielle :

$$U = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 \quad (19)$$

L'équation de Lagrange donne alors :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dx} \right) + \frac{dU}{dx} = 0 \quad (20)$$

$$m_1 \ddot{x}_1 - k(x_2 - x_1) = 0 \quad (21)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 - k(x_2 - x_1) = 0$$

Pour résoudre ce système d'équations on pose :

$$x_1 = A_1 \cos(\omega t + \varphi_1) \text{ et } x_2 = A_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$$

On résout le système et on obtient deux solutions : $\omega = 0$ et $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$\omega = 0$ correspond à un mouvement de translation du centre de gravité du système. Par contre $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ correspond à une fréquence de vibration de la molécule.

Annexe 2N : Bandes d'absorption caractéristiques

1-Verres silicatés

Positions du pic (cm-1)	attribution	Détails (forme)
462		Mode de flexion
766		(vibration de déformation angulaire ou Mode de flexion)
950	Si-O	Vibration de valence oxygène non-pontant
1050	Si-O	vibration de valence antisymétrique

Tableau 3 : Compositions verrières: SiO₂ : 72.5%, R₂O₃ 2%, RO 12%, R₂O 13.5%, avec R représente des cations variés [103].

Positions du pic (cm-1)	attribution	Détails (forme)
460-480	Si-O-Si	Très pointu (vibration de déformation angulaire)
640-680	Si-O-Si et O-Si-O	Epaulement (vibration de déformation angulaire)
775-800	O-Si-O	Pointu O-Si-O (vibration symétrique de valence)
960		Epaulement Vibration d'oxygène non-pontant
1050-1060		Vaste et très pointu (vibration de valence antisymétrique et vibration d'oxygène pontant)
1120	Si-O-Si	Epaulement (vibration antisymétrique et vibration d'oxygène pontant)
1400-1420	Groupe carbonate	Pointu ou courbe
1630-1640	Molécule eau	Pointu
3420-3430	Molécule d'eau	Vaste et très pointu (vibration de valence de OH)

Tableau 4 : Compositions verrières : SiO₂ 74%, Na₂O 16% et autre 10% (notamment CaO ou MgO) [104].

2-Verres alumino-silicate avec calcium

Positions du pic (cm-1)	attribution	Détails (forme)
170	Ca ²⁺	Mouvement d'ion
200-250	Ca ²⁺	Vibration d'ion
450 (mid)	Al-O-Al	Ou Al-O-Si (vibration de flexion)
660 (low) et 810 (high)	AlO ₄	Vibration de valence symétrique
650 à 800	AlO ₄	isolé
700 à 900	AlO ₄	condensé
1010	Si-O	SiO ₄ (vibration de valence assymétrique)
710	AlO ₆	Possible

Tableau 5 : Compositions verrières (%mol) ; 2 cas : SiO₂ : 6.4% et 2.67%, Al₂O₃ : 53.35% et 5.48%, CaO : 40.25% et 41.85% [105].

3-Verres boro-silicate

Positions du pic (cm-1)	attribution	Détails (forme)
1420-1500	BO3	Elongation B-O
1350-1400	B-O	Vibration de groupes borate variés
1250		Anneaux Boroxol
1225		Pyro et orthoborate
1050	BO4	Elongation tri, tetra, penta borate
900-1000		Groupes diborate
880		Groupes tri, tetra, penta borate
760-770		Ponts oxygène entre trigonal et tetragonal atome de bore
690-730		Ponts d'oxygène entre 2 atomes de bore trigonaux

Tableau 6 : Compositions verrières: SiO₂ 74% abaissé 59%, Na₂O 16%, B₂O₃ 10% augmenté 25%, [104].

4- Autres influences [106,107]

Le réseau de silice présente 3 bandes typiques autour de 1000, 800 et 450 cm⁻¹

Tétraèdre isolé : SiO₄ $\nu_3=1000\text{cm}^{-1}$ mode d'élongation (d'après Herzberg)
 $\nu_4=450\text{cm}^{-1}$ mode de flexion
 Oxygène entre 2 réseaux $\nu=800\text{cm}^{-1}$ mode de flexion

Caractérisation d'autres ions

Calcium : influence autour de 300cm⁻¹

Verres d'alumine : influence autour de 700-800cm⁻¹ assigné à AlO₄

Zirconium : couplage Zr-O avec Si-O comme aluminium

Boron : région ν_4 (1330-1400cm⁻¹)

Magnésium : région 200-700cm⁻¹ la fréquence naturelle de vibration de Mg-O se situe autour de 400cm⁻¹ (oxyde de magnésium)

Remarques : Une bande de vibration en surface pour une liaison Si-OH localisée autour de 952cm⁻¹, également une bande additionnelle autour de 870cm⁻¹ représente la liaison Si-O en surface (oxygène non pontant)

Annexe 2O : Protocole d'analyse infrarouge

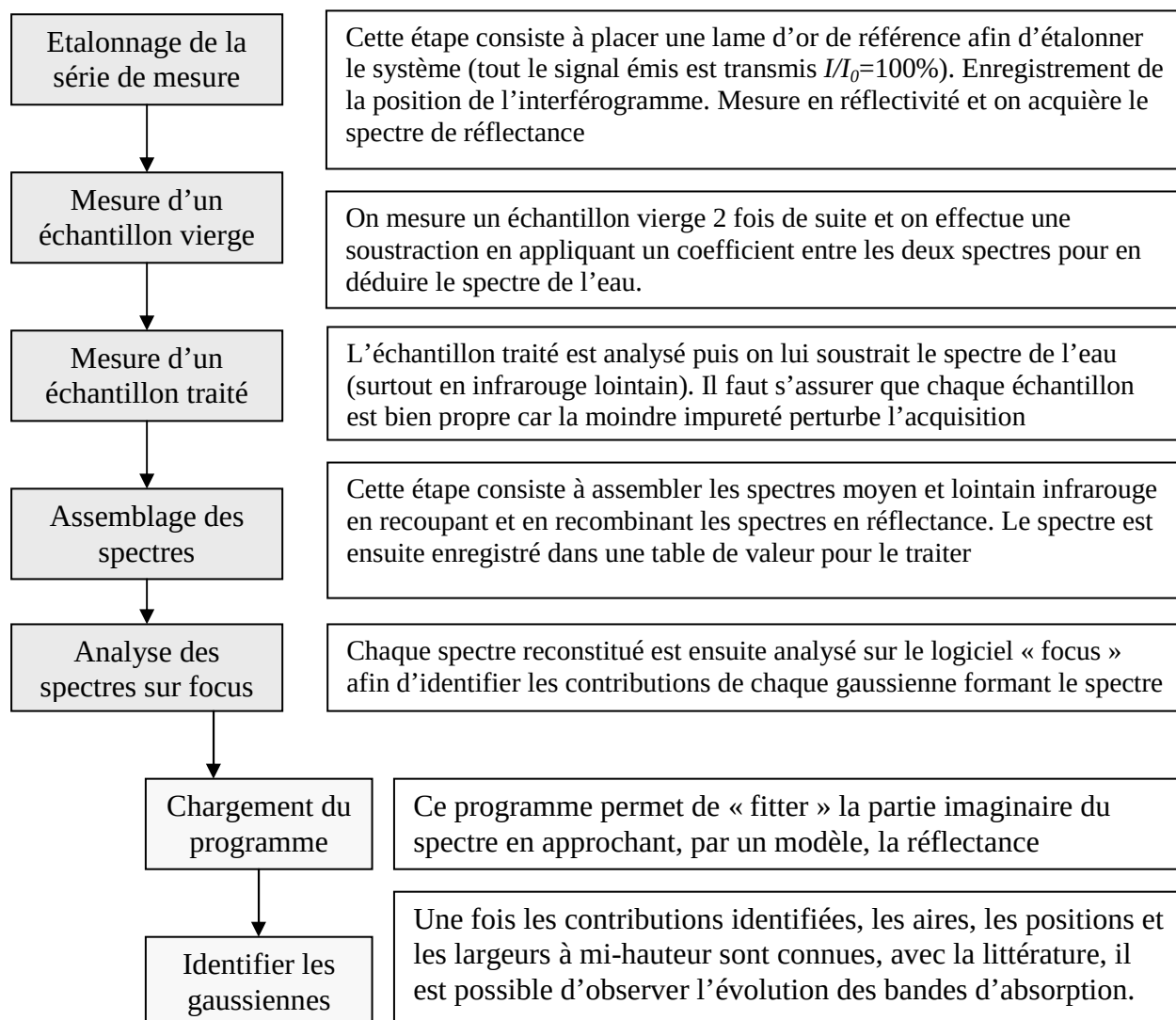


Fig. 25 : Protocole d'analyse des échantillons de verre en lointain ou moyen infrarouge.

Annexe 2P : Principe de la photoluminescence

La luminescence est une émission de lumière dite « froide » par opposition à l'incandescence qui elle est dite « chaude » : toute lumière est produite par le retour vers un état de moindre énergie des électrons excités et on parle de luminescence quand le mode d'excitation n'est pas le chauffage. Quand l'émission de lumière suit l'excitation, on parle de fluorescence ; quand le délai est plus long, on parle de phosphorescence. Dans notre cas c'est principalement la fluorescence qui nous permettra de caractériser le matériau [102].

Une molécule fluorescente (fluorophore ou fluorochrome) possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer rapidement sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve alors généralement dans un état électroniquement excité, souvent un état singulet, que l'on note $S0^*$. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières : soit par fluorescence, soit par phosphorescence. La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. Cette rapidité s'explique par le fait que l'émission respecte une des règles de sélection de l'émission de photons de la mécanique quantique qui est $\Delta S=0$, ce qui signifie que la molécule reste dans un état singulet.

La phosphorescence quant à elle est caractérisée par une transition d'un état $S=0$ vers un état $S=1$ (état triplet), qui n'est pas permise par le modèle quantique, mais qui est rendue possible par le couplage spin-orbite. Cependant, la transition est plus lente à s'effectuer. Suit alors une émission de photon pour retourner à l'état fondamental.

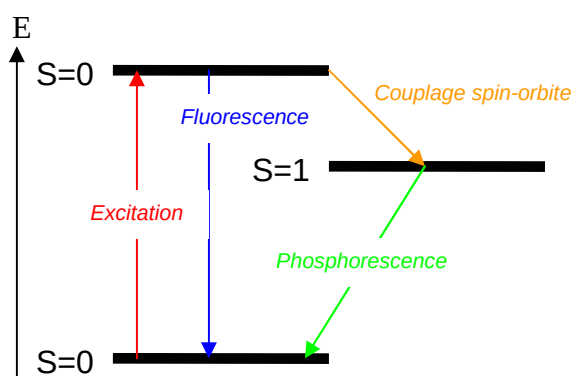


Fig.26 : Schéma fluorescence vs phosphorescence.

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode d'étude de la structure électronique d'un matériau versatile, non destructive et ne nécessitant pas de contacts électriques. La photoluminescence (PL) consiste donc en une émission spontanée de lumière par un matériau sous excitation optique, par exemple avec un laser.

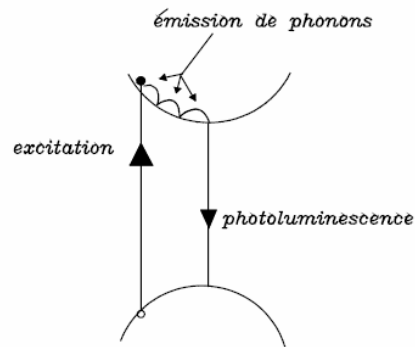


Fig.27 : Principe de la photoluminescence.

La luminescence des corps cristallins est due à des centres d'émission (activateurs, luminogènes). Ces centres sont : soit des imperfections physiques du réseau cristallin d'accueil (lacunes, atomes interstitiels, dislocations,...). On parlera de luminescence intrinsèque, soit, le plus souvent, des imperfections chimiques (atomes d'impuretés) introduites dans le cristal pur en faible proportion (position interstitielle ou substitutionnelle). On parlera alors de luminescence extrinsèque.

Annexe 2Q : Diffraction des rayons X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. La longueur d'onde est comprise entre 5pm et 10nm, et l'énergie de ces photons entre quelques eV et plusieurs dizaines de MeV.



Fig. 28 : Diffractomètre à rayons X de l'Institut Prisme.

La diffraction des rayons X, ou DRX (ou XRD en anglais), est une méthode d'analyse chimique. Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, pigments, argiles, produits organiques cristallisés), c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels (h,k,l) des atomes constitutifs. Elle permet ainsi de connaître la taille et l'orientation des cristaux, et de distinguer les produits amorphes (verres,...) des produits cristallisés.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, c'est-à-dire de quelques Angström. Lorsque les rayons X frappent la matière, ils sont diffusés pour chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés vont alors interférer entre eux. Si les atomes sont ordonnés (ce qui est le cas pour les cristaux), alors les interférences vont être alternativement constructives (les ondes s'additionnent) ou destructives (les ondes s'annulent). On va donc avoir un flux de photons X soit important, soit très faible. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction X :

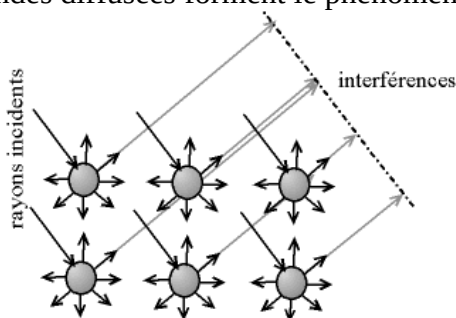


Fig. 29 : Phénomène de diffraction

Ainsi, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X, qui correspondent aux interférences constructives : ce sont les pics du diffractogramme. Les directions dans lesquelles les interférences sont destructives constituent la ligne de fond du signal. Ces angles de déviation sont donc caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Ces pics de diffraction peuvent être déterminés par la loi de Bragg. Si on

calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on obtient la loi suivante : si on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes et si on appelle d la distance entre ces plans, alors les interférences sont constructives si :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

Avec : d , la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques, θ , le demi angle de déviation, n , l'ordre de réflexion (nombre entier), λ , la longueur d'onde des rayons X.

Pour que le diffractogramme soit caractéristique des phases en présence, il faut que toutes les orientations des cristaux soient représentées et que les cristallites soient suffisamment nombreux pour effectuer une analyse statistique. Le montage particulier pour effectuer la mesure de nos échantillons de verre est un montage en faisceau parallèle en incidence rasante :

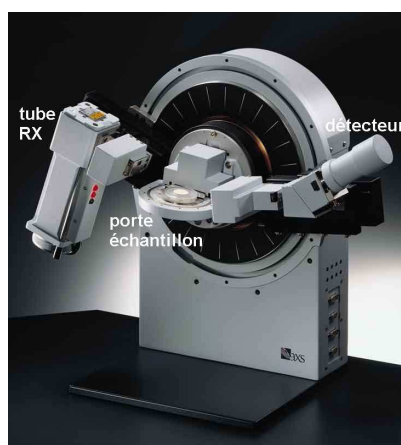


Fig. 30 : Goniomètre

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

Annexes 3

Annexe 3A : Programme sous « Matlab »

```
% -----
% -----
% diffusion Ag
% -----
% -----

function pdex1

m = 0; % symétrie du problème : problème plan
x = linspace(0,0.00015,50);
t = linspace(0,50000,50);

sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,x,t);
% Extract the first solution component as u.
u = sol(:,:,1);
v = 1-u;
w = u/v;

% Représentation graphique 3d.
surf(x,t,u)
title('Numerical solution computed with 20 mesh points for CNa.')
xlabel('Distance x')
ylabel('Time t')

figure
surf(x,t,v)
title('Numerical solution computed with 20 mesh points for CAg.')
xlabel('Distance x')
ylabel('Time t')

figure
surf(x,t,w)
title('Numerical solution computed with 20 mesh points for y.')
xlabel('Distance x')
ylabel('Time t')

% représentation graphique (tous les temps).
figure
plot(x,u(end,:),x,v(end,:))
title('Solution at t = 14h')
xlabel('depth')
ylabel('u(t)')

% -----
function [c,f,s] = pdex1pde(x,t,u,DuDx) % fonction qui définit les composants de l'équa. diff.

% paramètres du problème
```

```

E = 80; %champ électrique extérieur (V)
a = -300; % rapport de mobilités
H = 1; %rapport de Haven (Ha=Hb=H)
Db = 9e-13; %coefficient de diffusion de b (m²/s)
kb = 1.38e-23; %constante de Boltzmann (J/K)
T = 590; %température des conditions d'échange (K)
qa = 1.6e-19; %charge de l'ion a (C)
qb = 1.6e-19; %charge de l'ion b (C)
n = 1; %nombres de charges échangées

g = n*qb/qa

mub = (Db*qb)/(H*kb*T) %mobilité de l'ion b (m²/v.s)
mua = mub/(1-a) %mobilité de l'ion a (m²/v.s)
Da = g*Db*mua/mub %coefficient de diffusion de a (m²/s)

c = 1;
f = -(((g*(1-g)*u)-1)/(1-a*g*u))*Db*DuDx;
s = -mub*E*DuDx;

% -----
function u0 = pdex1ic(x) % fonction qui définit les conditions initiales
u0 = 1 %exp(-x²/3); % cas où recuit thermique
% -----
function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(xl,ul,xr,ur,t) % fonction qui définit les conditions aux limites
pl = ul;
ql = 0;
pr = 0;
qr = 1;

```

Annexe 3B : Tableau de variations d'indice

Verre mesuré	Composition de la solution	Temps d'échange (h)	n_{ref}	n_{ex}	Δn	Classification (ordre croissant)
Borosilicate B1	10%AgNO ₃ -NaNO ₃	1	1.473	1.473	0	1
L2 (lithium)	AgNO ₃	1	1.536	1.558	0.022	2
L2 (lithium)	AgNO ₃	14	1.536	1.565	0.029	3
L2 (lithium)	10%AgNO ₃ -NaNO ₃	1	1.536	1.574	0.038	4
Borosilicate B2	AgNO ₃	1	1.483	1.529	0.046	5
L1 (lithium)	AgNO ₃	14	1.542	1.593	0.051	6
Borosilicate B2	AgNO ₃	14	1.483	1.536	0.052	7
L1 (lithium)	AgNO ₃	1	1.542	1.603	0.06	8
Sodocalcique S2	10%AgNO ₃ -NaNO ₃	1	1.536	1.612	0.076	9
Planilux	10%AgNO ₃ -NaNO ₃	1	1.54088	1.62264	0.082	10
Lame micro.	10%AgNO ₃ -NaNO ₃	1	1.493	1.581	0.088	11
Sodocalcique S2	AgNO ₃	14	1.537	1.638	0.100	12
Planilux	AgNO ₃	14	1.545	1.652	0.106	13
Aluminosilicate A1	AgNO ₃	14	1.523	1.634	0.111	14
Sodocalcique S1	AgNO ₃	1	1.509	1.624	0.115	15
Sodocalcique S1	AgNO ₃	14	1.509	1.630	0.120	16
Aluminosilicate A1	AgNO ₃	1	1.523	1.643	0.120	16

Tableau 1 : Valeurs des variations d'indice de réfraction pour la gamme de 4.4 à 8 μ m évalués pour différents verres silicatés.

Annexe 3C : Irradiation femtoseconde

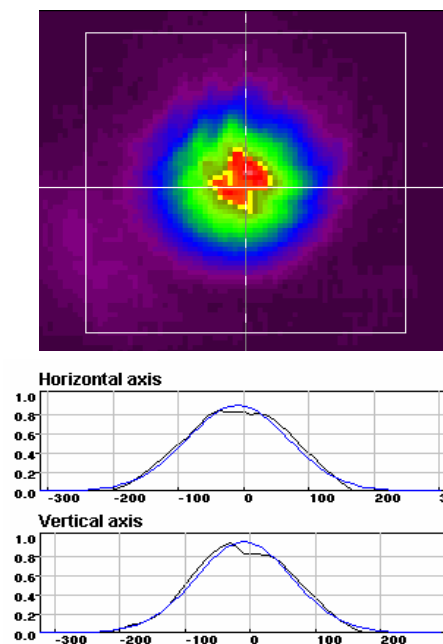


Fig. 1 : Forme du profil mesuré avant le microscope pour une irradiation à 400nm. La forme pour 800nm a été directement obtenue après l'amplificateur. Le diamètre de faisceau $D_{beam} \approx 200\mu m$ est déterminé à FWHM.

Pour déterminer la densité de puissance, nous prenons en compte le montage optique dans notre calcul (la propagation du faisceau gaussien illustré sur la figure 2). Les paramètres de scan sont : longueur de ligne ($l=10mm$), le pas en mm et vitesse de balayage en mm/s.

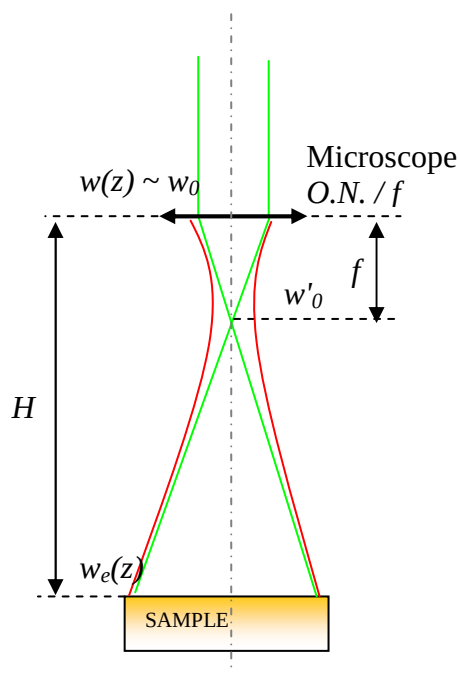


Fig.2 : Propagation optique du faisceau (zone de travail). Influence de l'ouverture numérique ($ON.=0.1$) et de la distance focale ($f=4mm$) sur la détermination du waist.

La puissance mesurée peut être associée à l'énergie par pulse :

$$E_{pulse}(\mu J) = P_{av}(mW) = P_{mes} \quad (1)$$

Les propriétés du waist dans ce montage avec microscope donnent :

$$w(z) = \frac{D_{beam}}{2} \quad (2)$$

$$w_e(z) = \frac{\lambda.(H - f)}{\pi.w(z)} \quad (3)$$

Il est possible ainsi d'évaluer la puissance crête avec la durée de pulse τ_{pulse} , et d'obtenir la densité de puissance I_{pulse} qui permet de définir le régime de multi photoionisation :

$$P_c = 0.94 \times \frac{E_{pulse}}{\tau_{pulse}} \quad (4)$$

$$I_{pulse} = \frac{2.P_c}{\pi.w_e(z)^2} \quad (5)$$

$$E_{tot} = E_{pulse} \times N_{shots} / spot \quad (6)$$

La table 2 donne l'ensemble des paramètres déterminés qui permettent d'évaluer la fluence totale déposée dans le verre pour différentes vitesses de balayage :

Parameter	Dimension	1	2	3	4	1	2	3	4
λ	nm	400				800			
F	Hz	1000							
T _{pulse}	fs	42							
P _{mes}	mW	36							
D _{beam}	mm	0.2				4.5			
f	mm	4							
N.A.		0.1							
H	mm	17				4.5			
l	mm	10							
Speed	mm/s	0.1	0.2	0.4	0.8	0.1	0.2	0.4	0.8
Step	mm	0.072				0.05			
w(z)	mm	0.2				2.25			
w ₀ '(z)	nm	5.2				0.4			
w _e (z)	mm	0.325				0.281			
E _d /pulse	(mJ/m ²)	10.849				14.486			
I/pulse	(W/m ²)	4.85x10 ¹⁵				6.48x10 ¹⁵			
N _{shots} /spot		6500	3250	1625	812	5625	2812	1406	703
E _{tot}	(kJ/m ²)	705.2	352.6	176.3	88.1	814.9	407.4	203.7	101.8

Table 2 : Paramètres d'irradiation déterminés pour les longueurs d'onde $\lambda=400$ et 800nm .

Annexe 3D : Photoionisation

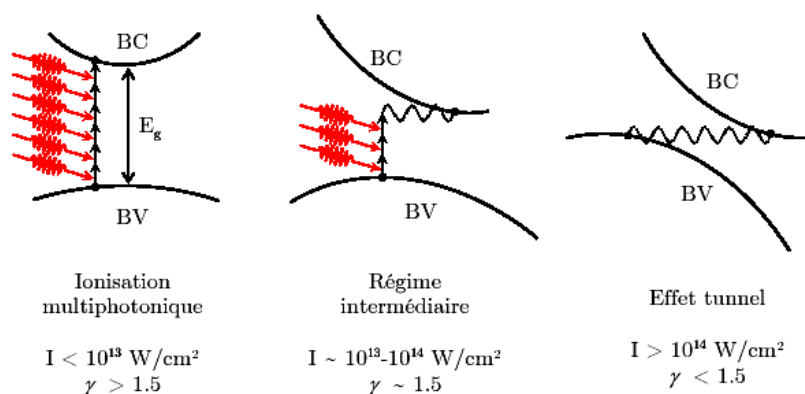


Fig.3 : Récapitulatif des mécanismes de photoionisation d'un atome (représentation sur un diagramme énergie-moment) : ionisation multiphotonique par absorption simultanée de plusieurs photons (à gauche), effet tunnel résultant de la déformation des bandes sous l'effet d'un champ électrique intense (à droite), régime intermédiaire avec la combinaison des deux mécanismes (au centre) [91].

Annexe 3E : Recuit d'une lame irradiée

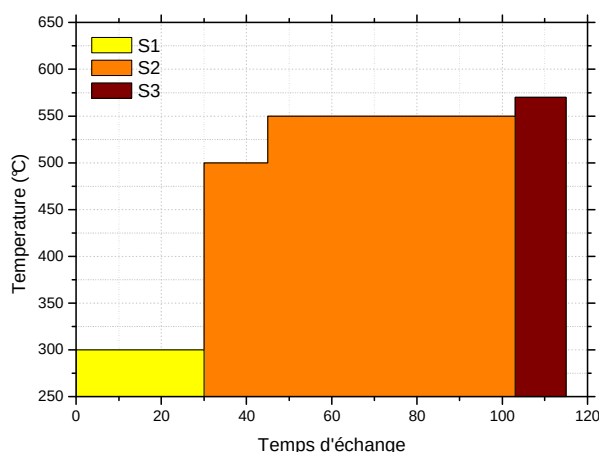


Fig.4: Evolution de la température de recuit pour l'échantillon échangé dans 10% $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à $T=320^\circ\text{C}$ pendant 10min puis irradié à $\lambda=800\text{nm}$. S1: la zone irradiée disparaît, S2: tout le verre colore, S3: un contraste entre la zone irradiée et non irradiée apparaît.

Annexe 3F : Composition sol-gel et préparation

	Désignation ou fonction	Formule	taux [HM/PD/WA]
Dispersion de pigment rouge (PD)	Initie la polycondensation	H ₂ O	9
		EtOH + 5%MeOH	
	Surfactant inorganique	Groupe amine	
	Pigment	Fe ₂ O ₃	
	Dispersant pour organique	Chaîne polymérique	
	Colorant organique	Pérylène (rouge)	
Mélange hydrolytique (HM)	Précurseur Silicate	R-Si(OMe) ₃	2
	Précurseur Silicate	Si(OEt) ₄	
	Initie la polycondensation	EtOH + 5%MeOH	
		H ₂ O	
	Maintient pH 5	CH ₃ COOH	
Agent mouillant (WA)	Utilisé pour « spin coating »	Di-Acetone	0.6

Tableau 3 : Composition de la preparation sol-gel hybride pour l'obtention de la coloration rouge.

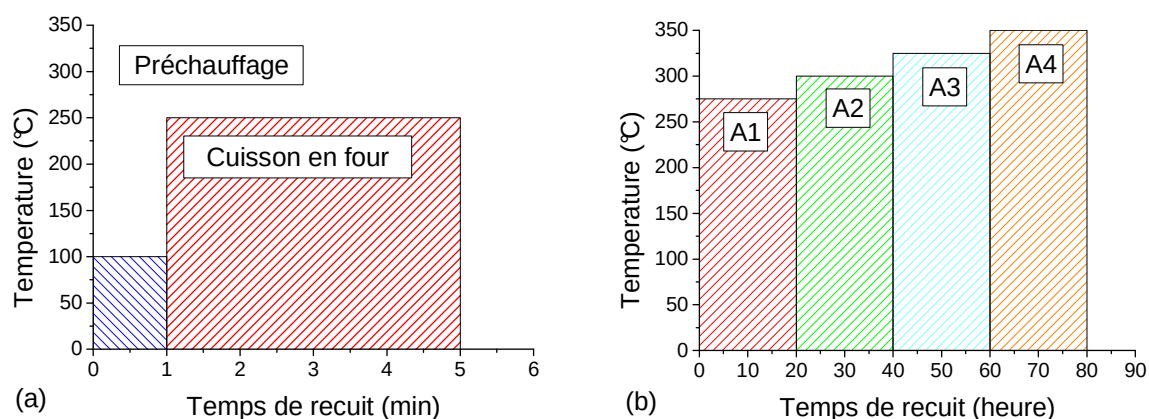


Fig.5 : Description du procédé de recuit du verre réalisé par revêtement d'une solution sol-gel hybride sur le substrat de verre silicaté. (a): obtention d'un verre rouge après recuit à 250°C. (b): verre orange obtenu après recuits cumulés jusqu'à 350°C.

Références

- [1] <http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/definition.html>
- [2] Saisine Afsset n°2005/010
- [3] P. Costa, Techniques de l'ingénieur, NM110, 10-2010
- [4] C. Vautier et P. Couvreur, Techniques de l'ingénieur, NM 4010-20
- [5] http://www.livios.be/fr/_build/_dozz/_poll/7861.asp
- [6] http://www.debatpublic-nano.org/informer/dossier-maitre-ouvrage.html?id_document=19&pointer=3
- [7] http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Solar_cell.png
- [8] <http://www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html>
- [9] <http://sfp.in2p3.fr/expo/Nanosciences/2005/arribart.pdf>
- [10] <http://www.centre-vitrail.org/fr/les-vitraux,727.html>
- [11] http://www.verreonline.fr/v_gene/hist_00.php
- [12] <http://www.infovitrail.com/>
- [13] J. Lafait, S. Berthier, C. Andraud, V. Reillon, J. Poulenguez, C.R. Physique 10 (2009) 649-659
- [14] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax and C. Higgitt, Gold Bulletin 2007
- [15] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc (London), 147, 145 (1857)
- [16] J. C. Maxwell Garnett, Philosophical transactions of the Royal Society of London, Serie B 203 p 385 (1904)
- [17] «Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen ». G. Mie, Annalen der Physik 25 (3) p 377 (1908)
- [18] Zhang and al Plasmonics (2008) 3:127-150
- [19] Meier and al JAP 98, 011101 (2005)
- [20] Les nanosciences : Nanomatériaux et Nanochimie Collection Belin (2006)
- [21] « Le verre et l'état vitreux » - Ed. Masson - Zarzicky – 1982 – ISBN : 2225690367
- [22] « Le verre : Science et technologie » EDP Sciences - J. Barton, C. Guillemet – 2005 – ISBN : 2-86883-789-1
- [23] J. Phalippou, Techniques de l'ingénieur, AF 3 600
- [24] Arthur K. Doolittle, J. of App. Phys., Vol. 22, 1951
- [25] J. Scheibert, C. Guerra, F. Célarié, D. Dalmas and D. Bonamy, Phys. Rev. Let., PRL 104, 045501 (2010)
- [26] E. Appel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Muller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Höland, J. Of the Mech. Beh. Of Bio. Mat. I (2008) 313-325
- [27] http://iramis.cea.fr/Images/astImg/1544_2.jpg
- [28] J. Phalippou, Techniques de l'ingénieur, AF 3 601
- [29] C. Laurent, Techniques de l'ingénieur, D 2 305
- [30] Anatoly N. Trukhin, J. of Non-Cryst. Sol. 189 (1995) 1-15

- [31] « Absorption and Scattering of Light by Small Particles » Ed; John Wiley & Sons – Bohren Craig F., Huffman Donald R. – 1998 – ISBN : 0-471-29340-7
- [32] <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1086070>
- [33] Revue Verre, Vol. 11, n°4, Août 2005
- [34] E. Vella, R. Boscaino, G. Navarra, B.Boizot, J. of Non Cryst. Sol. 353 (2007) 559-563
- [35] K. Subrahmanyam, M. Salagram, Opt. Mat. 15 (2000) 181-186
- [36] M. Salagram, V. Krishna Prasad, K. Subrahmanyam, Opt. Mat. 18 (2002) 367-372
- [37] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, Spectro. Acta Part A 74 (2009) 673-677
- [38] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, (1932)
- [39] A. Dietzel, Z. Elektrochem. 48 (1942) 9
- [40] L. Pauling, The nature of the chemical bond. 3^e éd. Cornell Ithaca, (1960)
- [41] K.H. Sun, J. Am. Cer. Soc., 30, 1947, p.277
- [42] H. Rawson, dans C.R IV^e Congrès international du Verre, Paris. Imp. Chaix Paris, 1956
- [43] D. Virgo, B.O. Mysen, I. Kushiro, Science, 208, 1980, p.286
- [44] Morey and Bowen. 1924. Professional Paper 440-L, Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, Virginia
- [45] C.M. Schramm, B.H.W.S. De jong, V.E. Parziale, J.Am.Chem.Soc, 106,1984, 4396
- [46] W.H. Zachariasen, J. Chem. Phys., 3, 1933, p.162
- [47] Greaves G.N., Fontaine, A., Lagarde P., Raoux D., Gurman S.J., Nature, 293, 1981, p.611
- [48] Greaves G.N., J. Non-Cryst. Solids, 71, 1985, p.203
- [49] Glass Physics and Chemistry, Vol.27, N°1, 2001, pp.28-36. Proceedings of the international conference “Thermodynamics and Chemical Structure of Melts and Glasses” (St. Petersburg, Russia, September 7-9, 1999). Inspiré de Greaves, G.N., EXAFS and the Structure of Glass, J. Non-Cryst. Solids, 1985, vol. 71, pp. 203-207.
- [50] Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A., the structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. Reviews of geophysics, 32, 1982, p. 353-383
- [51] Schneider J., Mastelaro V.R., Zanutto E.D., Shakhmatkin B.A., Vedisheva N.M., Wright
- [52] Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T., J. Non-Cryst. Solids, 127, 1991, p.53.
- [53] Murdoch J.B., Stebbins, J.F., Carmichael I.S.E., High-resolution ²⁹Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations, American Mineralogist, 70, 1985, pp.332-343
- [54] « Synthèse assistée par faisceau d’ions d’agrégats dans les verres », Roch Espiau De Lamaestre, thèse de physique des solides et des milieux denses, Université de Paris Sud, 2005
- [55] H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, M. Hirano, Sol. State Com. 122 (2002) 117-120.
- [56] J.A. Duffy, J. of non-cryst. sol., 196 (1996) 45-50

- [57] A. Casalot, A. Durupthy, Chimie inorganique, Cours 2^e Cycle, Hachette Supérieur, ISBN : 2 01 017973 0
- [58] M.-H. Chopinet, D. Lizarazu, C. Rocanière, C.R. Chimie 5 (2002) 939-949
- [59] « Analyse Raman sur site de verres et vitraux anciens : modélisation, procédure, lixiviation et caractérisation », Aurélie Tournier, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [60] M. A. Aegerter, M. Mennig, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Kluwer Academic Publishers, ISBN : 1-4020-7938-9
- [61] Revue "Verre", vol 13, n°4, août 2007
- [62] Revue "Verre", vol 13, n°5, octobre 2007
- [63] Shott guide to glass, Second edition, Chapman & Hall, 1996
- [64] J. Fourment et J. Fromentin, Techniques de l'ingénieur, BE 8 848
- [65] <http://www.verriers-d-aujourd'hui.org/chapitre1.html>
- [66] G.Schulze, Annalen der Physik, 40, (1913),335-367
- [67] S.E Miller, The Bell System Technik Journal, 48 (7), (1969), 2059-2069
- [68] T.Izawa and al Applied Physics Letter, 21 (12), (1972), 584-586
- [69] « Etude et modélisation de l'échange ionique Ag^+/Na^+ dans des verres à base d'oxydes », C. Annequin, Thèse Université J. Fourier (Grenoble 1), 1996.
- [70] « Elaboration et caractérisation de nanoparticules métalliques par voie physico-chimique. Application à la couleur », F. Catan, thèse, Université d'Orléans, 2007.
- [71] « Metal nanocluster composite glasses », Francesco Gonella, Paolo Mazzoldi – 2000
- [72] R. H. Doremus, J. Phys. Chem., 1964, 68 (8), 2212-2218.
- [73] « Elaboration et caractérisation de guides d'onde dans $LiIO_3$ », J. Teyssier, DEA de l'Université de Savoie, 2001.
- [74] R.J. Araujo, S. Likitvanichkul, Y. Thibault, D.C. Allan, J. of Non-Cryst. Sol. 318 (2003) 262-267
- [75] D.K. Tagantsev, J. of Non-Cryst. Sol. 243 (1999) 185-191
- [76] http://www.nature.com/nmat/journal/v1/n4/fig_tab/nmat774_F1.html
- [77] Revue « verre », vol.15, n°1, février 2009
- [78] Zhang and al Plasmonics (2008) 3:127-150
- [79] Meier and al JAP 98, 011101 (2005)
- [80] Les nanosciences: Nanomatériaux et Nanochimie Collection Belin (2006)
- [81] http://ln-www.insp.upmc.fr/grand_public/communication.htm
- [82] http://www.insp.jussieu.fr/webornano/nanoparticules-or/propriete_nanoparticules_1.html
- [83] K. Segala, R. L. Dutra, E. N. de Oliveira, L. M. Rossi, J. R. Matos, M. M. S. Paula, C. V. Franco, J. Braz. Chem. Soc. vol.17 no.8 São Paulo Nov., Dec. 2006
- [84] B. Palpant, Thèse, Univ. Claude Bernard – Lyon 1 (France), 1998
- [85] D.H. Hissin, Z. physik. Chem., 32, 545 (1900)

- [86] P. W. Wang. J. Vac. Sci. Technol. A, 14, 1996. p 465.
- [87] Ranjana S. Varma and al JNCS 355 (2009) 1246-1251
- [88] J. Qiu and al Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3040
- [89] Springer Handbook of Lasers and Optics, Träger Editor, ISBN : 978-0-387-95579-7
- [90] « Laser et optique non linéaire », Christian Delsart, Ed. Ellipses 2008 ; ISBN 978-2-7298-3856-0
- [91] « Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d'ondes », N. Sanner, thèse, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 2007
- [92] <http://www.quantel.fr/industrial-scientific-lasers/uk/produit-52-brilliant-eazy.html>
- [93] <http://www.quantel.fr/industrial-scientific-lasers/uk/produit-3-brilliant-b.html>
- [94] K. Wojtach, M. Laczka, K. Cholewa-Kowalska, Z. Olejniczak, J. Sokolowska, J. of Non-Cryst. Sol. 353 (2007) 2099-2103
- [95] K. Wojtach, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka, Z. Olejniczak, Opt. Mat. 27 (2005) 1495-1500
- [96] Jacques Livage, Sol. Stat & Mat. Sci. (1997) 2 : 132-138
- [97] http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html
- [98] D. Dupont, D. Steen, Techniques de l'ingénieur, R 6 442
- [99] <http://www.astrosurf.com/luxorion/rapport-gestion-couleur.htm>
- [100] http://fr.wikipedia.org/wiki/CIE_xyY
- [101] <http://www.brukeroptics.com/vertex700.html?&L=0&print=1%B0%3FL%3D0>
- [102] Analyse chimique, 6^{ème}. édition, Dunod Université, ISBN 2 10 048425 7.
- [103] Y.K. Lee, Y. L. Peng, M. Tomozawa, J. of Non-Cryst. Sol. 222 (1997) 125-130
- [104] Sherief, M. Abo-Naf, Fatma H. El Batal, Moenis A. Azooz – 2002
- [105] L.-G. Hwa, S.-L. Hwang, L.-C. Liu, J. of Non-Cryst. Sol., 238 (1998) 193-197
- [106] F. Gervais, A. Blin, D. Massiot and J.P. Coutures CNRS Orléans – M. H. Chopinet and F. Naudin, Saint-Gobain Recherche – 1986
- [107] Andrei M. Efimov, Vera G. Pogareva - 2006
- [108] F. Catan, D. De Sousa Meneses, J.P. Blondeau, L. Allam, J. Non-Cryst. Sol., 354, 2008, 1026-1031.
- [109] Site Web de “Focus” : <<http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>>.
- [110] D. De Sousa Meneses. G. Gruener. M. Malki. P. Echegut. Journal of Non-Cryst. Solids 351 (2005) 124.
- [111] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 5762.
- [112] Physique de l'état solide, Charles Kittel, 5^{ème}. édition, Dunod Université.

- [113] B. Messerschmidt, C. Ruessel, S. Hornschuh, T. Possner, POSSNER ULF [DE], 23/06/2005, Patent US2005137075
- [114] J. Lalande, A. Huignard, J. Sellier, D. Louapre, Saint-Gobain, 18/06/2010, Patent FR 2939787
- [115] Ari Tervonen, J. Appl. Phys., vol.67, Issue6, p.2746-2752, 1990.
- [116] G. Sorbello et al., Optical Materials 17 (2001) 425-435
- [117] A. Y. Zhang, T. Suetsugu, K. Kadono, J. of Non-Cryst. Sol. 353 (2007) 44-50.
- [118] D. Manikandan, S. Mohan, K.G.M. Nair, Mat. Res. Bul. 38 (2003) 1545-1550.
- [119] M.A. Garcia, J. Llopis, M.A. Villegas, S.E. Paje, J. All. Comp. 323-324 (2001) 367-371.
- [120] S.E. Paje, M.A. Garcia, M.A. Villegas, J. Llopis, Opt. Mat. 17 (2001) 459-469.
- [121] A. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert, H. Graener, J. of Lum. 109 (2004) 135-142
- [122] A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, H. Graener, O. Deparis, and P. G. Kazansky, J. Phys. Chem., B 2004, 108, 17699-17702.
- [123] F. Gonella, Rev. Adv. Mater. Sci. (2007) 134-143
- [124] D. Kapila and J.L. Plawsky, Chem. Eng. Sci., Vol. 50, N° 19, pp. 2589-2600, 1995
- [125] C. Gil, M.A. Villegas, Mat. Chem. And Phys. 88 (2004) 185-191
- [126] R. Gans. Ann. Physik 37, 1912. p 881.
- [127] V. N. Romanov, J. of Non- Cryst. Sol., 351 (2005) 2433-2439
- [128] P. Royer, J.L. Bijeon, J.P. Goudonnet, T. Inagaki and E.T. Arakawa, Surf. Science 217 (1989) 384-402.
- [129] Palik, E.D. Handbook of Optical Constants and Solids II. Bibl. sc. QC 176.8 O6 H236 1991
- [130] Ecole thématique, Gdr Or-nano, 9-13 juin 2008, présentation de Jean Lermé : <http://www.or-nano.org>
- [131] B. Prével, B. Palpant, J. Lermé, M. Pellarin , M. Treilleux, L. Saviot, E. Duval, A. Perez and M. Broyer, Nano. Mat., vol. 12, pp. 307-310, 1999
- [132] B. Prével, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J.L. Vialle and M. Broyer, Scripta mater, 44 (2001) 1235-1238
- [133] S. Hussain, R.K. Roy, A.K. Pal, Mat. Chem. And Phys. 99 (2006) 375-381
- [134] J.-P. Blondeau, S. Pellerin, V. Vial, K. Dzierzega, N. Pellerin, C. Andreazza-Vignolle, J. of Crys. Grow. 311 (2008) 172-184
- [135] M. Kaempfe, H. Hofmeister, S. Hopfe, G. Seifert and H. Graener, J. Phys. Chem. B, 2000, 104 (50), 11847-11852.
- [136] M. Kaempfe, T. Rainer, K.-J. Berg, G. Seifer, H. Graener, App. Phys. Let. Vol. 74 N°9 (1999).
- [137] X. Hu, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu, J. Qiu, Sol. State Com. 138 (2006) 43-46.
- [138] A. Stalmashonak, A. Akin Unal, H. Graener, G. Seifert, J. Phys. Chem., C2009, 113, 12028-12032.
- [139] H. Zeng, J. Qiu, S. Yuan, Y. Yang, G. Chen, Ceram. Int. 34 (2008) 605-608.

- [140] J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J.Si, X. Jiang, C. Zhu, K. Hirao, App. Phys. Lett. Vol. 81 – 16 (2002).
- [141] H.-D. Zeng, J.-R. Qiu, X.-W. Jiang, S.-L. Qu, C.-S. Zhu, F.-X. Gan, Chin. Phys. Lett. Vol. 20, N°6 (2003) 932.
- [142] S. E. Paje and al, J. of Non Cryst. Sol, 23, 2003. p 539.
- [143] S. E. Paje and al, Journal of Non Crystalline Solids, (278), 2000. p 128.
- [144] M. Jansen and al, Int. Ed. Engl, 26(1098), 1987.
- [145] M.H. Shaaban and al Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 258 (2007) 352–356
- [146] F. Rehouma and K.E. Aiadi, Int. J. of Com., Issue 4, Vol. 1, 2008
- [147] Geoffrey I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker and J. B. Metson, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 3838-3845

« Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag^+/Na^+ et précipitation de nano agrégats métalliques »

Résumé :

L'objectif est d'étudier par la méthode d'échange ionique à l'argent de verres silicatés la coloration induite et la réalisation de guides d'ondes planaires. Deux méthodes de modélisation de l'échange ionique sont présentées pour évaluer les paramètres de l'échange qui sont le coefficient de diffusion, la forme du profil et la mobilité des ions. Cette technique purement thermique permet la réalisation de guides d'onde à gradient d'indice, l'ajout d'un champ électrique permet d'obtenir un profil à saut d'indice. Différentes compositions de verre sont étudiées dans le but de déterminer la variation d'indice induite par la polarisabilité de l'ion argent plus forte que les ions sodium ou lithium initialement présents dans les verres. A la suite de l'échange ionique, un recuit peut être effectué dans le but de précipiter l'argent en nanoparticules métalliques qui possèdent des propriétés d'absorption intéressantes permettant de colorer les verres : la résonance plasmon de surface (RPS). Le mécanisme de formation de ces nanoparticules dépend de la température et de l'effet redox de l'environnement. L'irradiation effectuée par un laser pulsé nanoseconde des verres échangés permet la précipitation locale des nanoagrégats d'argent à la surface des verres. L'irradiation pulsée en régime femtoseconde permet une interaction dans le volume du verre, soit avec des nanoparticules déjà présentes dans le but de modifier la couleur localement, soit avec des verres échangés dans lequel des défauts sont générés pour ensuite favoriser la formation de nanoparticules par recuit. La modélisation de la résonance plasmon de surface effectuée permet d'évaluer le mécanisme de croissance des nanoparticules dans les verres. Les méthodes de caractérisation utilisées sont la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la spectrophotométrie UV/Visible, la photoluminescence et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Mots clés : verre coloré, échange ionique, guide d'onde, résonance plasmon, nanoparticules métalliques.

« Study of the Mechanisms of Glasses-Colouring Obtained by Ag^+/Na^+ Ionic Exchange and Formation of Metallic Nanoparticles »

Abstract :

The main purpose is to study by the method of silver ionic exchange of silicate glasses the induced coloring and the realization of planar waveguides. Two methods of modelization of Ionic exchange are presented to estimate the exchange parameters which are diffusion coefficient, profile's shape and ions mobility. This purely thermal method allows the realization of graded index waveguide, the addition of an electric field allows to obtain a step index profile. Various glass compositions are studied with the aim of determining the index variation induced by a polarizability of silver ions stronger than those of sodium/lithium ions initially contained in glasses. Following the Ionic exchange, an annealing can be made with the aim of precipitating silver in metallic nanoparticles which possess interesting properties of absorption allowing to color glasses : the Surface Plasmon Resonance (SPR). The nanoparticles formation mechanism depends on temperature and on redox effect of the medium. The irradiation made with a pulsed laser in nanosecond regime of exchanged glasses allows the local formation of silver nanoaggregates onto the glass surface. The pulsed irradiation in femtosecond regime allows an interaction into the glass volume, either with already present nanoparticles with the aim of modifying the color locally, or with exchanged glasses in which the defects are generated to favor then the formation of nanoparticles by annealing. The modelization of Surface Plasmon Resonance allows the evaluation of the nanoparticles growth mechanism in glasses. The used methods of characterization are Scanning Electron microscopy, Transmission Electron Microscopy, UV/Visible Spectroscopy, Photoluminescence and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Keywords : colored glass, ionic exchange, waveguide, plasmon resonance, metallic nanoparticles.